

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ДВУМЕРНОГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА И КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ

Кустов П.Н. (ИТМО), Алексеевский П. В. (ИТМО)

Научный руководитель – к. ф.-м. н., ведущий научный сотрудник Зуев Д. А. (ИТМО)

Введение. В последние годы наблюдается растущий интерес к разработке многофункциональных сенсоров, что подтверждается высоким показателем среднегодового темпа роста соответствующего рынка 7,7% [1]. В свою очередь в науке огромное внимание уделяется нанофотонным многофункциональным сенсорам, позволяющим производить удобное и быстрое детектирование изменений их оптических свойств. Среди них одним из наиболее популярных являются сенсоры, сочетающие в себе детектирование температуры и различных растворителей, что, очевидно, имеет огромный потенциал в области легкой промышленности.

Одним из важнейших условий для функционирования таких сенсоров, является стабильность и чувствительность используемых материалов и структур. Так, например, мембраны, созданные на основе координационных полимеров, таких как металлоорганические каркасы (MOF), обладают конкурентоспособными характеристиками эффективности и стабильности в сравнении с коммерческими мембранами [2]. В отличие от неорганических и полимерных мембран, MOF мембраны выделяются своей высокой селективностью, что связано с их специально разработанной структурой, оптимально спроектированной пористостью и значительной площадью активной поверхностью [3]. Стоит отметить, что большую популярность, в настоящее время, набирает использование гибридных микросистем, состоящих из двух и более материалов, что в свою очередь позволяет использовать преимущества их оптических и материальных свойств.

В данной работе мы впервые демонстрируем микросистему, состоящую из двумерного металлоорганического каркаса (2D MOF), расположенного на Ми-резонансных кремниевых наночастицах в качестве основы для создания многофункционального сенсора. Благодаря хорошо изученным оптическим свойствам резонансных кремниевых наночастиц и высокой чувствительности металлоорганических каркасов к внешним воздействиям (температура, наличие молекул полярных растворителей в атмосфере) [4] мы предлагаем способ детектирования изменения температуры и показателя преломления через регистрацию смещения Ми-резонансов в спектре рассеяния резонансных кремниевых наночастиц. Предложенная микросистема имеет большой потенциал при разработке интеллектуального мониторинга состояния продуктов легкой промышленности.

Основная часть. Изготовление многофункциональной микросистемы для задач сенсинга включает 2 основных этапа: формирование слоя резонансных кремниевых наночастиц и нанесение двумерных металлоорганических каркасов на них. Для реализации первого этапа на стеклянную подложку наносился слой 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES), использующего для функционализации поверхности оксида кремния, с помощью его осаждения из фазы раствора этанола. После чего методом капельного литья на слой APTES наносился коллоидный раствор резонансных кремниевых наночастиц, дисперсия по размерам которых варьировалась от 100 до 300 нм в диаметре. Стоит отметить, что коллоиды наночастиц были получены в режиме абляции объемного кристаллического кремния с помощью коммерческой лазерной системы МиниМаркер-2 на базе пикосекундного волоконного лазера. Наночастицы были получены при следующих параметрах: плотность энергии 2.55 Дж/см², частота повторений импульсов 100 кГц, длительность импульса 0.15 пс, и скорость сканирования 7500 мм/с. Для реализации второго этапа был выбран 2D MOF на основе ионов редкоземельных металлов (лантаноидов). Для реализации гибридного оптического сенсора были использованы каркасы **НПС-1-Eu** (CCDC № 2212111) [5], синтезированные нашими коллабораторами из Института неорганической химии им. А. В.

Николаева СО РАН. **НИПС-1-Eu** MOF представляет собой двумерный каркас, состоящий из Eu^{3+} катионов, соединенных гибкими тетракарбоксилатными лигандами. Уникальной особенностью **НИПС-1-Eu** MOF является отсутствие каких-либо специфических взаимодействий между слоями (таких как водородные связи, π - π или CH - π -связи), в то время как для удержания слоев в кристаллической упаковке задействованы только слабые ван-дер-Ваальсовы силы. Что в свою очередь, позволяет расслаивать MOF в виде слоёв различной толщины с помощью метода заморозки-разморозки [4]. Суспензия **НИПС-1-Eu** MOF и диметилформамида в виале помещалась, изначально, в жидкий азот ($T=-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) до полного замерзания, а далее перемещалась в горячую воду ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$), что и представляет собой полный цикл расслаивания MOF. Для получения стеков слоёв MOF толщиной вплоть до 20 нм (10 слоёв в стеке) потребовалось 15 циклов расслаивания. Полученные слои далее наносились на кластеры резонансных кремниевых наночастиц посредством выкапывания из суспензии.

После изготовления полученная микросистема была изучена с точки зрения оптических свойств, а именно: (i) изменение рассеяния наночастиц до и после нанесения 2D MOF, а также (ii) изменение комбинационного рассеяния от данной микросистемы до и после нанесения 2D MOF. В результате было получено, что наночастицы после нанесения 2D MOF меняют свой структурный цвет, что, в дополнение, подтверждается результатами численного моделирования, выполненного в CST Microwave Studio. Следующим этапом данной работы является исследование влияния паров жидких растворителей и температуры на изменение показателя преломления 2D MOF и, как результат, рассеяние резонансных наночастиц. Кроме того планируется проведение исследований по термометрии у полученных микросистем с использованием криостата и печи.

Выводы. Мы впервые продемонстрировали гибридную микросистему состоящую из двумерного металлоорганического каркаса и резонансных кремниевых наночастиц, имеющую потенциал для применения в задачах многофункционального сенсинга. Экспериментально показано, что спектры рассеяния от резонансных наночастицы изменяются при нанесении на них двумерных металлоорганических каркасов. Дальнейшие исследования сенсорных свойств данной микросистемы будут рассмотрены на следующем этапе нашей работы с использованием различных жидких растворителей и помещения микросистемы в азотный криостат.

Список использованных источников:

1. Flexible Sensor Market Size, Share, Competitive Landscape and Trend Analysis Report, by Product Type, by End-USER : Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2023-2032. Retrieved from <https://www.alliedmarketresearch.com/flexible-sensor-market-A296083>
2. Rodenas T. et al. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation //Nature materials. – 2015. – Т. 14. – №. 1. – С. 48-55.
3. Burke D. W. et al. 2D Covalent Organic Framework Membranes for Liquid-Phase Molecular Separations: State of the Field, Common Pitfalls, and Future Opportunities //Advanced materials. – 2024. – Т. 36. – №. 1. – С. 2300525.
4. Efimova A. S. et al. Exfoliation of 2D Metal-Organic Frameworks: toward Advanced Scalable Materials for Optical Sensing //Small Methods. – 2023. – Т. 7. – №. 11. – С. 2300752.
5. Yu X. et al. Highly Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Tunable Color for Nanomolar Detection of Iron (III), Ofloxacin and Gossypol and Anti-counterfeiting Applications //Angewandte Chemie International Edition. – 2023. – Т. 62. – №. 35. – С. e202306680.