

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

JURGIS PILIPAVIČIUS

**ANGLIES NANOVAMZDELIŲ IR SIDABRO NANOPRIZMIŲ DANGŲ
SINTEZĖ PANAUDOJANT AMORFINĮ SILICIO DIOKSIDĄ BEI JŲ OPTINIŲ
SAVYBIŲ TYRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

Vilnius 2016

Disertacija rengta 2011 – 2015 metais Vilniaus universiteto Chemijos fakultete.

Mokslinė vadovė – prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Chemijos mokslo krypties gynimo taryboje:

Pirmininkas – prof. dr. Jurgis Barkauskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

prof. dr. Ingrida Ancutienė (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Inga Grigoravičiūtė-Purionienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Rimantas Ramanauskas (Fizinių ir technologinių mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Vladimir Sivakov (Leibniz Fotoninių technologijų institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties gynimo tarybos posėdyje 2016 m. liepos mėn. 1 d. 15 val. Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2016 m. gegužės mėn. 29 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

**VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY**

Jurgis Pilipavičius

**AMORPHOUS SILICA-BASED CARBON NANOTUBE AND
SILVER NANOPRISM COATINGS: SYNTHESIS AND
INVESTIGATION OF THEIR OPTICAL PROPERTIES**

Doctoral Dissertation
Physical Sciences, Chemistry (03 P)

Vilnius, 2016

The dissertation was carried out in Vilnius University in the period of 2011-2015

Scientific supervisor - Prof. dr. Aldona Beganskienė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry 03P)

The doctoral dissertation will be defended at Vilnius University Doctoral Dissertation Committee in Chemistry:

Chairman:

Prof. Dr. Jurgis Barkauskas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Members:

Prof. Dr. Ingrida Ancutienė (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03P)

Dr. Inga Grigoravičiūtė-Puronienė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry - 03P).

Prof. Habil. Dr. Rimantas Ramanauskas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03P).

Dr. Vladimir Sivakov (Leibniz Institute of Photonic Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03P)

The official discussion will be held on 3 p.m. 1th July 2016 at the meeting of the Evaluation Board at the Auditorium of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry of Vilnius University.

Address: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania.

The summary of doctoral dissertation was mailed out on the 29 of May 2016.

The doctoral dissertation is available for review at the libraries of Vilnius University and CPST, and on the Internet: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

Įvadas

Gilesnės žinios apie medžiagų struktūros ir savybių valdymą nano lygmenyje atvėrė naujas galimybes, kuriant inovatyvias, aukšto našumo medžiagas. Naujos kartos medžiagų tokių kaip funkcinių polimerų, anglies nanostruktūrų ir plazmoninių metalų nanodalelių taikymas suteikia lankstesnes galimybes kurti įvairias technologijas ir prietaisus pasižyminčius geru gamybos kainos ir našumo santykiu.

Įgyta patirtis naujų, miniatiūrizuotų, fotoninių komponentų gamyboje leido skurti integruotas optines sistemas, tokias kaip aukšto našumo, kompaktiškus lazerinius šviesos šaltinius. Šiuo metu, didžiausią paklausą pramonėje ir moksle turi lazeriai pasižymintys nanosekundžių arba pikosekundžių šviesos impulsų trukme. Ultra trumpi lazerio impulsai gali būti pasiekiami taikant pasyviąją modų sinchronizaciją, kur pagrindinis optinis komponentas yra išotinamas sugėriklis (SA). Aukšto našumo SA turi pasižymėti stipriu netiesiškumu, greita atsako trukme, plačiu darbiniu bangos ilgio intervalu, stabilumu aukštame šviesos intensyvume, nebrangiais gamybos kaštais ir turi būti lengvai integruojamos į optinę sistemą. Šiuo metu plačiai naudojami puslaidininkiniai išotinamo sugėriklio veidrodžiai (SESAM) jau nebetenkina visų aukščiau paminėtų kriterijų. Puslaidininkiniai vienasieniai anglies nanovamzdeliai (SWCNT) pasižymi stipria šviesos absorbcija plačiame bangos ilgių intervale (nuo UV iki artimojo IR), greita atsako trukme, aukštu optiniu netiesiškumu ir jau yra taikomi pasyvioje modų sinchronizacijoje. SWCNT gali būti integruoti į optinę sistemą suformuojant kompozicinę nanovamzdelių ir polimero dangą. Vis dėlto nėra paprasta integruoti SWCNT į polimero matricą – šie nanovamzdeliai formuoja agregatus, susidedančius iš tūkstančių tarpusavyje sukibusių vamzdelių ir yra praktiškai netirpūs jokiame tirpiklyje. Todėl šie trūkumai stipriai sumažina SWCNT praktinio panaudojimo galimybes. Vienas iš būdų padidinti jų tirpumą polinėje ir nepolinėje terpėse yra SWCNT funkcionalizavimas. SWCNT funkcionalizacija gali būti atlikta dviem keliais – chemiškai įskiepįjant funkcines grupes į nanovamzdelių paviršių arba apvelkant nanovamzdelius polimeru ar paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis.

Vis dėlto polimero matrica turi trūkumų – aukštesnėje temperatūroje ar veikiant didelio intensyvumo lazerio spinduliuotei dauguma polimerinių medžiagų linkusios degraduoti. Neorganinė matrica tokia kaip silicio dioksidas dėl savo prigimties pasižymi didesniu terminiu ir fotocheminiu stabilumu. Todėl silicio dioksido matrica gali padidinti

SA našumą didelio intensyvumo lazerinėse sistemose. SWCNT gali būti integruoti į silicio dioksido matricą panaudojant zolių-gelių metodą. Tačiau suderinti SWCNT ir silicio dioksidą, kurie pasižymi visiškai skirtingomis cheminėmis savybėmis nėra paprasta užduotis. Iki šiol literatūros šaltiniuose galima rasti tik keletą nuorodų apie SWCNT integraciją į silicio dioksido matricą, tačiau šių kompozicinių medžiagų cheminės ir optinės savybės nėra išsamiai iširtos.

Pastaraisiais dešimtmečiais daug svarbių atradimų buvo pasiekta tauriųjų metalų nanodalelių tyrimų srityje. Sėkmingas metalų nanostruktūrų sintezė ir vystymas atvėrė naujas galimybes tokioms taikymo sritims kaip molekuliniai jutikliai, optinės medžiagos, integriniai grandynai, komunikacijos ir vėžio gydymas. Metalų nanostruktūrų panaudojimas šiose srityse dažniausiai siejamas su unikalia optine savybe – lokalizuotu paviršiaus plazmonų rezonansu (LSPR). Priklausomai nuo dydžio ir prigimties, metalų nanodalelių LSPR gali pasireikšti nuo artimojo UV iki artimojo IR spektriniame intervale. Anizotropinės sidabro nanodalelės, tokios kaip sidabro nanoprizmės (AgNPR) gali turėti LSPR juostą 600-1200 nm srityje ir sukongcentruoti elektromagnetinį lauką į lokalius taškus smailių galuose. Dėl šių nanodalelių gebėjimo sukongcentruoti elektromagnetinį lauką lokaliai, galima sustiprinti netiesines šviesos ir medžiagos sąveikas, todėl tai kelia nemažą susidomėjimą netiesinėje optikoje. Taip pat šis efektas atveria galimybę taikyti AgNPR paviršiaus sustiprintai Ramano sklaidai (SERS). Šiuo metu nemažai tyrimų yra orientuota į naujų plazmoniniu rezonansu paremtų SERS substratų gavimą. Tyrimų rezultatai parodė SERS substratų panaudojimo perspektyvumą nustatant itin mažą medžiagos kiekį siekiantį net iki vienos molekulės aptikimo. Vis dėlto šis metodas nepasižymi geru atsikartojamumu, kas stipriai apriboja šio metodo taikymą kiekybinėje medžiagų analizėje. Dažniausiai šie SERS substratai gaminami litografiniais arba cheminiais metodais. Metalų nanostruktūros gautos litografiniais metodais pasižymi geresniu SERS signalo atsikartojamumu, o paruoštos cheminiais metodais – didesniu signalo stiprinimu ir gerokai mažesne gamybos kaina.

Kieti paviršiai turintys tvarkingai išsidėsčiusių sidabro nanodalelių sluoksnį galėtų pasižymėti dideliu SERS signalo stiprinimu ir tuo pačiu geru stiprinimo atsikartojamumu. Vienas iš būdų pagaminti tokio tipo sluoksnius yra metalų nanodalelių savitvarka ant amino grupėmis funkcionalizuoto paviršiaus. Tokie paviršiai gali būti gaunami silanizacijos metodu naudojant amino ar tiolio grupes turinčius alkoksisilanus. Naudojant

šį metodą galima gerokai pigiau ir greičiau pagaminti didelio ploto SERS substratus. Vis dėlto iki šiol galima rasti tik keletą trumpų studijų, kuriuose minima AgNPR savitvarka ant amino grupėmis funkcionalizuoto paviršiaus, tačiau pats AgNPR savitvarkos procesas nebuvo tyrinėtas. Taigi šis metodas nėra pakankamai išstudijuotas ir reikalauja išsamiau ištirti šių dalelių elgseną ant funkcionalizuoto paviršiaus.

Mokslinis naujumas ir aktualumas:

1. Parodyta, kad silicio dioksido matrica padidina SWCNT terminį stabilumą, todėl šio tipo kompozicinės medžiagos tinka naudoti didelės galios lazerinėse sistemose.
2. Pasiūlytas efektyvus būdas gauti amino grupėmis funkcionalizuotus paviršius formuojant hibridines SiO₂-APTES dangas, kuris leidžia kontroliuoti amino grupių kiekį dangoje.
3. Disertacijoje prima kartą pateiktas išsamus AgNPR dalelių savitvarkos proceso tyrimai ant amino grupėmis funkcionalizuoto paviršiaus.
4. Parodyta, kad panaudojant hibridines SiO₂-APTES dangas galima kontroliuoti AgNPR savitvarkos procesą.

Minėtieji aspektai pabrėžia šios disertacijos aktualumą ir naujumą. Todėl buvo pasirinkti tokie šio disertacinio **darbo tikslai**:

- paruošti SWCNT-SiO₂ kompozicines dangas zolių-gelių metodu ir ištirti šių medžiagų optines savybes.
- ištirti netiesines optines AgNPR savybes, surasti savitvarkių AgNPR sluoksnių optimalius sintezės parametrus ir ištirti jų efektyvumą SERS.

Disertacinio darbo uždaviniai:

- Ištirti SWCNT tirpumą alkoholinėje terpėje naudojant skirtingas paviršiaus aktyviausias medžiagas ir įvertinti skirtingo tipo SWCNT įsotinamąją sugertį
- Paruošti SWCNT-SiO₂ kompozicines dangas zolių-gelių metodu, ištirti jų morfologiją, optines savybes ir terminį stabilumą.
- Optimizuoti AgNPR sintezės sąlygas ir ištirti jų netiesines optines savybes.
- Ištirti AgNPR savitvarką ant skirtingas funkcines grupes turinčio paviršiaus gauto skirtingose silanizavimo sąlygose.

- Paruošti hibridines SiO₂–APTES dangas zolių gelių metodu, ištirti funkcinių grupių kiekio, dalelių dydžio įtaką AgNPR savitvarkai ir įvertinti gautų AgNPR sluoksnių efektyvumą SERS.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Puslaidininkiniai SWCNT pasižymi mažesne įsotinimo galia ir mažesniais neįsotinamais nuostoliais lyginant su mišraus tipo SWCNT.
2. SWCNT–SiO₂ kompozicinės dangos pasižymi didesniu terminiu stabilumu lyginant su SWCNT–P4VP dangomis
3. AgNPR pasižymi trečios eilės optiniais netiesiškumais tokiais kaip teigiama netiesinė sugertis ir įsotinama sugertis, kurių dominavimą lemia dalelių dydis.
4. Tvarkingiausiai ir tankiausiai išsidėsčiusių AgNPR sluoksniai gauti ant APTEs silanizuotų paviršių.
5. Paruoštos hibridinės SiO₂–APTEs dangos suteikia galimybę keisti amino grupių kiekį paviršiuje, todėl galima tiksliau kontroliuoti AgNPR savitvarkos procesą.

Disertacijos sandara.

Disertacija parašyta anglų kalba, kurią sudaro 12 skyrių. Pirmame skyriuje (įžanga) pateiktas darbo aktualumas bei naujumas ir suformuluoti pagrindiniai darbo tikslai. Antrame ir trečiame skyriuose pateikiama literatūros apžvalga. Ketvirtame skyriuje pateikta eksperimento metodika. Penktame – devintame skyriuose aprašomi tyrimo metu gauti rezultatai. Dešimtajame skyriuje yra suformuluotos pagrindinės darbo išvados. Vienuoliktame skyriuje nurodytas autoriaus publikacijų sąrašas. Dvyliktame skyriuje pateiktas naudotos literatūros sąrašas

Antrajame skyriuje aprašomos anglies nanovamzdelių elektroninės, mechaninės, optinės ir cheminės savybės. Pateikiami pagrindiniai nanovamzdelių funkcionalizavimo principai ir metodai. Apžvelgiamos nanovamzdelių netiesinės optinės savybės.

Trečiajame skyriuje aprašomas paviršiaus plazmonų rezonanso fenomenas ir jo tipai, pagrindinės šią savybę turinčios medžiagos. Pateikiami ir palyginami pagrindiniai sidabro nanoprizmių sintezės ir manipuliavimo jomis metodai. Taip pat aprašomas SERS metodas ir SERS substratų gavimo panaudojant sidabro nanodaleles metodai.

Ketvirtame skyriuje pateikiamas naudotų medžiagų sąrašas, sintezių metodikos ir aprašytos atliktų matavimų sąlygos ir parametrai.

Penktame skyriuje tyrinėtas SWCNT tirpumas panaudojant PVP, P4VP, Triton X-100 ir Triton X-305 paviršiaus aktyviausias medžiagas. Tyrinėtas pagamintų SWCNT dispersijų stabilumas laike. Pateikta skirtingo tipo – mišraus laidumo ir puslaidininkinių SWCNT netiesinės sugerties tyrimų rezultatai. Taip pat skyriuje aprašytas SWCNT–SiO₂ dangų formavimo procesas, palygintas šių kompozicinių medžiagų terminis stabilumas naudojant Ramano spektroskopiją. Įvertinta SWCNT–SiO₂ dangų morfologija AFM ir optinės mikroskopijos metodais.

Šeštame skyriuje aptartas AgNPR sintezės optimizavimas keičiant Ag kristalikių išlaikymo laiką. Pateikta susintetintų skirtingo dydžio AgNPR netiesinių optinių savybių tyrimai.

Septintame skyriuje tyrinėta AgNPR savitvarka ant skirtingomis funkcinėmis grupėmis silanizuoto silicio oksido paviršiaus. Suformuotų dangos tirtos kontaktinio kampo, AFM ir SEM metodais.

Aštuntame skyriuje tyrinėta AgNPR savitvarka ant skirtingose sąlygose APTES silianizuoto silicio oksido paviršiaus. Suformuotos dangos tirtos kontaktinio kampo, FTIR ir SEM metodais.

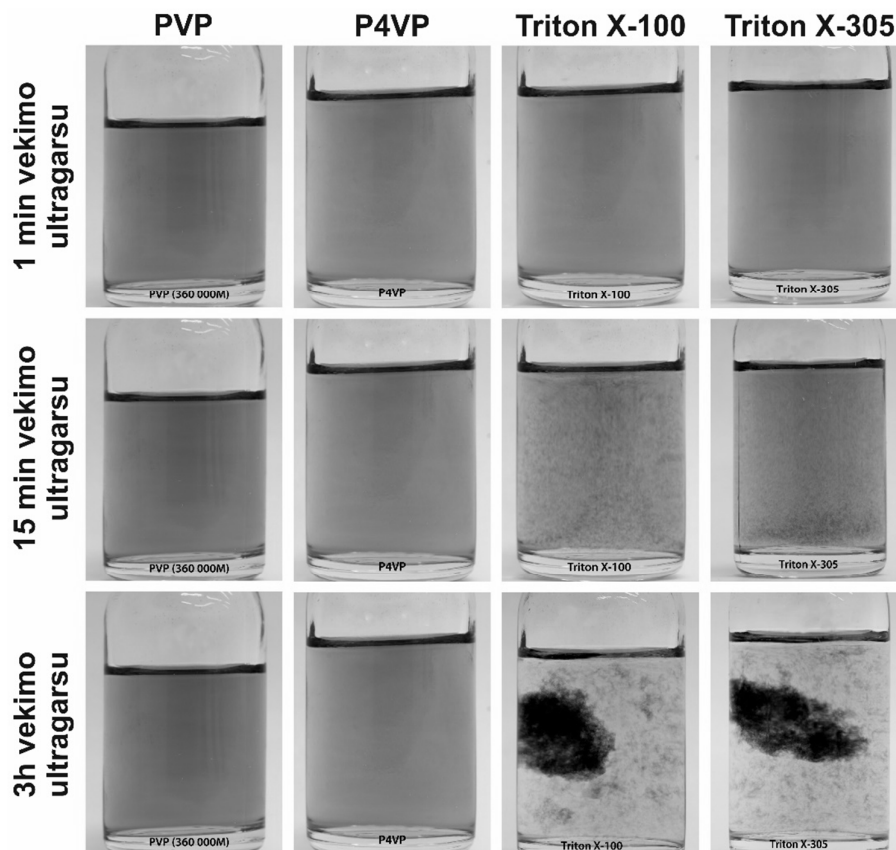
Devintame skyriuje tyrinėta AgNPR savitvarka ant hibridinių SiO₂–APTES dangų, turinčių skirtingą amino grupių kiekį. Šių grupių kiekis buvo keičiamas, keičiant TEOS ir APTES molinį santykį. Suformuotos dangos tirtos SEM, FTIR, UV–Vis, Ramano sklaidos metodais.

5 skyrius. Anglies nanovamzdelių kompozicinių dangų sintezė ir netiesinių optinių savybių tyrimas.

SWCNT dispergavimas etanolyje ir stabilumo tyrimas

Pirmiausia buvo ištirtas SWCNT tirpumas etanolyje panaudojant paviršiaus aktyviausias medžiagas: poli-4-vinilpiridiną (P4VP), polivinilpirolidoną (PVP), Triton X-100 ir Triton X-305. Šiam tyrimui pagaminta po 10 ml visų naudotų paviršiaus aktyviųjų medžiagų 1% etanolyje tirpalai ir į kiekvieną iš jų pridėta po 0,1 ml vandeninio SWCNT tirpalo (SWCNT galutinė koncentracija lygi 0,0025 mg/mL). Vėliau mėginiai veikti

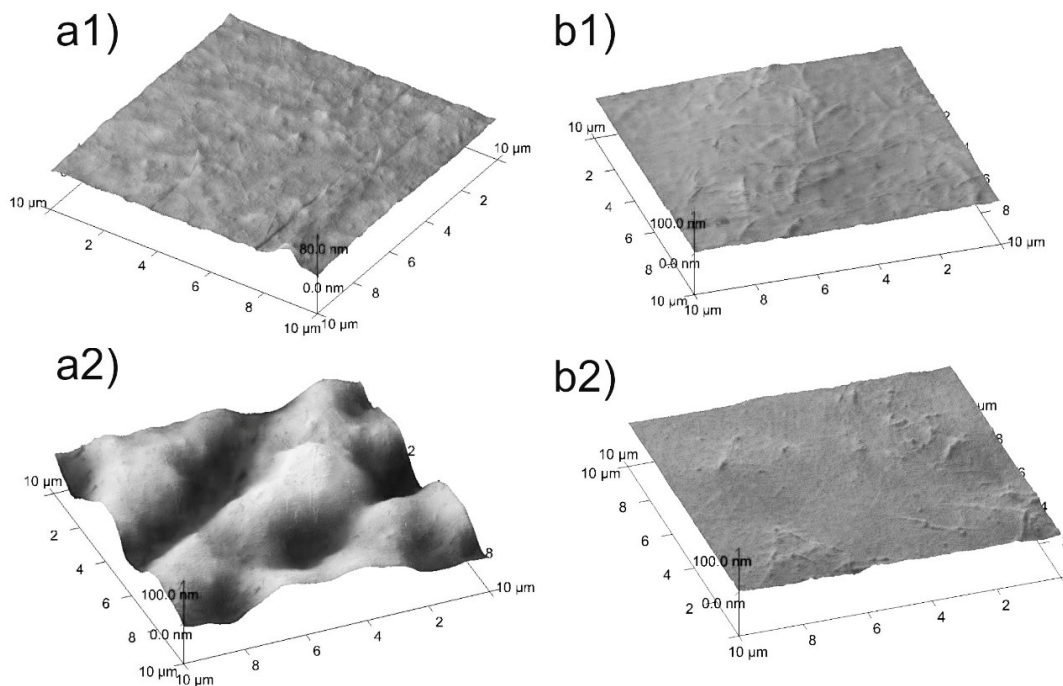
ultragarsu 15 min. Visi mėginiai buvo fotografuoti iškart po veikimo ultragarsu, po 15 minučių ir 3 valandų.



1 pav. Praskiestų SWCNT dispersijų su skirtingomis paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis kitimo laike nuotraukos

Gautose nuotraukose matyti, kad PVP ir P4VP geriausiai stabilizuoja tirpalus, jie išlieka stabilūs po 3 valandų. Be to, nepastebima išsėdimo požymių ir po 6 savaičių. Tirpalai su Triton (X-100 ir X-305) tampa nestabilūs jau po 15 minučių, pastebima SWCNT agregacija (1 pav.). SWCNT dispersijų su P4VP ir PVP stabilumas gali būti nulemtas donorinės–akceptorinės sąveikos tarp azoto atomo ir SWCNT paviršiaus.

SWCNT dispersijos buvo tirtos esant ir didesnėms SWCNT koncentracijoms. Šiam tikslui, buvo naudoti liofilizuoti SWCNT (0,25 mg) į juos pridendant 1 mL 1% polimero tirpalo etanolyje ir veikiant ultragarsu 60 minučių. Dėl didelės SWCNT koncentracijos dispersijų stabilumo nebuvo įmanoma stebėti vizualiai, todėl pirmiausia dispersijų stabilumas buvo stebėtas pasitelkiant AFM. Šiam tikslui paruoštus SWCNT dispersijos ir suformuotos dangos išsukimo metodu. Dangos buvo suformuotos iškart po dispersijos paruošimo ir išlaikant ją 3 dienas kambario temperatūroje.

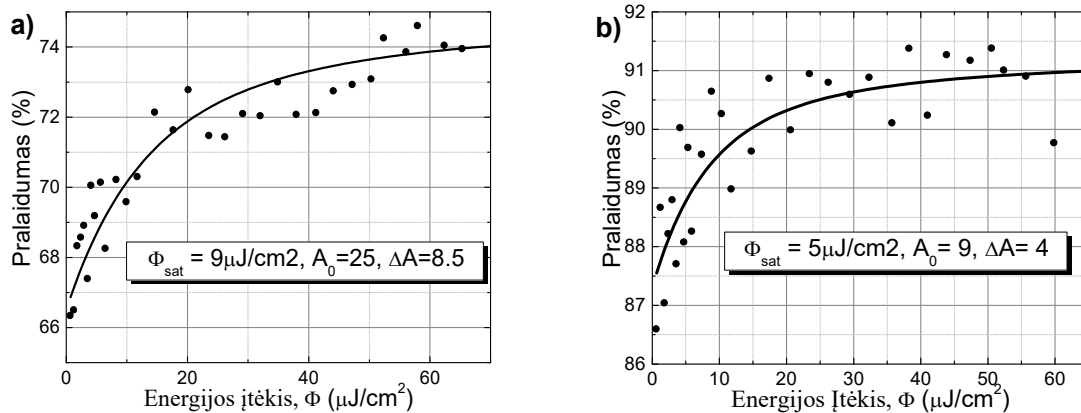


2 pav. Paruoštų SWCNT dangų AFM nuotraukos naudojant skirtingus polimerus ir skirtingą laiką dispersijas išlaikytas: a1) SWCNT–PVP 1 min po veikimo ultragarsu ir a2) 3 dienas po veikimo ultragarsu, b1) SWCNT–P4VP 1 min po veikimo ultragarsu ir b2) 3 dienas po veikimo ultragarsu

Pateiktuose AFM vaizduose matyti, kad SWCNT–PVP ir SWCNT–P4VP dangos paruoštos iškart po veikimo ultragarsu yra tolygios, taip pat pastebimas chaotiškai išsidėsčiusių SWCNT tinklas. SWCNT–PVP dangos paruoštos išlaikant dispersiją 3 dienas AFM vaizde pastebimi kelių mikrometrų dydžio agregatai. Tačiau SWCNT–P4VP dangos paruoštos po 3 dienų išlaikymo formuoja tolygią plėvelę. Papildomai buvo atlikti dispersijų kontaktinio kampo kitimo laike matavimai, kurie taip pat parodė geresnę SWCNT–P4VP dispersijos stabilumą.

Skirtingo tipo SWCNT įsotintos sugerties matavimai.

Polimero matrica buvo pasirinktas P4VP pagamintos SWCNT dispersijos naudojant dviejų rūšių SWCNT – mišraus (puslaidininkinio ir metališko) ir puslaidininkinio laidumo. Kadangi šių SWCNT tirpumo savybės skiriasi (mišraus laidumo SWCNT tirpumas siekia iki 0,25 mg/ml, o puslaidininkinio – 0,01 mg/ml), todėl pagamintuose tirpaluose jų koncentracija irgi skirtinga. Dangos suformuotos išsukimo metodu ant BK7 stiklo formuojant dangą iki 8 sluoksnių.



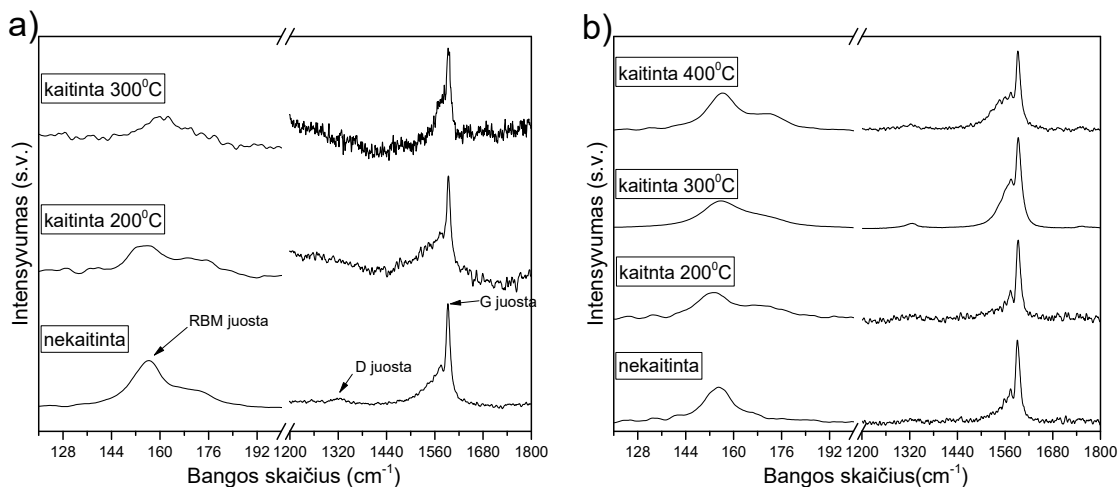
3 pav. Skirtingo SWCNT tipo netiesinės sugerties matavimai: a) mišraus laidumo SWCNT ir b) puslaidininkiniai SWCNT

Iš gautų kreivių matyti, kad abu pavyzdžiai išotunami nevienodai. Visų pirma skiriasi pilno išotinimo-soties (Φ_{sat}) energijos, kuri nurodo ties kokių suteiktu energijos tankiu medžiaga pilnai išotinama ir tam tikram laikui praskaidrėja. Pirmo mėginio, su mišraus laidumo SWCNT soties energija yra šiek tiek didesnė ($9 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) negu mėginio su puslaidininkiais SWCNT ($5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$). Šias vertes labiausiai įtakoja anglies nanovamzdelių elektroninė sandara, kurią lemia nanovamzdelių struktūriniai ypatumai (diametras, defektų skaičius orientacija ir t.t.). Vertė A_0 nurodo neįsotintos šviesos reikšmės (procentais). Taigi šią reikšmę galima suprasti kaip tam tikrus nuostolius, įtakotus šviesos išsklaidymo, esančių priemaišų, pačios matricos absorbcijos ir žinoma SWCNT praskaidrėjimo efektyvumo ir jų kiekio. Pastebimi ganėtinai dideli nuostoliai su mišraus laidumo SWCNT (25 %) ir kur kas mažesni su puslaidininkiais SWCNT (9%). Tai pat būtina įvertinti ir sugertos praskaidrėjusios šviesos kiekį (ΔA), kuris nurodo sugertos ir praleistos šviesos dalį dėl SWCNT praskaidrėjimo. Gana aiškiai matyti, kad mišraus laidumo SWCNT vertės yra dvigubai (8,5 %) didesnės už puslaidininkinių (4%), tačiau šias reikšmes stipriai įtakoja SWCNT kiekis kompozite, kur puslaidininkinių SWCNT kompozitų atveju koncentracija yra daug kartų mažesnė.

SWCNT–SiO₂ kompozicinių dangų sintezė ir tyrimas

Pirmiausia buvo bandoma iširti anglies nanovamzdelių atsparumą terminiam veikimui polimero ir silicio dioksido matricoje. Tam buvo atskirai pagaminti puslaidininkio SWCNT tirpalas su P4VP ir silicio dioksido zolis su disperguotais SWCNT. Polimero tirpalas gamintas kaip ir ankstesniame tyrime. Koloidinis SiO₂ zolis buvo paruoštas, naudojant TMOS, NH₃ ir Etanolį, kurie sumaišyti moliniais santykiais

atitinkamai 1:0,2:38. Kad pilnai įvyktų hidrolizė zolis buvo išlaikytas 1 val. Vėliau pridėta P4VP iki 1 mg/ml ir puslaidininkių SWCNT iki 0,01 mg/ml koncentracijos ir veikta ultragarsu, kol SWCNT pilnai disperguojami. Iš taip paruoštų tirpalų naudojant išcentrinio sukimo metodą suformuotos vienasluoksnės dangos, kurios kaitintos skirtingoje temperatūroje (200-400°C). Gautos dangos tirtos Ramano sklaidos spektroskopija.



4 pav. SWCNT dangų kaitintų skirtingoje temperatūroje Ramano sklaidos spektrai: a) SWCNT–P4VP ir b) SWCNT–SiO₂.

Gautose Ramano sklaidos spektruose (4a pav.) galima pastebėti, kad iškaitinus SWCNT–P4VP dangas 200 °C temperatūroje RBM juostos intensyvumas stipriai mažėja, o iškaitinus 300 °C juostos intensyvumas tampa lygus triukšmo lygiui. D smailė (ties 1300 cm⁻¹) nekaitintame mėginyje yra mažo intensyvumo, o keliant temperatūrą, jos intensyvumas kinta silpnai. G smailės profilis mėginių iškaitintų skirtingose temperatūrose skiriasi – keliant temperatūrą, smailė išplinta ir intensyvumas mažėja. SWCNT–P4VP mėginiams kaitintiems 400 °C temperatūroje, dėl pilnos dangos degradacijos užregistruoti spektro nepavyko.

SWCNT–SiO₂ dangų, iškaitintų skirtingose temperatūrose spektruose (4b pav.) RBM smailių profilis ir intensyvumas kinta nežymiai, o D smailės intensyvumas yra mažas ir keliant temperatūrą kinta mažai. G smailės pokyčiai pastebimi tik mėginių kaitintų 300 °C temperatūroje ir aukštesnėje atveju. Lyginant nekaitinto ir kaitinto iki 200 °C mėginių G smailes, nepastebima žymių pokyčių, o mėginiuose, kurie iškaitinti 300 ir 400 °C temperatūroje matomas G smailės išplitimas, tačiau žymiai mažiau negu SWCNT–P4VP atveju.

Taigi šio tyrimo duomenys parodo, kad SWCNT–P4VP kompozitai nėra stabilūs termiškai, ir jau 200 °C temperatūroje pradeda degraduoti. Tačiau SWCNT–SiO₂ dangų Ramano sklaidos spektrai parodė, kad esanti matrica stabdo SWCNT termocheminę destrukciją – išlaikoma vamzdelių cilindrinė forma net 400 °C temperatūroje. Be to mažiau kinta ir sp² hibridizacijos anglies atomų struktūra. Todėl anglies nanovamzdeliai, įterpti į silicio dioksido matricą, gali būti naudojami sistemose, kurių darbinė temperatūra yra aukštesnė negu kambario ar intensyvesnė šviesos ekspozicija.

Siekiant padidinti kompozicinės dangos sugertį buvo bandyta formuoti daugiasluoksnes SWCNT–SiO₂ dangas. Dangų formavimo parametrai pateikti 1 lentelėje.

Suformuotų dangų sintezės parametrai

Lentelė 1

Numeris	Tirpalas	Dengimo sąlygos	Sluoksnių skaičius	Dangos storis (vid.), nm
JPCM50	3% SiO ₂ zolis su 0,01 mg/ml SWCNT (puslaid.), 1% P4VP Etanolyje	Pagrindas – BK7 stiklas Tirpalo tūris sluoksniui – 100 μl	1	132 ±15
JPCM51			2	366 ±23
JPCM52			3	533 ±31
JPCM53	3% SiO ₂ zolis su 0,25 mg/ml SWCNT (mišr. laid.), 1% P4VP Etanolyje	Išsukimo greitis – 1000 aps/min Dengimo laikas – 30 s	1	130- ±16
JPCM54			2	285- ±19
JPCM55			3	485- ±29
JPCM56			5	611 ±41

Dangos, kuriose yra puslaidininkiniai SWCNT, suformavus trečią sluoksnį paviršius pastebimi paviršiaus defektai. Suformuoti storesnių dangų nepavyko – ketvirtame sluoksnyje susidarė daug vizualiai matomų defektų. Dangų su mišriais SWCNT pavyko suformuoti iki 5 sluoksnių, tačiau tokio storio dangoje matomi žymūs defektai.

Šiems mėginams buvo bandyta pamatuoti optinį netiesiškumą, tačiau dėl per mažos absorbcijos jo pamatuoti nepavyko. Formuojant dangas išcentrinio sukimo metodu gautos tvarkingos ir homogeniškos dangos tik iki 350 nm, didinant dangos storį, defektų skaičius žymiai padidėjo. Suformotas kompozitas yra gana plonas, o SWCNT koncentracija yra maža, todėl yra sugerama per mažai šviesos, kad būtų įmanoma pastebėti netiesines SWCNT savybes. Iš gautų rezultatų galima daryti išvadą, kad dangų formavimas išcentrinio sukimo metodu tinkamas formuoti tik plonasluoksnius SiO₂ ir SWCNT kompozitus, kurie galimai puikiai tiktų skaidriems, bet elektrai laidiesiems stiklams gaminti, o įsotiniams sugėrikliams reikalinga gerokai didesnė šviesos absorbcija. Tyrimo metu nustatyta, kad silicio dioksido matrica apsaugo vamzdelius nuo termodestrukcijos, dėl to

galima manyti, kad SWCNT ir silicio dioksido kompozitai galėtų tikti lazerinėse sistemose ir apsaugoti vamzdelius nuo didelio intensyvumo šviesos sukeltų destruktijos procesų.

6 skyrius. AgNPR sintezė kristaliklių auginimo metodu ir netiesinių optinių savybių tyrimas

Šiame skyriuje aptarta ir optimizuota AgNPR dalelių sintezė kristaliklių auginimo metodu. Šis metodas susideda iš 2 etapų – Ag kristaliklių sintezės ir AgNPR auginimo. Pirmiausia yra susintetinami Ag kristalikliai, naudojant PSSS, Na citratą, AgNO₃ ir NaBH₄. Antroje stadijoje Ag kristalikliai yra auginami iki AgNPR panaudojant sidabro nitrato ir askorbo rūgšties tirpalus. AgNPR dalelių dydis reguliuojamas keičiant Ag kristaliklių kiekį AgNPR auginimo stadijoje. Tyrimo metu nustatyta, kad didžiausią įtaką dalelių dydžio ir formos atsikartojamumui turi kristaliklių tirpalo išlaikymo laikas. Verta paminėti, kad dėl Ag kristaliklių sintezėje naudojamo NaBH₄ pertekliaus, nesureagavusi dalis gali konkuruoti su askorbo rūgšties redukcija, kuri naudojama AgNPR auginimo stadijoje. Todėl AgNPR auginimas negali būti atliekamas iškart po Ag kristaliklių paruošimo. Siekiant surasti optimalų Ag kristaliklių išlaikymo laiką, buvo susintetinti 3 skirtingų dydžių AgNPR tirpalai, naudojant Ag kristaliklių tirpalą išlaikytą 1, 3, 6, 24, 48, ir 168 valandas. Buvo pastebėta, kad išlaikant kristaliklių tirpalą ilgiau nei 3 valandos, gaunami didesni AgNPR dalelių dydžio ir formos nuokrypiai.

AgNPR dalelių netiesinėms optinėms savybėms tirti buvo susintetintos 7 skirtingo dydžio AgNPR koloidiniai tirpalai. Dalelių dydžio, pagrindinės LSPR juostos spektrinės padėties jos pusplotio ir naudoto Ag kristaliklių kiekio vertės pateiktos 2 lentelėje.

Susintintų AgNPR tirpalų charakteristikos

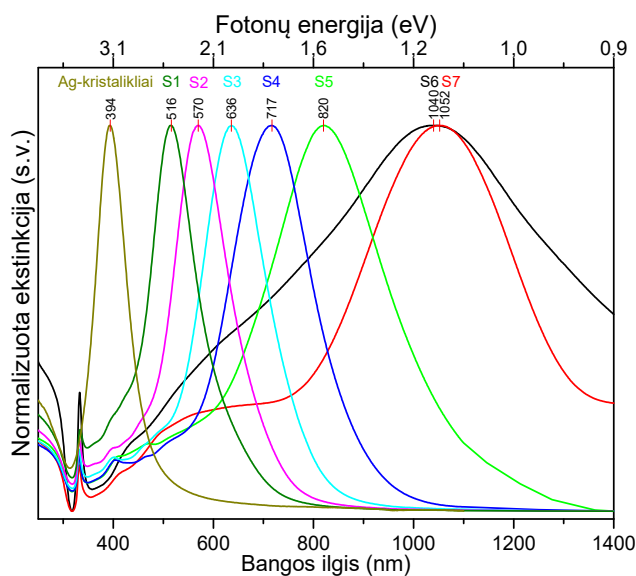
2 lentelė

Mėginio pavadinimas	Panaudotas Ag kristaliklių kiekis (μl)	Vidutinis dalelių dydis (atstumas nuo smailės iki kraštinės), (nm)	LSPR dipolio juostos padėtis, nm	LSPR juostos pusplotis (s.v.)
Ag kristalikliai	-	6-8*	394	29
S1	4480	~20*	516	83
S2	2240	30 ±7	570	101
S3	1120	38 ±9	636	117
S4	560	49 ±13	717	149
S5	280	90 ±23	820	204
S6	140	149 ±37	1052	-
S7	70	280 ±64	1040	-

*Literatūros duomenys.

Vidutinės dalelių dimensijos buvo paskaičiuotos iš SEM nuotraukų matuojant ne mažiau kaip 150 dalelių. Susintintų AgNPR dalelių dydis įvertintas matuojant atstumą

nuo prizmės smailės iki kraštinės, kuris kinta nuo 20 iki 280 nm. Pateiktoje lentelėje matyti, kad didinant Ag kristalikių kiekį AgNPR dalelių dydis mažėja. LSPR dipolio juostos padėtis kinta nuo 1040 nm iki 516 nm. Būtina paminėti, kad dėl Ag kristalikių ir S1 mėginio itin mažo dalelių dydžio, šių reikšmių nepavyko nustatyti SEM metodu. Todėl dalelių dimensių vertės įvertintos naudojantis literatūros šaltiniais atsižvelgiant į LSPR dipolio padėtį.

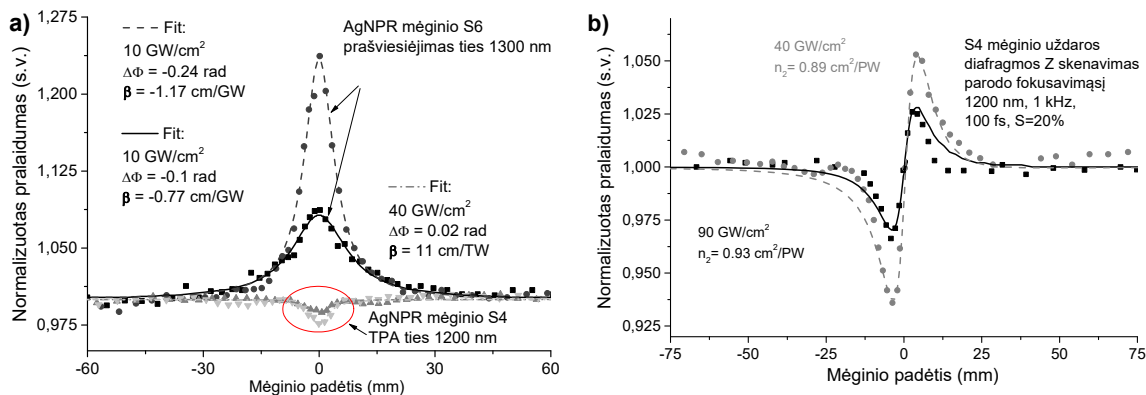


5 pav. Paruoštų AgNPR tirpalų ekstinkcijos spektrai.

AgNPR dalelių spektruose matyti (5 pav.), kad LSPR dipolio juostos plotis didėja didėjant dalelių dydžiui. Šios juostos plotis priklauso ne vien nuo dalelių dydžio, bet ir nuo jų formos, polidispersiškumo laipsnio. Pateiktuose spektruose taip pat galima pastebėti ir kitų, mažesnio intensyvumo absorbcijos juostų trumpesnių bangos ilgių intervale (nuo 423 iki 509 nm), kurios atitinka lygiagretaus kvadrupolio rezonanso režimą. Šio rezonanso padėtis taip pat kinta nuo dalelių dimensių, tačiau yra gerokai mažiau jautri nei dipolio LSPR. Kita absorbcijos juosta ties 334 nm, atitinka statmeną kvadrupolio rezonansą, kuris praktiškai nekinta nuo AgNPR dalelių dydžio. Absorbcija žemiau 320 nm atitinka elektroninius perėjimus sidabro gardelėje.

Dalelių netiesinės optinės savybės buvo matuotos tirpale, patalpinant paruoštą AgNPR tirpalą į 1 mm gylio kvarcinę kiuvetę. Matavimas atliktas Z-skenavimo metodu keliuose bangos ilguose, NIR srityje. Visi matavimai atlikti naudojant femtosekundinį optinį parametrinį generatorių/stiprintuvą (OPG/OPA Light Conversion Ltd., modelis TOPAS), kuris generuoja ~100 fs pulsą nuo 300 – 2400 nm bangos ilgių ruože. Ti:safyro

femtosekundinis lazeris („Vitora“ osciliatorius ir „Libra“ regeneracinis stiprintuvas, „Coherent“) kaip žadinimo šaltinis. Mėginių netiesinė absorbcija buvo matuota atviros diafragmos Z skenavimo metodu, o netiesinė refrakcija – uždaros diafragmos Z skenavimo metodu.



6 pav. a) Eksperimentiniai normalizuoti (taškai) ir interpoluoti (kreivės) atviros diafragmos Z skenavimo duomenys. S4 ir S6 mėginiai ties skirtingu šviesos pluošto intensyvumu parodo neigiamą ir teigiamą netiesinę absorbciją. b) S4 mėginio eksperimentiniai normalizuoti (taškai) ir interpoluoti (kreivės) uždaros diafragmos Z skenavimo duomenys, kurie parodo teigiamą netiesinę absorbciją (dvifotonę absorbciją, TPA) ir teigiamą netiesinę refrakciją.

Atviros diafragmos (OA) S6 mėginio pralaidumo kreivėje (6a pav.), esant didžiausiam energijos įtekiui ties fokusu matoma simetriška smailė, kuri nulemia neigiamą netiesinės absorbcijos koeficientą β , sietiną su išotinamąja absorbcija (SA). Be to, AgNPR dalelių netiesinės absorbcijos koeficientas ties 1200 nm sumažėjo dvigubai kai sužadanimas pakeistas ties 1300 nm. Dėl stiprios vandens absorbcijos ties 1450 nm nebuvo įmanoma įvertinti netiesinės šviesos absorbcijos 1400 – 1600 nm intervale. S4 mėginio atveju pastebimas kitas reiškinys – ties fokusu pralaidumo kreivėje pastebima simetriška pralaidumo sumažėjimo smailė (pozityvi netiesinė absorbcija), kuri sietina su dvifotone absorbcija (TPA). Taip pat būtina paminėti, kad absorbcijos koeficientas nesikeičia didinant sužadavimo intensyvumą. Tai parodo, kad šiuo atveju TPA reiškinys yra dominuojantis. 6b paveiksle pateiktos S4 mėginio uždaros diafragmos Z skenavimo eksperimentinės pralaidumo kreivės. Šios kreivės asimetrinis profilis nurodo teigiamą netiesinę refrakciją, kuri taip pat vadinama fokusavimusi (self-focusing). Dažniausiai fokusavimasis siejamas su elektroniniais arba terminiais efektais. Vis dėlto AgNPR terminiai efektai tirpale yra gana lėti (apie 30 ns) lyginant su šviesos pluošto pulso dažniu (100 fs), todėl šiuo atveju fokusavimasis sietinas išskirtinai tik su elektroniniais efektais.

Taigi netiesinės šviesos absorbcijos eksperimentai parodė, kad mažesnio dydžio AgNPR, kurių LSPR juostos padėtis yra toliau nuo sužadavimo bangos ilgio, pasižymi pozityvia netiesine absorbcija (sietina su TPA) ir netiesine refrakcija (fukusavimusi). Didesnių AgNPR, kurių LSPR padėtis yra arčiau sužadavimo bangos ilgio pasižymi neigiama netiesine absorbcija ir veikia kaip netiesiniai sugėrikliai.

7 skyrius. AgNPR savitvarka ant skirtingai funkcionalizuoto silicio dioksido paviršiaus.

Koloidinio silicio dioksido sintezė, dangų formavimas ir paviršiaus silanizavimas.

Siekiant padidinti silanizavimo efektyvumą, stiklo pagrindai buvo padengti amorfinio silicio dioksido danga. Šiam tikslui buvo pagamintas 3% koloidinio silicio dioksido zolis sumaišant TEOS, NH₃, H₂O, EtOH moliniais santykiais atitinkamai 1:0,2:2,37:38. Paruoštas zolis išlaikytas 7 dienas ir prieš dengimą filtruotas per 0,2 μm filtrą. Dinaminės šviesos sklaidos (DLS) metodu nustatytas SiO₂ dalelių dydis – 30 ± 11 nm. Dengimas atliktas įmerkimo metodu, naudojant 40 mm/min greitį. Suformuotos dangos toliau naudotos silanizavimui.

Dangų silanizavimas atliktas terminiu metodu, naudojant tris skirtingus alkoksilanus – APTES, AEAPTMS ir MPDMS taip atitinkamai į paviršių įvedant amino, etilendiamino ir tiolio funkcines grupes. Šiam tikslui buvo pagamintas 3% alkosksisilano tirpalas bevandeniam toluene, į kurį patalpintas padengtas stiklo pagrindas ir virinamas 12 val. su grįžtamu šaldytuvu argono atmosferoje. Po silanizavimo procedūros dangos buvo nuplautos toluenu, acetonu ir paliktos išdžiūti 30 min. Siekiant įsitikinti, kad dangų silanizacija buvo sėkminga paruoštoms dangoms išmatuoti vandens kontaktiniai kampai ir paskaičiuota paviršiaus laisvoji energija (SFE) naudojant *Wu* metodą (naudoti 4 tirpikliai – vanduo, etilenglikolis, glicerolis ir dijodometanas).

Pamatuoto kontaktinio kampo ir paviršiaus laisvosios energijos vertės

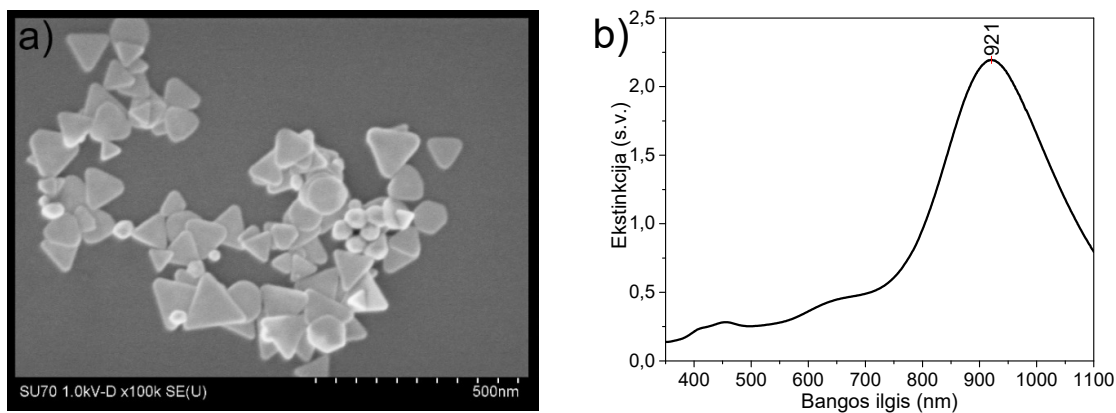
3 lentelė.

Silanas	Kontaktinis kampas (H ₂ O),	Dispersinė SFE, mN/m	Polinė SFE, mN/m	Suminė SFE, mN/m
-	40 ± 2	36,80	24,27	61,07 ± 4,45
APTES	70 ± 3	31,16	9,82	40,98 ± 5,09
AEAPTMS	67 ± 3	25,94	13,55	39,48 ± 4,60
MPTMS	55 ± 2	37,55	14,94	52,49 ± 5,31

Iš 3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad visos silanizuotos dangos turi aukštesnes kontaktinio kampo ir mažesnes laisvosios paviršiaus energijos vertes lyginant su nesilanizuota danga. Lyginant silanizuotas dangas tarpusavyje taip pat pastebima kad aukščiausias kontaktinio kampo vertes turi APTES ir AEAPTMS silanizuotos dangos, o MPTMS dangos kontaktinio kampo vertės yra mažesnės už amino grupėmis silanizuotus paviršius, tačiau aukštesnės lyginant su nesilanizuotomis dangomis. Papildomai užrašyti silanizuotų dangų UV-Vis spektrai parodė žymų pralaidumo sumažėjimą lyginant su nesilanizuotomis dangomis. Taigi gauti rezultatai parodo, kad dangos buvo sėkmingai silanizuotos.

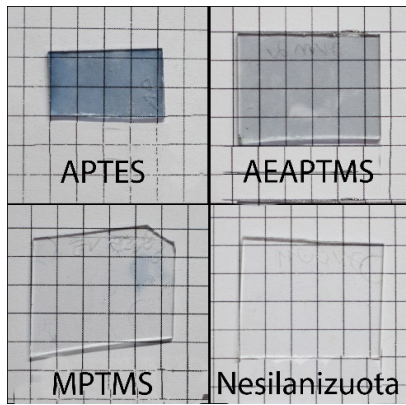
AgNPR sintezė ir jų savitvarka ant silanizuotų paviršių

AgNPR susintetintos kristalikių auginimo metodu aprašytu 6 skyriuje. Panaudojant 560 μL Ag kristalikių tirpalo gautos 94 ± 15 nm dydžio AgNPR, kurių dipolio LSPR smailės pozicija buvo ties 921 nm. Susintetintos AgNPR dalelės turi trikampę arba heksagoninę formas tačiau jų dydis skiriasi (7a pav.). Paruoštas koloidinis AgNPR tirpalas yra gana stabilus – kelių mėnesių bėgyje jokių žymių pokyčių nepastebėta.

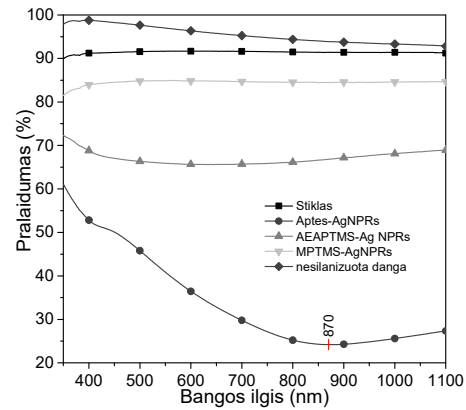


7 pav. Paruoštų AgNPR SEM vaizdas (a) ir ekstinkcijos spektras (b)

Siekiant gauti savitvarkius AgNPR sluoksnius ant silanizuoto paviršiaus, silanizuotos dangos buvo įmerktos į paruoštą AgNPR koloidinį tirpalą ir išlaikytos 7 dienas. Paruoštos AgNPR dangos buvo charakterizuotos UV–Vis spektroskopijos, SEM metodu ir įvertintos vizualiai.

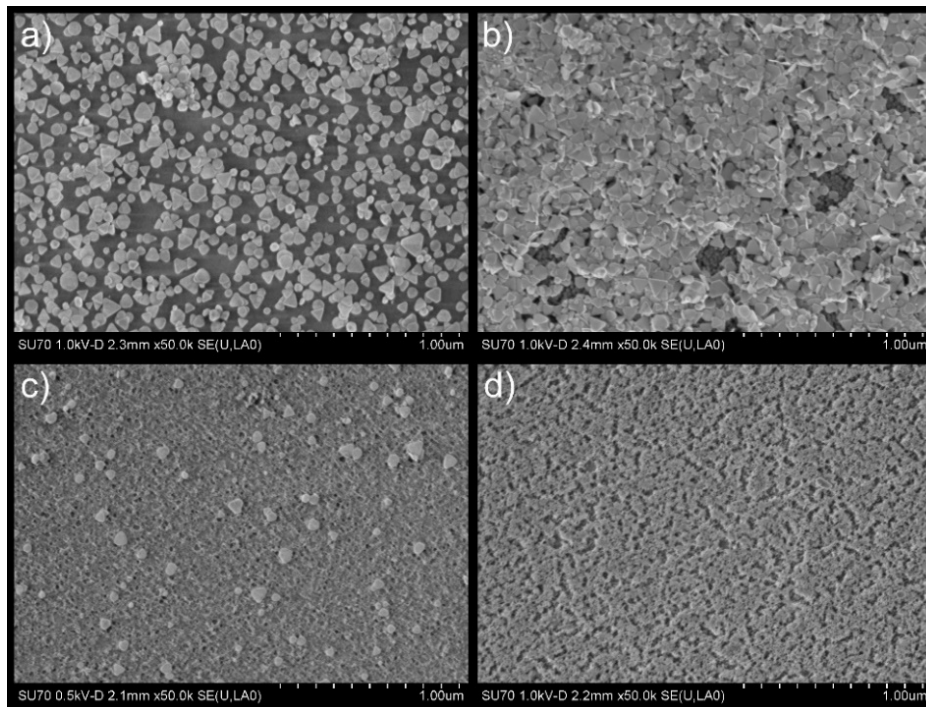


8 pav. Paruoštų AgNPR–SiO₂ dangų nuotraukos



9 pav. AgNPR–SiO₂ dangų pralaidumo spektrai

Nusodinti AgNPR sluoksniai buvo įvertinti vizualiai. Pateiktose dangų nuotraukose matyti, kad tvarkingiausias AgNPR sluoksnis gautas ant APTES silanizuotų dangų – matomas tolygus mėsvos spalvos paviršius. MPTMS silanizuotų dangų atveju, nusodintas AgNPR sluoksnis yra sunkiai pastebimas vizualiai, o AEAPTMS silanizuotų dangų atveju paviršius turi pilką atspalvį. Pateiktuose pralaidumo spektruose (9 pav.) pastebima, kad didžiausią sugertį turi APTES silanizuota danga, o mažiausią – MPTMS atveju. Taigi tikėtina, kad didžiausias AgNPR kiekis buvo nusodintas ant APTES silanizuotų dangų.



10 pav. AgNPR–SiO₂ dangų SEM vaizdai: a) silanizuota APTES, b) AEAPTMS, c) MPTMS ir d) nesilanizuota danga.

Pateiktų dangų SEM nuotraukose (10 pav.) matyti, kad tvarkingiausias AgNPR išsidėstymas gautas ant dangų silanizuotų APTES. AEAPTMS dangų atveju, pastebima

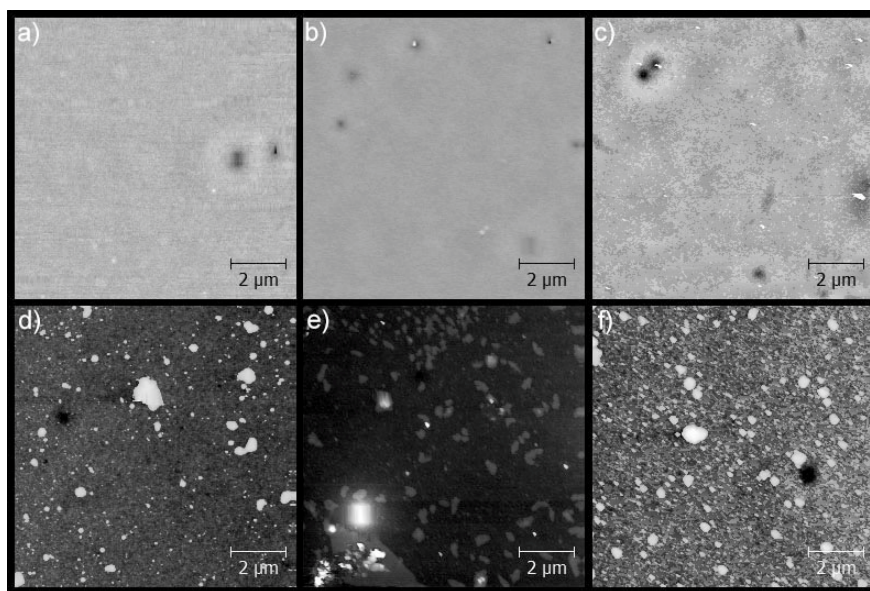
stipri AgNPR dalelių agregacija. Dangų silanizuotų MPTMS SEM vaizde matomos tik pavienės AgNPR dalelės, o dalelių ant nesilanizuotos dangos ne pastebėta.

8 skyrius. AgNPR dangų sintezė ant amino grupėmis funkcionalizuotų silicio dioksido dangų

Silicio dioksido dangų paruošimas ir paviršiaus silanizavimas

Šioje dalyje silicio dioksido dangoms formuoti, naudotas silicio dioksido zolis gautas rūgštinės hidrolizės būdu. Šiam tikslui TEOS, HCl, H₂O ir EtOH sumaišyti moliniais santykiais atitinkamai 1:0.04:4:38. Paruoštas zolis išlaikytas 5 valandas kambario temperatūroje ir prieš dengimą filtruotas per 0,2 μm filtru. Dengimas atliktas įmerkimo metodu, naudojant 40 mm/min ištraukimo greitį. Suformuotos dangos toliau naudotos silanizavimui.

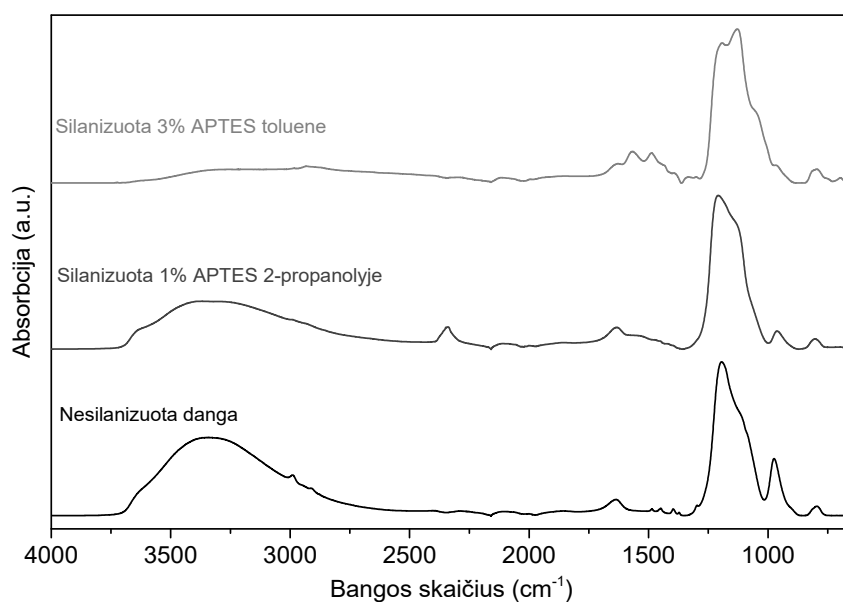
Šioje darbo dalyje buvo palyginti du silanizavimo metodai – terminis silanizavimas toluene ir silanizavimas kambario temperatūroje parūgštintame 2-propanolio tirpale. Silanizavimas toluene pagal metodiką aprašytą 7 skyriuje. Silanizavimas 2-propanolyje atliktas, įmerkiant suformuotą SiO₂ dangą į paruoštą alkoksilano ir 0,1% acto rūgšties tirpalą 2-propanolyje ir išlaikant kambario temperatūroje. Dangos veiktos naudojant 1%, 1,5%, 2%, 3% APTES tirpalą 2-propanolyje. Paruoštos dangos charakterizuotos matuojant vandens lašo ant paviršiaus kontaktinį kampą, FTIR spektroskopijos ir AFM metodais.



11 pav. Skirtingu būdu silanizuotų dangų AFM vaizdai: a) 0,5%, b) 1%, c) 1,5%, d) 2%, e) 3% APTES 2-propanolyje ir f) 3% APTES toluene.

Pateiktuose AFM vaizduose matyti, kad dangų silanizuotų 2-propanolyje morfologija kinta keičiant APTES koncentraciją. Pastebima, kad tolygus dangos paviršius gautas, kai APTES koncentracija yra iki 1,5%. Dangų silanizuotų 2% ir 3% APTES propanolio tirpale, paviršius netolygus – pastebimi mikrometrų dydžio agregatai. Dangų veiktų 3% APTES tolueno tirpale paviršiuje taip pat pastebimi agregatai.

Suformuotos dangos taip pat tirtos FTIR spektroskopijos metodu. Šiam tikslui dangos buvo suformuotos ant CaF pagrindo ir silanizuotos analogiška tvarka kaip ir dangų ant stiklo pagrindo atveju. 2-propanolyje ir toluene silanizuotų dangų FTIR spektrai pateikti 12 paveiksle.



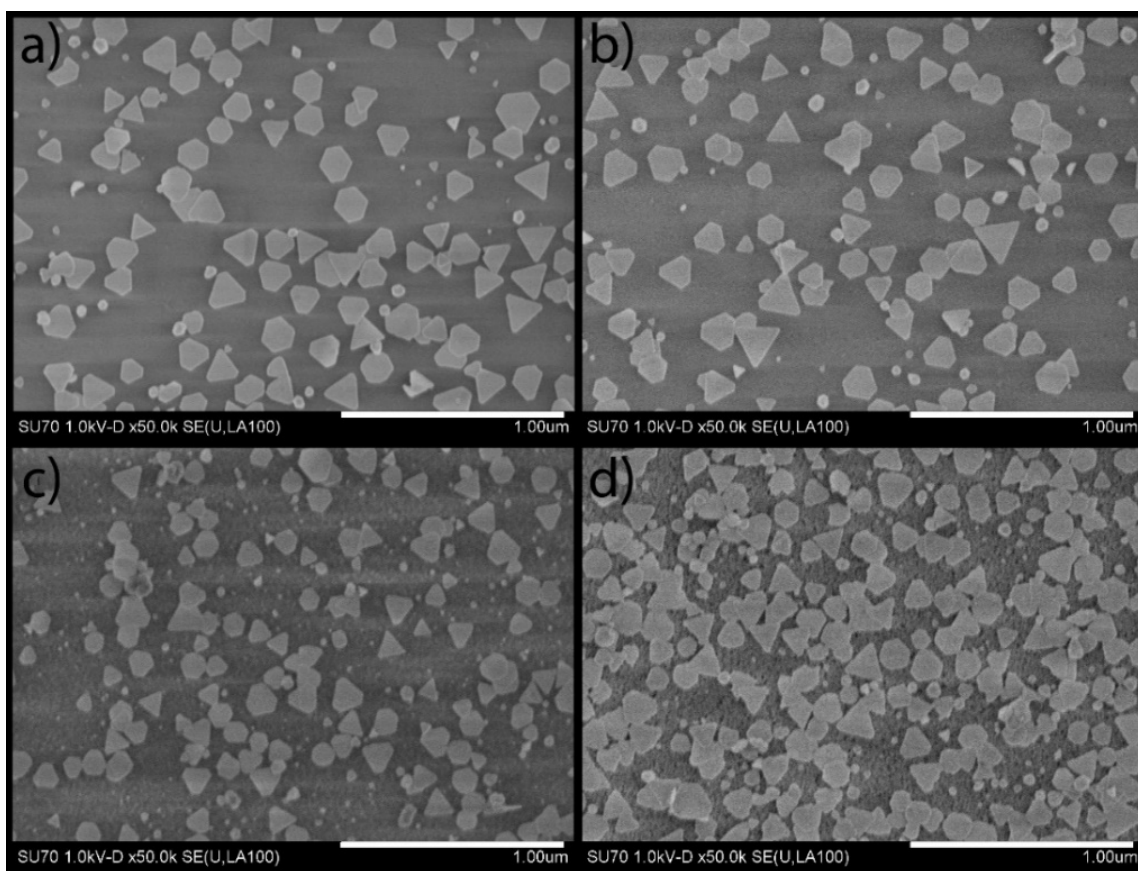
12 pav. Skirtingu metodu silanizuotų ir nesilanizuotų silicio dioksido dangų FTIR spektrai

Virpesiai ties 1293 cm⁻¹ atitinka Si–O–Si ryšį, o absorbcija ties 3338 cm⁻¹ siejama su hidroksi grupių ir adsorbuoto vandens molekulių virpesiais. Būtina paminėti, kad NH₂ grupių virpesiai paprastai stebimi 3500–3300 cm⁻¹ persikloja su hidroksi grupių virpesiais. Vis dėlto, galima pastebėti, kad silanizuotų dangų atveju hidroksi grupes atitinkančių virpesių intensyvumas yra gerokai mažesnis. Taip pat yra matomi mažo intensyvumo virpesiai ties 1487 ir 1567 cm⁻¹, kurie atitinka N–H ryšio virpesius. Šių smailių intensyvumas yra didesnis dangose veiktose 3% APTES toluene negu 2-propanolyje. Žymiai stipresnė absorbcija ties 1128 cm⁻¹, kuri pastebima silanizuotų dangų spektruose, taip pat sietina su NH₂ grupių įvedimu. Taigi, pateikti FTIR spektrai parodo, kad abiejų

silanizavimo metodų atveju, dangos buvo funkcionalizuotos amino grupėmis, tačiau didesnis amino grupių kiekis įvestas dangas silanizuojant toluene.

AgNPR savitvarka ant silanizuotų paviršių

AgNPR savitvarkiai sluoksniai gauti patalpinant suformuotą dangą į paruoštą AgNPR tirpalą 7 dienoms. Šiame eksperimente naudotas AgNPR tirpalas (94 ± 15 nm), aprašytas 7 skyriuje. Suformuotų AgNPR sluoksnių gautų ant skirtingai silanizuotų paviršių morfologija tyrinėta SEM.



13 pav. AgNPR sluoksnių SEM vaizdai ant paviršių silanizuotų: a) 0,5 %, b) 1 %, c) 1,5 % APTES tirpale propanolyje ir d) 3 % APTES toluene

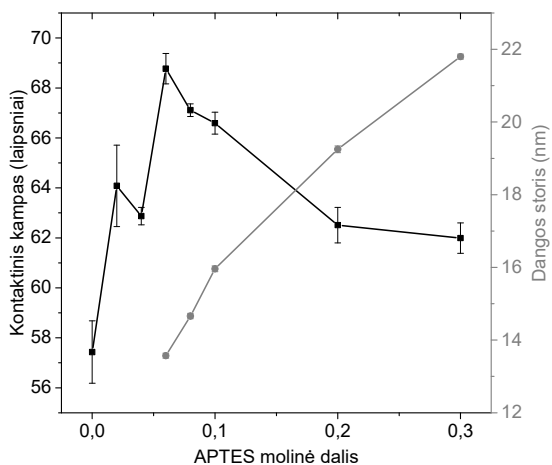
Gautuose SEM vaizduose yra matomas AgNPR sluoksnis ant visų silanizuotų paviršių. AgNPR tankis nusodintų ant 2-propanolyje silanizuotų dangų skiriasi labai nežymiai. Dangos silanizuotos toluene atveju, pastebimas gerokai tankesnis AgNPR išsidėstymas. Tikėtina, kad šis tankesnis AgNPR dalelių išsidėstymas yra susijęs su didesniu amino grupių kiekiu paviršiuje. Vis dėlto, tolygesnės dangos gautos 2-propanolyje, todėl šios dangos yra tinkamesnės taikyti tokiose srityse kaip SERS ar lazerinėse sistemose.

9 skyrius. Kontroliuojama didelio tankio, aktyvių SERS sidabro nanoprizmių sluoksnių savitvarka ant hibridinių SiO₂–APTES dangų.

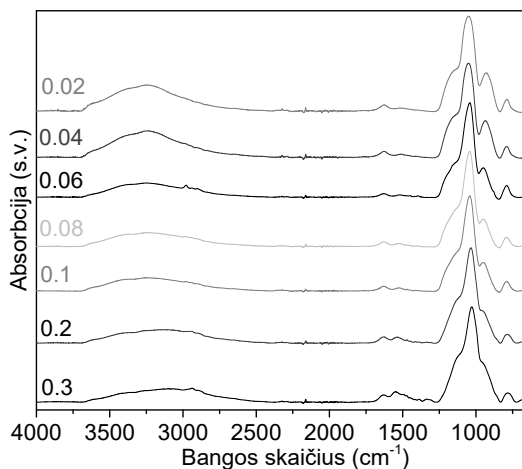
Hibridinių SiO₂–APTES dangų formavimas

Hibridinės SiO₂–APTES dangos buvo paruoštos naudojant zolį paruoštą maišant TEOS ir APTES skirtingu moliniu santykiu. Šiam tikslui buvo sumaišyti TEOS, APTES, HCl, EtOH moliniais santykiais atitinkamai a:b:0.04:38, kur a ir b nurodo skirtingą TEOS ir APTES molių kiekį (alkoksisilanų molinių dalių suma lygi 1). Paruoštas zolis išlaikytas kambario temperatūroje 24 val. ir prieš dengimą filtruotas per 0,2 μm filtrą. Dengimas atliktas įmerkimo metodu, naudojant 40 mm/min greitį. Po dengimo pavyzdžiai palikti džiuoti 24 val. kambario temperatūroje. Prieš AgNPR sluoksnių nusodinimą paruošti pavyzdžiai supjaustyti į 15x25 mm dydžio stačiakampius ir nuo vienos pagrindo pusės danga pašalinta naudojant 2% HF tirpalą.

Vizualiai tolygios dangos gautos, kai TEOS/APTES molinis santykis buvo nuo 0,94/0,06 iki 0,70/0,30. Įvedus mažesnę APTES kiekį gautos nehomogeniškos dangos. Dangos charakterizuotos FTIR spektroskopijos, kontaktinio kampo ir elipsometrijos metodais.



14 pav. SiO₂–APTES dangų su skirtingu APTES kiekiu vandens kontaktinio kampo ir dangos storio vertės



15 pav. SiO₂–APTES dangų su skirtingu APTES kiekiu FTIR spektrai

Dangos storio ir vandens lašo kontaktinio kampo kitimas nuo APTES molinės dalies atvaizduotas 14 paveiksle. Pastebima, kad gautos dangos yra gana plonos, kurių storis didinant APTES molinę dalį kinta nuo 11 iki 22 nm. Didžiausia kontaktinio kampo vertė yra dangos, kurioje APTES kiekis yra 0,06. Įvedus didesnę APTES kiekį kontaktinio

kampo vertė nuosekliai mažėja, tačiau esant 0,2 molio APTES kontaktinio kampo vertė nusistovi ties ~62 laipsniais. Nuoseklus kontaktinio kampo mažėjimas gali būti siejamas su pakitusiu paviršiaus šiurkštumu.

Visuose dangų FTIR spektruose stebimi didelio intensyvumo Si-O-Si virpesiai ties 1050 cm^{-1} ir vidutinio intensyvumo Si-OH virpesiai ties 789 cm^{-1} . Charakteringi pirminių amino grupių virpesiai ties 3400 – 3300 cm^{-1} yra užgožti adsorbuoto vandens ir OH grupių virpesiais. Didinant APTES molinę dalį stebimas $-\text{NH}_2$ grupės virpesių ties 1549 cm^{-1} intensyvumo didėjimas, o OH virpesių ties 3500 – 3000 cm^{-1} ir Si-OH virpesių ties 789 cm^{-1} intensyvumo sumažėjimas. Taip pat, galima pastebėti ir mažo intensyvumo N-H virpesius ties 689 cm^{-1} , kai APTES molinė dalis yra didesnė nei 0,1. Taigi, FTIR spektrai parodo, kad didinant APTES kiekį zolyje, didėja ir amino grupių kiekis dangoje.

AgNPR koloidinių tirpalų sintezė ir charakterizavimas

AgNPR sintezei pasirinktas kristalikių auginimo metodas, kuris plačiau aptartas 6 skyriuje. Susintetintų dalelių horizontalūs matmenys apskaičiuoti iš SEM vaizdų. 4 lentelėje yra pateikti AgNPR sintezei panaudoti Ag kristalikių kiekiai, dipolio LSPR juostos pozicijos ir vidutiniai AgNPR smailės-kraštinės ilgiai.

Paruoštų AgNPRs tirpalų eksperimentiniai duomenys

lentelė 4

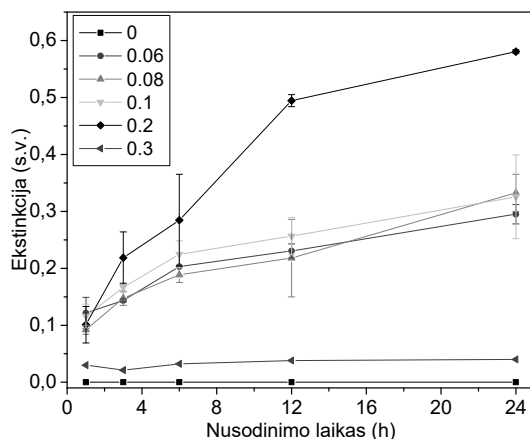
Mėginio numeris	Panaudotas Ag kristalikių tirpalo kiekis, μL	Dipolio LSPR smailės padėtis, nm	Vidutinis smailės-kraštinės ilgis, nm (SEM)
AgNPR01	2000	664	34 \pm 8
AgNPR02	1000	756	50 \pm 11
AgNPR03	200	1000	120 \pm 25

Nors prizmės formos nanodalelių dominavimas buvo matomas visuose pavyzdžiuose, taip pat galima pastebėti ir heksagoninės formos dalelių. Be to, didesnio dydžio dalelės pasižymi labiau taisyklinga forma negu mažesnės AgNPR dalelės. Buvo paruošti 3 skirtingo dydžio AgNPR tirpalai, kurie buvo naudoti tolesniems tyrimams.

Savitvarkis AgNPR nusodinimas ant SiO_2 -APTES dangų

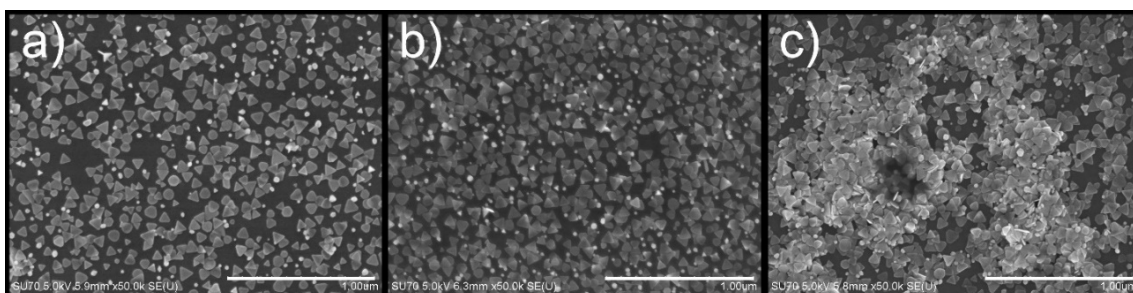
Siekiant įvertinti įvesto APTES kiekio įtaką AgNPR nusodinimo greičiui, sluoksnio tolygumui ir morfologijai buvo pasirinktos vidutinio dydžio dalelės (50 \pm 11 nm, AgNPR002). AgNPR dalelių nusodinimo greitis įvertintas matuojant skirtingą laiką AgNPR tirpale išlaikytų dangų absorbciją (ekstinkciją) ties dipolio LSPR juosta, kurios

intensyvumas tiesiogiai proporcingas nusėdusių AgNPR dalelių kiekiui. 16 paveiksle pateiktos kreivės atvaizduoja LSPR smailės intensyvumo (ekstinkcijos) priklausomybę nuo dangos išlaikymo laiko AgNPR tirpale. Nusodinimo procesas buvo stebėtas 24 val.



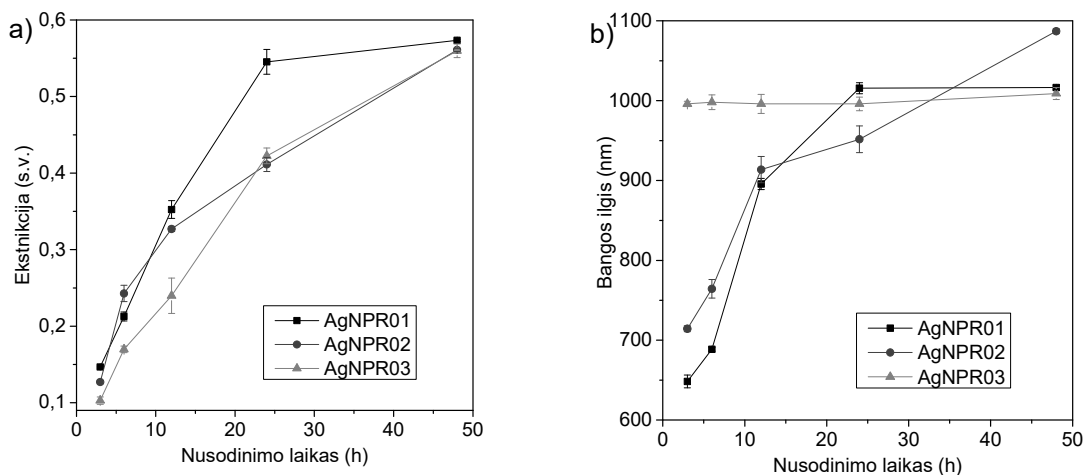
16 pav. AgNPR nusodinimo greičio kreivės ant SiO₂-APTES dangų paruoštų naudojant skirtingą APTES molinę dalį.

Iš pateiktų 16 paveiksle matyti, kad AgNPR nusodinimas nevyksta ant dangų, kur APTES nebuvo naudotas. Dangose, kur APTES kiekis kinta nuo 0,06 iki 0,1 molinės dalies, pastebimas nuoseklus AgNPR sluoksnio augimas viso tyrimo metu, o nusėdimo greitis kinta nežymiai. Nusėdimo greitis stipriai didėja, kai APTES kiekis padidinamas iki 0,3, tačiau procesas sulėtėja po 12 valandų išlaikymo. Dangose, kur APTES kiekis siekia 0,3 molinės dalies, stebima gana greita AgNPR agregacija visame tirpalo tūryje, kuri prasideda jau po 3 val. išlaikymo. AgNPR sluoksniai ant dangų, kai APTES kiekis varijuoja 0,06–0,10 intervale, yra gana tolygūs (17 pav.) ir dėl stipraus LSPR ilgesnių bangų srityje, mėginiai yra ryškios mėlynos spalvos. AgNPR sluoksnis ant dangos, turinčios didžiausią kiekį APTES (0,3 molinės dalies), yra pilkšvos spalvos ir SEM vaizde matomos agregavusių dalelių salelės. Tai rodo, kad APTES kiekis turi įtaką ne vien nusėdimo greičiui, bet ir AgNPR tirpalo stabilumui.



17 pav. Nusodintų AgNPR sluoksnių ant SiO₂-APTES dangų su skirtinga APTES moline dalimi SEM vaizdai: a) 0,06; b) 0,10; c) 0,30 (mastelis 1 μm)

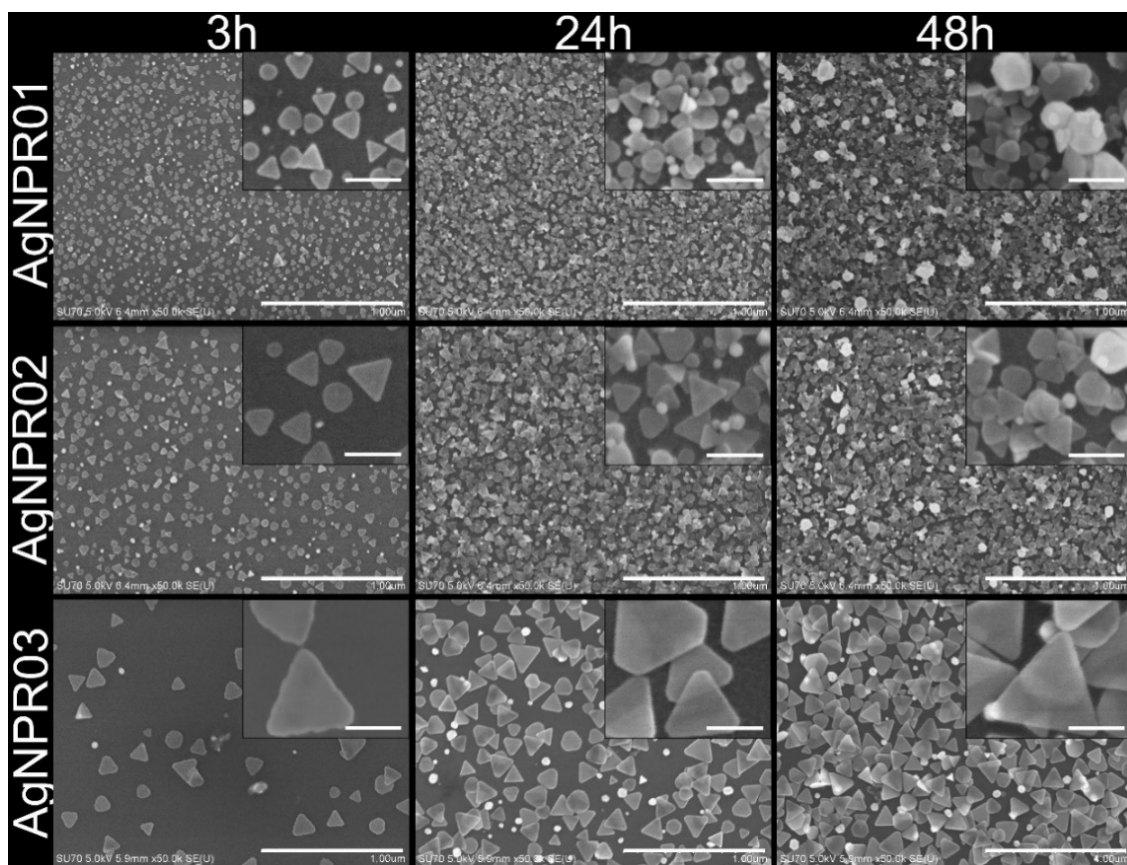
Siekiant įvertinti dalelių dydžio įtaką nusodinimo greičiui, pasirinktos dangos gautos naudojant 0,1 APTES molinę dalį. Šiuo atveju, nusodinimo procesas stebėtas 48 val. 18a paveiksle pateiktos AgNPR nusodinimo greičio kreivės.



18 pav. AgNPR nusodinimo greičio kreivės atvaizduojančios: a) nusodinimo greitį, b) LSPR smailės padėties poslinkį kintant nusodinimo laikui

Pateiktose nusodinimo greičio kreivėse matyti, kad pradžioje mažesnių dimensijų AgNPR pasidengimas yra greitesnis negu didesnių dalelių atveju. Tačiau mažesnių dalelių nusodinimo greitis sumažėja įpusėjus proceso laikui ir lyginant ekstinkcijos reikšmes proceso pabaigoje, pastebima, kad jos skiriasi labai nežymiai. Tai gali būti paaiškinta skirtingu dalelių mobilumu – mažesnės dalelės pasižymi didesniu mobilumu, todėl gali greičiau nusėsti ant funkcionalizuoto paviršiaus. Vis dėlto, įpusėjus procesui yra sumažinamas aktyvus funkcionalizuoto paviršiaus plotas, galintis sąveikauti su nanodalelėmis, todėl procesas sulėtėja. Dėl šios priežasties skirtingo dydžio AgNPR dangų ekstinkcijos vertės proceso pabaigoje tampa panašios.

Būtina paminėti, kad LSPR smailės spektrinė padėtis didėjant paviršiaus padengimui slenkasi į ilgesnių bangos ilgių sritį (į 900-1100 nm ruožą) (18b pav.). Didžiausias poslinkis pastebėtas mažiausių AgNPR atveju – LSPR padėtis kinta nuo ~650 nm iki ~1090 nm. Šis poslinkis pastebimas jau po 24 valandų dangų išlaikymo tirpale. Vidutinio dydžio dalelių (AgNPR02) atveju irgi pastebimas ryškus smailės poslinkis, tačiau lyginant su mažomis AgNPR ji slenkasi lėčiau. Didelių AgNPR atveju (AgNPR003), šis poslinkis gana nežymus ir išlieka matavimo paklaidų ribose. Šie smailių poslinkiai siejami su kelių dalelių esančių arti viena kitos tarpusavio LSPR sąveika.

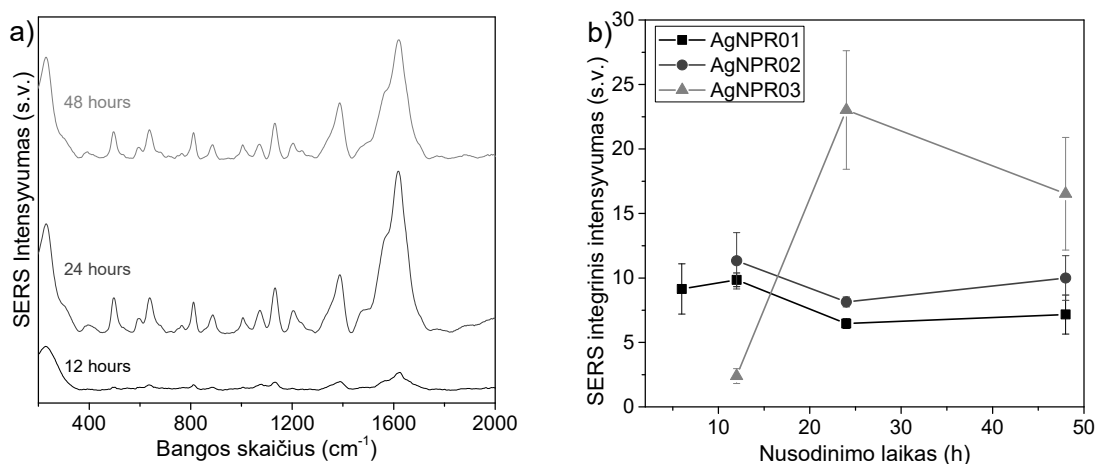


19 pav. Skirtingo dydžio AgNPR sluoksnių SEM vaizdai nusodintų po 3, 24, 48 val (didysis mastelis 1 μm , mažasis - 100 nm)

Pateiktuose AgNPR sluoksnių SEM nuotraukose (19 pav.) matyti, kad dangų morfologija gerai koreliuoja su nusodinimo greičio kreivėmis (18 pav.). Lyginant paviršiaus padengimą didesnio (AgNPR03) ir mažesnio (AgNPR01) dydžio dalelėmis, pastarosios pasidengia greičiau suformuodamos tankų sluoksnį jau po 3 val. nusodinimo. Po 24 valandų, paviršius yra pilnai padengiamas mažesnėmis AgNPR, o didelio dydžio dalelių atveju (AgNPR03) vis dar matomas didelis nepadengto paviršiaus plotas. Pilnas paviršiaus padengimas didelio dydžio dalelėmis pasiekiamas tik po 48 valandų. Taip pat pastebima, kad mažų ir vidutinių dalelių atveju (AgNPR02), po 24 valandų sluoksniu paviršiuje atsiranda didelių nereguliarios formos dalelių, kurių nebuvo pastebėta analizuojant pradinis AgNPR tirpalus. Tikėtina, kad šio tipo dalelės formuojasi dangos paviršiuje, tačiau jų prigimtis ir formavimosi mechanizmas nebuvo tyrinėtas. Verta paminėti, kad paviršiui pilnai pasidengus nanodalelėmis, procesas sulėtėja tačiau nesustoja – formuojasi storesnis AgNPR sluoksnis.

AgNPR sluoksnių taikymas SERS.

Suformuotų AgNPR sluoksnių efektyvumui SERS įvertinti kaip analizė buvo pasirinkta šlapimo rūgštis. Šiam tikslui buvo paruoštas 0,1 mM šlapimo rūgšties tirpalas. Dangos su suformuotu AgNPR sluoksniu buvo įmerkiamos į paruoštą šlapimo rūgšties tirpalą ir išlaikytos 1 val. Po to dangos nuplautos distiliuotu vandeniu ir išdžiovintos kambario temperatūroje, oro atmosferoje. Spektrai registruoti naudojant 1064 nm bangos ilgio lazerio sužadavimo šaltinį, fokusuojant į 100 μm dėmę. Kiekvienam spektrui gauti užregistruotos 128 interferogramos ir analizuota nuo 5 iki 7 atsitiktinių taškų kiekvienam mėginiui.



20 pav. Šlapimo rūgšties SERS spektrai gauti nuo AgNPR03 paviršiaus (a) ir SERS integralinio intensyvumo ties 500 cm⁻¹ priklausomybė nuo AgNPR sluoksnių nusodinimo laiko (b)

20 paveiksle pateiktos SERS intensyvumo priklausomybės nuo skirtingo dydžio AgNPR ir sluoksnių nusodinimo laiko. Verta paminėti, kad naudojant paviršiaus be AgNPR ir AgNPR paviršius po 3 val. nusodinimo užregistruoti šlapimo rūgšties spektro nepavyko. Mažo intensyvumo signalas buvo registruotas tik ant 6 valandas nusodintų AgNPR01 dangų. Dangų padengtų AgNPR02 ir AgNPR03 atveju signalas buvo užregistruotas tik nuo dangų nusodintų 12 val. Mažo dydžio AgNPR atveju SERS signalas yra gana mažo intensyvumo, kuris dar labiau mažėja didinant nusodinimo laiką. Panaši tendencija stebima ir vidutinio dydžio AgNPR atveju. Stipriausias SERS signalas gautas nuo paviršiaus padengto didžiausio dydžio AgNPR sluoksniu nusodintu po 24 val., tačiau gerokai mažesnis signalo intensyvumas pastebimas po 48 val. nusodinimo. Taigi, gauti rezultatai parodo, kad didžiausią stiprinimą gautas kai sužadavimo bangos ilgis yra artimas LSPR smailės pozicijai. Taip pat pastebėta, kad stipriai agreguotų AgNPR sluoksnių slopina SERS signalo intensyvumą.

10 skyrius. Išvados

1. Tyrimo rezultatai parodė, kad didžiausias SWCNT dispersijų stabilumas etanolyje pasiektas naudojant P4VP, o PVP stabilizuoja tik esant mažoms nanovamzdelių koncentracijoms. Naudojant Triton X-100 ir Triton X-305 paviršiaus aktyviausias medžiagas gaunamos mažos koncentracijos SWCNT dispersijos, kurios stabilios tik trumpą laiką
2. Įsotinamos absorbcijos eksperimentai parodė, kad puslaidininkiniai SWCNT pasižymi geresnėmis charakteristikomis, negu mišraus laidumo SWCNT – jie turi mažesnius neįsotinamus nuostolius ir soties energiją.
3. SWCNT-SiO₂ kompozicinės dangos pasižymi geresniu terminiu stabilumu negu SWCNT-P4VP dangos - nežymi SWCNT-SiO₂ dangų degradacija pastebima mėginiuose išlaikytuose 400 °C
4. Mažesnių dimensijų AgNPR (~50 nm), NIR spektriniame ruože (1200 nm) ir naudojant 30 – 100 GW/cm² lazerio sužadimą pasižymi teigiama netiesine absorbcija, kuri priskiriama dvifotonei absorbcijai ir teigiamai netiesinei refrakcijai (fokusavimuisi). Nanodalelės (~150 nm), kurių LSPR juosta yra artima sužadimo bangos ilgiui pasižymi neigiama netiesine absorbcija ir elgiasi kaip įsotinamas sugėriklis
5. Tolygi AgNPR savitvarka buvo pastebėta ant APTES silanizuotų paviršių. AEAPTMS silanizuotos dangos paskatino AgNPR dalelių agregaciją, o MPTMS silanizuotų dangų atveju gautas labai retas AgNPR savitvarkis sluoksnis
6. Tolygiausios silanizuotos dangos gautos vykdant silanizaciją 2-propanolyje, kai APTES kiekis mažesnis nei 2%, tačiau didžiausias paviršiaus padengimas AgNPR gautas ant toluene silanizuotų dangų.
7. Buvo pastebėta, kad hibridinėms SiO₂-APTES dangoms gauti panaudotas APTES kiekis turi įtakos AgNPR nusodinimo greičiui ir jų elgsenai ant paviršiaus – didelė APTES koncentracija sąlygoja greitą dalelių agregaciją ir išsėdimą. Tačiau nusodinimo ir agregacijos greičiai gali būti kontroliuojami naudojant vidutinį APTES kiekį (0,06 – 0,20 APTES molinės dalies)

8. Didelių dimensijų AgNPR (~120 nm) nusodinimo greitis yra mažesnis nei mažesnių dydžių AgNPR (~34 nm), kas sąlygoja mažiau agregavusio AgNPR sluoksnio susidarymą ir mažą LSPR juostos padėties poslinkį.
9. SERS tyrimas parodė, kad didžiausias stiprinimas gaunamas nuo paviršiaus padengto didžiausio dydžio AgNPR (~120 nm), kurių LSPR juosta yra artima sužadavimo bangos ilgiui (1064 nm). Taip pat pastebėta, kad ypač stipri AgNPR agregacija sumažina SERS stiprinimą.

Autoriaus mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas:

1. Pilipavicius, J., Sakalauskas, D., Beganskiene, A., Kareiva, A., "Synthesis of Silica-Carbon Nanotube Composite Materials and Their Application for Laser Systems", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2012**. 38, p. 012052.
2. Alesenkov, A., Pilipavicius, J., Beganskiene, A., Sirutkaitis, R., Sirutkaitis, V., "Nonlinear Properties of Silver Nanoparticles Explored by A Femtosecond Z-Scan Technique", *Lithuanian Journal of Physics*, **2015**. 55, p. 100-109.
3. Pilipavicius, J., Chodosovskaja, A., Beganskiene, A., Kareiva, A., "Silver nanoprisms self-assembly on differently functionalized silica surface", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2015**. 77, p. 012006.
4. Pilipavicius, J., Chodosovskaja, A., Beganskiene, A., Kareiva, A., "Formation of Silver Nanoplates Layer on Amino Group Grafted Silica Coatings", *Materials Science-Medziagotyra*, **2016**. 22, -In Press.
5. Pilipavicius, J., Kaleinikaite, R., Pucetaite, M., Velicka, M., Kareiva, A., Beganskiene, A., "Controllable formation of high density SERS-active silver nanoprism layers on hybrid silica-APTES coatings", *Applied Surface Science*, **2016**. 377, p. 134-140.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. Pilipavičius, J., Sakalauskas, D., A., Beganskienė, A., Kareiva, A. "Synthesis of silica-carbon nanotube composite materials and their applications on laser systems", *Functional materials and nanotechnologies (FM&NT-2012)*, Ryga, Latvija, balandžio 17-20 d., **2012**, p. 256
2. Pilipavičius, J., Rusteika, N., Kaušas, A., Beganskienė, A., Kareiva, A. "Silica-carbon Nanotubes Composite Coatings as Saturable Absorbers", *2012 IEEE 12th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, Birminghamas, Jungtinė Karalystė, rugpjūčio 20-23 d., **2012**, p. 1-4
3. Pilipavičius, J., Rusteika, N., Kaušas, A., Beganskienė, A., Kareiva, A. "Making Silica-Carbon Nanotube Composite Materials for non-linear Optics" *2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes*, Miskolc-Lillafüred, Vengrija, spalio 8-12 d., **2012**, p. 96.

4. Pilipavičius, J., Rusteika, N., Kaušas, A., Beganskienė, A., Kareiva, A. "Synthesis of silica-carbon nanotube composites by sol-gel method" *Золь-гель 2012: 2-я конференция стран СНГ*, Sevastopolis, Ukraina, rugsėjo 18-20 d., **2012**, p. 33
5. Pilipavičius, J., Sakalauskas D., Rusteika, N., Kaušas, A., Beganskienė, A., Kareiva, "Synthesis of carbon nanotube composite coatings for ultrafast mode-locking", *Chemistry and chemical technology of inorganic materials*, Kaunas, Lietuva, **2012**, p. 120-126
6. Alesenkov, A., Adomaitis, M., Pilipavičius, J., Beganskienė, A., Sirutkaitis, V., "Nanokompozitinių medžiagų netiesinių optinių savybių tyrimas plačiame spektro ruože z-skenavimo metodu su femtosekundiniais lazerio impulsais", *40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija*, Vilnius, Lietuva, birželio 10-12 d., **2013**, p. 287.
7. Pilipavičius, J., Chodosovskaja, A., Beganskiene, A., Kareiva, A., "Silver nanoprisms self-assembly on differently functionalized silica surface", *Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan symposium on ferroelectricity and 9th international conference functional materials and nanotechnologies*, Ryga, Latvija, rugsėjo 29 – spalio 2 d., **2014**, p. 287.
8. Pučetaitė, M., Velička, M., Pilipavičius, J., Šablinskas, V., "Application of SERS spectroscopy for detection of uric acid in biological fluids", *41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija*, Vilnius, Lietuva, liepos 17-16 d., **2015**. p. 76.
9. Pilipavičius, J., Chodosovskaja, A., Beganskiene, A., Kareiva, A., "Silver nanoplates - silica composite coatings via sol-gel route", *Chemistry and chemical technology 2015*, Vilnius, Lietuva, **2015**, sausio 23 d., p. 125-128

Autoriaus mokslinių darbų, neįtrauktų į daktaro disertaciją, sąrašas:

1. Pilipavičius, J., Kazadojev, I., Beganskiene, A., Melninkaitis, A., Sirutkaitis, V., Kareiva, A., "Hydrophobic Antireflective Silica Coatings via Sol-gel Process", *Materials Science-Medziagotyra*, **2008**. 14, p. 283-287.
2. Aleknavicius, A.A., Smilingis, R., Grishin, M., Michailovas, A., Michailovas, K., Pilipavičius, J., Girdauskas, V., Gabalis, M., "Multi-disk: concept and realisation of a collinearly pumped multiple thin disk active medium", *Quantum Electronics*, **2011**. 41, p. 590-594.

3. Abakeviciene, B., Zalga, A., Tautkus, S., Pilipavicius, J., Navickas, E., Kareiva, A., Tamulevicius, S., "Synthesis of YSZ thin films by the novel aqueous sol-gel citrate-precursor method", *Solid State Ionics*, **2012**. 225, p. 73-76.
4. Pucetaite, M., Velicka, M., Pilipavicius, J., Beganskiene, A., Ceponkus, J., Sablinskas, V., "Uric acid detection by means of SERS spectroscopy on dried Ag colloidal drops", *Journal of Raman Spectroscopy*, **2016** –In Press.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Gimimo data: 1987-06-18; Gimimo vieta: Šilutė, Lietuva

Išsilavinimas:

Metai	Aukštoji mokykla	Įgyta kvalifikacija
2005–2009	Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas,	įgytas chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis
2009–2011	Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas,	įgytas chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis
2011–2015	Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas	doktorantūros studijos

Darbo patirtis:

Metai	Darbovietė	Pareigos
2008–2013	P. Gudyno restauravimo centras, Lietuvos dailės muziejus	restauravimo technologas – fizikas
2010–2013	Bendrosios ir neorganinės chemijos katedra, VU	vyresnysis specialistas
2012–2015	Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra, VU	jaunesnysis mokslo darbuotojas
2013–2016	Neorganinės chemijos katedra, VU	jaunesnysis mokslo darbuotojas
2013–dabar	Neorganinės chemijos katedra, VU	asistentas
2016–dabar	Chemijos institutas, Fizinių mokslų ir technologijų centras	jaunesnysis mokslo darbuotojas

Dalyvavimas projektuose ir programose:

Metai	Projekto pavadinimas
2008–2009	„Specialiosios paskirties optinės dangos lazeriams“ (LADA)
2010–2011	Lietuvos mokslo tarybos finansuojamas projektas „Mikro- ir nanostruktūros kietojo oksido mikro kuro elementams“ (MIKROKOKE)
2012-2013	„Membraninių struktūrų technologijos kietųjų elektrolitų kuro mikroelementams“
2012–2015	ES finansuotas projektas VP1-3.1-ŠMM-08-K-01-004 „Puslaidininkinėse ir nano-technologijose perspektyvių medžiagų kūrimas ir charakterizavimas nuostoviosios ir ultrasparčiosios spektrometrijos metodais plačioje spektrinėje srityje“

Apdovanojimai, premijos:

1. Theodor von Grothuss stipendijos laureatas (Lietuvos Mokslo Akademija, 2014 m.)

Summary

Amorphous Silica-based Carbon Nanotube and Silver Nanoprism Coatings: Synthesis and Investigation of Their Optical Properties

In this thesis two type silica composite coatings were investigated which includes (i) silica-single-walled carbon nanotube (SWCNT) and (ii) silica-silver nanoprism (AgNPR) coatings.

In this study two type, semiconductive and unsorted SWCNTs were used. In order to prepare SWCNT-silica composites via sol-gel route, the SWCNT solubility in ethanol was investigated at the first place, by using different surfactants which includes polyvinylpyrrolidone (PVP), poly(4-vinylpyridine) (P4VP), Triton X-100 and Triton X-305. The colloidal stability was monitored by measuring unsorted SWCNT dispersion spreading rate and analyzing prepared SWCNT-P4VP film morphology by atomic force microscopy (AFM). The highest SWCNT solubility and colloidal stability in ethanol was obtained when P4VP was used as surfactant. For saturable absorption experiments P4VP coatings containing unsorted and semiconductive SWCNTs were prepared by spin-coating method. Results showed that both type SWCNTs exhibit saturable absorption, however, unsorted SWCNT demonstrated higher saturation energy and non-saturable loss values. SWCNT-silica colloidal solutions were prepared via sol-gel route and coatings produced by spin-coating. Thermal stability of the SWCNT-silica and SWCNT-P4VP composite coatings were investigated by heating prepared coatings at different temperature (up to 450 °C). Results showed, that the SWCNT-silica coatings were stable up to 400 °C, while high degree degradation of the SWCNT-P4VP coatings were observed at 300 °C.

In this study various size AgNPRs were prepared by seed-mediated method and nonlinear optical properties was investigated at the first place. Optical nonlinearities of different size AgNPRs were investigated by Z-scan technique. Results revealed, that smaller AgNPRs (~50 nm) exhibit positive nonlinear absorption, which was identified as two photon absorption and positive nonlinear refraction (self-focusing) in the NIR spectral region (1200 nm). Nanoparticles (~150 nm), which LSPR peak was nearer to the excitation wavelength have negative nonlinear absorption and behave as saturable absorbers.

AgNPRs layers on silica surface were prepared by self-assembly on functionalized surface. At the first, AgNPRs self-assembly on surface containing different functional

groups were investigated. Silica surface containing different functional groups (-NH₂, -SH, -NHC₂H₅NH₂) were prepared via silanization by (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MTPMS), and N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (AEAPTMS). The highest population density and most uniform layer of AgNPRs were obtained on APTES silanized silica coatings, while strong aggregation of AgNPRs was observed on AEAPTMS silanized coatings. MPTMS silanized coatings resulted only sparse distribution of silver nanoparticles. The silanization conditions was investigated by silanizing with APTES in two different approaches including thermal silanization in toluene and room temperature silanization in 2-propanol. Results showed, that silanization in 2-propanol results in more uniform surface when APTES concentration was kept up to 1.5%. However, the denser distribution of AgNPRs was obtained on coatings silanized by thermal silanization in toluene.

The preparation of the hybrid silica-APTES coatings on glass surface was investigated. The suggested approach provides the means to tune the amount of amino groups on the surface simply by changing concentration of APTES in the initial sol. Deposition rate of different size silver nanoprisms (AgNPRs) on hybrid silica coatings of various amounts of APTES were studied and their performance as SERS materials were probed. The acquired data shows that the deposition rate of AgNPRs can be tuned by changing the amount of APTES. The optimal amount of APTES was found to be crucial for successful AgNPRs assembly and subsequent uniformity of the final SERS substrate – too high APTES content may result in rapid non-stable aggregation and non-uniform assembly process. SERS study revealed that SERS enhancement is the strongest at moderate AgNPRs aggregation level whereas it significantly drops at high aggregation levels.