

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И. И. МЕЧНИКОВА

# **Неравновесные процессы в сенсорных наноструктурах**

Монография

Под общей редакцией профессора В. А. Смынтыны

**ОДЕССА**

**ОНУ**

**2015**

УДК 53.01/.07:620.3

ББК 22.311

C50

Рекомендована к печати Ученым советом  
ОНУ имени И. И. Мечникова.  
Протокол № 5 от 28.01.2014 г.

***Рецензенты:***

**И. М. Викулин**, доктор физико-математических наук, профессор Одесской национальной академии связи;

**В. А. Мокрицкий**, доктор физико-математических наук, профессор Одесского национального политехнического университета;

**А. Е. Сергеева**, доктор физико-математических наук, профессор Одесской национальной академии пищевых технологий.

***Авторы:***

**Р. В. Витер** (раздел IV), **В. С. Гриневич** (раздел II), **И. К. Дойчо** (раздел III), **Н. В. Малушин** (раздел I), **Б. К. Сердега** (раздел II), **В. М. Скобеева** (раздел I), **В. А. Смынтына** (предисловие, разделы I, II, IV), **А. В. Терещенко** (раздел IV), **Л. Н. Филевская** (раздел II).

**C50**      **Неравновесные процессы в сенсорных наноструктурах:**  
монография / Под общей ред. В. А. Смынтыны – Одесса:  
«Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова»,  
2015, 240 с.

ISBN 978-617-689-128-4

В монографии рассмотрены методы получения ряда сенсорных наноматериалов и основные свойства этих наноструктур, которыми они обладают в неравновесных условиях.

Представленные материалы могут быть полезными для научных сотрудников, инженеров, работающих в области нанофизики, нанотехнологий, преподавателям, докторантам, аспирантам, студентам старших курсов природоведческих специальностей университетов.

УДК 53.01/.07:620.3

ББК 22.311

ISBN 978-617-689-128-4

©Коллектив авторов, 2015

© Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, 2015

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Высокий уровень интереса исследователей к наноразмерным объектам обусловлен, в частности, и тем, что такие материалы во многих случаях демонстрируют свойства, отличные от тех, которыми они обладают в виде макрообъектов (монокристаллы и т. п.). Используя терминологию, присущую наноразмерным объектам эффективной массы, следует иметь в виду, что геометрические размеры таких структур могут занимать диапазон от нескольких нанометров до 100-200 нанометров. Это обусловлено тем, что длина волны де Бройля зависит от эффективной массы электронов в наноструктуре, которая, в свою очередь, определяется природой самого материала.

Переход от макрообъектов к наноструктурам одного и того же материала, как правило, сопровождается расщеплением энергетических уровней дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, что в большинстве случаев влечет за собой увеличение ширины запрещенной зоны. Благодаря этому изменяются фундаментальные характеристики материала и, в некоторых случаях, появляются свойства наноматериала, которыми он не обладает в макром мире.

Нанообъекты демонстрируют огромное многообразие форм, в которых они могут существовать, изучаться и применяться (наностержни, наноцилиндры, нанопровода, наноламинаты и т. п.), к которым, в некоторых случаях применяется название "квантовые точки".

Из квантовых точек могут состоять и перечисленные выше нанообъекты, квантовые точки могут существовать в изолированном и автономном виде в химических растворах, коллоидах, представлять собой не только неорганические и органические материалы, но быть биологическими субстанциями, соответствующих наноразмеров.

Нанометровые размеры объектов наномира существенно уменьшили инструментальные возможности исследований их свойств, оставив в качестве исследовательской базы методы, которые не требуют контактных измерений.

Существуют химические, биологические и физические нанообъекты, однако, их описание и анализ свойств практически опираются на единые физические закономерности равновесных и неравновесных процессов в наноструктурированных материалах и могут быть рассмотрены с единых позиций нанофизики.

Особенно ярко проявляются изменения характеристик материалов при переходе их от макро- к наноразмерам в сенсорике. Это обусловлено тем, что в случае наноструктур количество электрически активных дефектов на поверхности и в объеме становятся сопоставимыми. Кроме того, глубина проникновения области пространственного заряда у поверхности приближается к величине характерного геометрического размера нанообъекта и, таким образом, геометрическая поверхность вместе с областью пространственного заряда начинают модулировать интегральные характеристики наноматериала. Очевидно, что такие обстоятельства приводят к существенному увеличению чувствительности сенсоров на основе наноструктурированных материалов.

*Валентин Смынтина*  
*e-mail: smyntyntyna@onu.edu.ua*

# *РАЗДЕЛ I*

## **ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ**

*В. А. Смытына, В. М. Скобеева, Н. В. Малушин*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Физика наноразмерных объектов является интенсивно развивающейся областью, включающей в себя и квантовые точки (КТ) неорганических полупроводников в наносистемах полимерных матриц. Особый интерес проявляется к полупроводниковым нанокристаллам (также называемых квантовыми точками) на основе соединений  $A_2B_6$ , в частности, халькогенидов кадмия.

Особенности влияния размерного квантования на спектры поглощения и флуоресценции [1-8], а также высокий квантовый выход люминесценции открывают перспективу для использования полупроводниковых нанокристаллов в таких практических приложениях, как люминофоры, светодиоды, а также другие источники света, где КТ могут выступать как объекты, содержащие центры излучательной рекомбинации [9-15].

Люминофоры на основе полупроводниковых нанокристаллов являются также перспективными функциональными материалами для использования их в качестве флуоресцентных маркеров для биохимического и биомедицинского применения [16-31]. По сравнению с традиционными органическими люминофорами нанокристаллы имеют более высокий коэффициент поглощения, большую яркость излучения и высокую фотостабильность.

Особенностью квантовых точек, находящихся в коллоидном растворе в виде нанокристаллов, является то, что каждая точка — это изолированный и мобильный объект, присутствующий в растворителе. Такие нанокристаллы можно использовать для построения различных ассоциатов, гибридов, упорядоченных слоев, на основе которых можно конструировать элементы электронных и оптоэлектронных устройств, сенсоры для анализов микрообъемов вещества, различные флуоресцентные, хемилюминесцентные и фотоэлектрохимические наноразмерные датчики.

Однако на пути практического применения нанокристаллов полупроводниковых соединений группы II–VI стоит ряд ограничений. Во-первых, квантовый выход люминесценции у них существенно зависит от свойств окружающей среды. Во-вторых, стабильность нанокристаллов в водных растворах также невелика. Проблема заключается в большой концентрации поверхностных дефектов, играющих роль безызлучательных центров рекомбинации или ловушек для возбужденных электронно - дырочных пар. В связи с этим представляют интерес исследования фотолюминесцентных свойств квантовых точек различных полупроводниковых соединений и структур, в которых поверхностные процессы являются причиной проявления необычных явлений и участвуют непосредственно в механизме излучательной рекомбинации. Примером вышесказанного является наблюдение в полупроводниковых наноструктурах фотоактивационных эффектов и участие поверхностных дефектов в механизме генерации неравновесных электронов и дырок в нанокристаллах, легированных переходными металлами.

## **ГЛАВА 1.1. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A_2B_6$**

### ***1.1.1. Влияние поверхности на фотолюминесценцию полупроводниковых квантовых точек***

Влиянию поверхностных дефектов на процессы рекомбинации неравновесных носителей заряда посвящено достаточное количество исследований [32-39], в которых изучалась зависимость интенсивности и стабильности люминесценции КТ, а также распределения наночастиц по размерам (дисперсии) от различных внешних воздействий. Так, осаждение на поверхности наночастиц CdS оболочки гидроксида кадмия позволило увеличить значение квантового выхода на величину до 50% от исходного уровня. В результате фотооблучения этих наночастиц их стабильность возросла в  $10^3$  раз по сравнению с неактивированными [32]. При селективном облучении светом из области собственного поглощения КТ ZnS–CdS и  $Zn_{1-x}Cd_xS$  разных размеров был обнаружен эффект травления поверхности и влияние этого эффекта на распределение КТ по размерам [35]. Аналогичный результат наблюдали и авторы работы

[38]. Здесь, уменьшение дисперсии по размерам нанокристаллов CdS происходило как в процессе хранения после синтеза, так и в результате фототравления. Характерно, что уменьшение разброса наночастиц по размерам сопровождалось появлением экситонной полосы люминесценции и увеличением ее интенсивности. Таким образом, для уменьшения влияния поверхности на свойства нанокристаллов необходимо понять электронный и физико-химический механизмы взаимодействия нанокристаллов с их окружением. Эти исследования помогут найти способы пассивации поверхностных состояний, пагубно влияющих на квантовый выход люминесценции. Обзор различных стратегий модификации поверхности и функционализации неорганических коллоидных наночастиц, например, КТ CdSe / ZnS, представлен в работе [39].

Проблема влияния поверхности и межфазных взаимодействий на границе КТ с ее окружением на рекомбинационные процессы, на релаксацию энергии возбужденных носителей заряда в КТ остается актуальной и по сегодняшний день. В ходе анализа этой проблемы в [40] удалось выделить три аспекта, которые нуждаются в изучении. К таковым относятся: влияние химического состава поверхности на оптические свойства КТ; влияние состояния поверхности на динамику возбужденных носителей заряда; возможность модификации состояния поверхности КТ с целью контроля межфазного взаимодействия между КТ и наночастицами металлов, окислами металлов и между слоями в самоорганизованных монослоях КТ.

Неравновесные процессы в полупроводниках определяют, как излучательную, так и безызлучательную рекомбинацию. В полупроводниковых квантовых точках процессы релаксации энергии носителей заряда приобретают особенность, обусловленную дискретностью энергетических состояний в зоне проводимости и валентной зоне. Здесь, следует отметить также факт превалирующей роли рекомбинационных процессов поверхности нанокристаллов по сравнению с объемной рекомбинацией. Наличие большого количества поверхностных состояний разной природы приводит к значительному усложнению интерпретации механизмов рекомбинации.

Люминесцентные свойства полупроводниковых КТ являются высокочувствительными к межфазным процессам, которые происходят на границе КТ с окружающей средой, в частности, при

хранении их на воздухе или в различных газовых средах. Это проявляется в в следующих особенностях их люминесценции:

- фотоиндуцированное увеличение интенсивности люминесценции (photoinduced fluorescence enhancement) [41-45];
- перемежаемость или мерцание люминесценции (intermittency or blinking of photoluminescence) [46-48];
- смещение полос экситонной полосы люминесценции в область больших энергий и меньших энергий (blue and red shift) [45, 49].

Несмотря на большое число работ, (например, [41-54]), посвященных взаимодействиям поверхности квантовых точек с окружающей средой, механизм, ответственный за эти процессы, в частности, механизм увеличения квантового выхода излучения квантовых точек под влиянием различных факторов, все еще дискутируется и уточняется [45]. Рассмотрим этот вопрос на примере полупроводниковых КТ и наноструктур на их основе, типа ядро - оболочка.

### ***1.1.2. Фотоактивационные процессы в квантовых точках CdSe и наноструктурах CdSe/ZnS***

Электронные свойства полупроводниковых квантовых точек достаточно хорошо изучены методами оптической спектроскопии [2-4, 15]. Теоретически предсказана и экспериментально подтверждена зависимость энергии экситонной фотолюминесценции от размеров КТ, то есть положение максимума экситонной полосы может легко контролироваться. В то же время вопрос об управлении интенсивностью экситонной люминесценции до сих пор остается актуальным и не получил окончательного решения.

Авторы работ [41, 44] одними из первых описали явление «усиления» экситонной фотолюминесценции КТ CdSe под действием света. Изучались КТ, которые находились в различных средах. В работе [41] исследовались коллоидальные суспензии квантовых точек CdSe, CdSe/ZnS в гексане и ориентированные монослои КТ CdSe, покрытые дексациламином, а в [44] объектом исследований, являлись коллоидальные нанокристаллы CdSe, покрытые оболочкой ZnS и триоктилфосфином в растворе толуола. При облучении этих образцов на воздухе авторы обнаружили существенное увеличение интенсивности экситонных полос люминесценции. Наблюдаемый эффект не зависел от природы покрытий КТ CdSe. В то же время,

авторы других работ отмечали влияние на интенсивность и кинетику люминесценции таких факторов, как размер частиц, природа и концентрация покрывающих агентов [41], длина волны света, применяемого для облучения [44], температура [51].

В модели, предложенной Cordero et al. [41] при объяснении фотоактивации свечения КТ CdSe, ключевая роль отводится молекулам воды, содержащимся в воздухе. Авторы предположили, что адсорбированные молекулы воды пассивируют поверхностные состояния, увеличивая тем самым интенсивность экситонной люминесценции. Было установлено, что одновременно с увеличением интенсивности экситонной полосы, интенсивность длинноволновой полосы свечения, обусловленная рекомбинацией на дефектных состояниях, уменьшается. Предполагая, что поверхностные дефектные состояния являются центрами люминесценции, этот факт можно интерпретировать с точки зрения перераспределения рекомбинационных потоков между центрами рекомбинации.

Несколько другой подход к пояснению эффекта усиления экситонной люминесценции описан в [44]. Авторы обнаружили, что важную роль в этом эффекте играет механизм релаксации экситона. Интерпретация экспериментальных данных включает в себя безызлучательный распад экситонов на ловушках. Наблюдалась мультиэкспоненциальная кинетика затухания флуоресценции, свидетельствующая о наличии дискретного распределения ловушек. Зарегистрировано, что кинетика затухания фотолюминесценции удлиняется при освещении. Кроме того, авторы предполагают наличие фотоиндуцируемой перегруппировки молекул триоктилфосфидоксида (ТОРО), вещества, покрывающего поверхности КТ, и тем самым обеспечивающего стабилизацию ловушечных состояний. Конкретный механизм перегруппировки остается неопределенным и, по мнению авторов, точная природа пассивации поверхностных состояний не является окончательно раскрытой.

Обратимая фотоиндуцируемая флуоресценция наблюдалась не только на нуль-мерных КТ, диспергированных в различных матрицах, но и в двумерных слоях КТ в виде мульти- и монослоев [50] и в КТ, осажденных на разных подложках [42, 43].

Характерно, что в исследуемых КТ CdSe, наряду с увеличением интенсивности люминесценции при длительном времени непрерывного освещения, наблюдался эффект смещения спектра в

коротковолновую область, так называемое «голубое» смещение [41, 44, 45]. Природа этого явления связывается с окислительными процессами. Поскольку образование пленки окиси кадмия (CdO) происходит за счет атомов кадмия, то размер КТ уменьшается на несколько атомных слоев, что и проявляется в голубом смещении спектра экситонной люминесценции.

Природу ловушек пытались определить, используя метод оптически детектируемого магнитного резонанса [55]. Исследования КТ CdSe/ZnS показали, что фотогенерируемые электроны и дырки в КТ могут быть захваченными на границе между ядром и оболочкой. Было обнаружено, что оборванные связи и внешние адатомы на поверхности могут выступать в качестве безызлучательных ловушек для фотогенерированных носителей заряда.

Участие поверхностных состояний в проявлении фотоактивированных явлений, как следует из приведенных выше литературных источников, является доказанным экспериментальным фактом, однако механизм процессов, протекающих с участием поверхностных состояний (электронный, физико-химический или структурный) подлежит дальнейшему изучению. Это обусловлено тем, что синтез наночастиц методом коллоидной химии происходит в неравновесных условиях и зависит от множества факторов (условий протекания химических реакций, природы стабилизаторов роста частиц и состава органических сред, обеспечивающих стабилизацию поверхностных состояний, от концентрации и плотности наночастиц, заключенных в матрице).

На основании накопленных экспериментальных данных о фотоактивационных процессах было выделено четыре механизма, которые претендуют на объяснение физики наблюдаемых явлений [43]:

1. пассивация поверхностных состояний КТ фотоадсорбированными молекулами, например, воды [41];
2. фотоиндуцируемая трансформация поверхности [48];
3. фотонейтрализация локальных заряженных состояний КТ [49];
4. фотоионизация КТ (заряжение поверхности КТ при фотооблучении) [46].

Системный анализ влияния окружающей среды (влажности воздуха и кислорода) на фотолюминесценцию КТ CdSe и CdSe/ZnS, был выполнен на основе результатов, полученных из исследований

увеличения квантового выхода свечения в безводной среде и в среде кислорода и аргона с контролируемой влажностью. Эксперимент показал, что в условиях отсутствия влажности, ни в аргоне, ни в кислороде эффект не проявлялся. В начальный момент облучения спектр свечения КТ, находящихся в атмосфере влажного кислорода смещался в красную область, что, по мнению авторов, являлось следствием меньшего ограничения волновой функции электрона в присутствии электроотрицательных молекул кислорода. Авторы предполагают, что кислород проникает через оболочку ZnS, даже если она является «толстой». В сухом кислороде наблюдалась обратная ситуация – спектр смещался в синюю область, что может быть объяснено уменьшением размера КТ за счет образования продуктов окисления на ее поверхности, а именно окиси кадмия.

Во влажных средах аргона и кислорода эффект увеличения квантового выхода свечения существенно усиливался и это свидетельствовало о важной роли молекул воды в стабилизации фотоиндуцированных поверхностных состояний. Для того чтобы выяснить происходят ли в процессе стабилизации структурные изменения в самой воде, были проведены исследования эффекта фотоактивации в средах обычной воды  $H_2O$  и дейтериевой  $D_2O$ . Различие этих сред заключается в отличии энергии растворителей, что является следствием различий в силе и структурной упорядоченности межмолекулярных водородных связей в  $H_2O$  и  $D_2O$ . Эксперимент показал, что при одинаковых концентрациях  $H_2O$  и  $D_2O$  интенсивность свечения КТ в дейтериевой воде оказалась ниже, чем в обычной, а скорость возрастания интенсивности люминесценции в водной среде  $H_2O$  – выше.

Полученные результаты указывают на то, что стабилизация ловушечных состояний включает реорганизацию водяного окружения. Предполагается, что к усилению люминесценции приводит факт сольватации поверхностных состояний с формированием, так называемых, сольватных поверхностных состояний [45].

Другим оригинальным результатом исследования люминесценции КТ авторов этой работы является обнаруженная ими зависимость эффекта увеличения квантового выхода от уровня влажности. На основании проведенных исследований фотоактивации люминесценции КТ в средах с различной концентрацией молекул воды в окружающей среде сделано предположение о протекании двух

конкурирующих процессов, происходящих в присутствии кислорода и молекул воды. При низкой влажности, основной процесс – это реакция КТ с кислородом, а при высоком уровне влажности преобладают фотоиндуцированные взаимодействия КТ CdSe/ZnS с молекулами воды. Гидратация поверхностных состояний с получением сольватированного состояния ловушки происходит в условиях конкуренции с реакцией с гидратированным кислородом и, таким образом, при высоком уровне влажности будет высокий квантовый выход люминесценции.

Отмечая факт наличия разногласий в литературе относительно особенностей фотолюминесценции КТ CdSe/ZnS, находящихся среде кислорода или воздуха авторы [45] считают, что характер и особенности излучения образцов, находящихся в атмосфере кислорода, в значительной степени зависит от тонкого различия в уровне влажности среды. Их интерпретация результатов основана на предположении о реакции фотовозбужденных КТ CdSe/ZnS с кислородом, которая может возникнуть только в гидратированных условиях.

Все описанные выше явления необычного поведения люминесценции КТ при облучении касаются, в основном, одной полосы излучения (экситонной) и, как уже отмечалось ранее, они изучались на одних и тех же материалах, а именно, в КТ CdSe и CdSe/ZnS/ТОРО (триоктилфосфин – это вещество, используемое для стабилизации роста КТ и их поверхности).

Для более полного понимания процессов, происходящих на поверхности КТ, были проведены исследования люминесцентных свойств квантовых точек других полупроводниковых соединений, диспергированных в матрицах разной природы.

В связи с этим далее будут представлены результаты исследований люминесценции нанокристаллов сульфида кадмия, диспергированных в полимерной матрице – желатине и процессов, возникающих на межфазной границе при облучении нанокристаллов на воздухе и в вакууме. Исследовано также поведение всего спектра люминесценции нанокристаллов, включая и длинноволновую полосу, связанную с дефектами. Обсуждается природа и механизм рекомбинации краевой люминесценции.

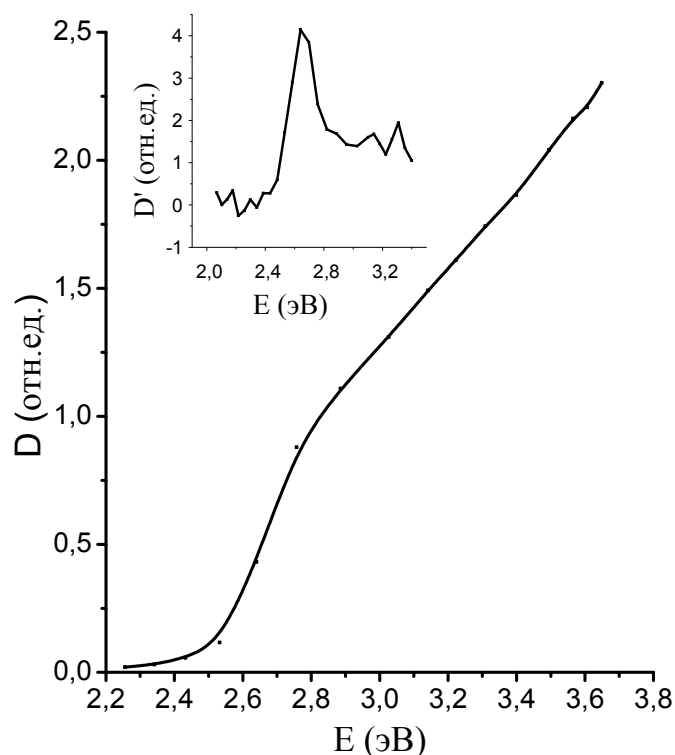
### ***1.1.3. Фотоактивация люминесценции в квантовых точках CdS, выращенных в растворе желатины***

Нанокристаллы сульфида кадмия были получены авторами работы [56] методом коллоидной химии из растворов солей кадмия и серы в водном растворе желатины. Особенностью технологии данных нанокристаллов, в отличие от других методов [41-45] с использованием органических веществ, нерастворимых в воде, является то, что они находятся в матрице, которая содержит гидрофильные молекулы и сама матрица способна поглощать воду вплоть до 100%-го ее содержания.

К технике эксперимента относятся следующие сведения. Люминесценция образцов возбуждалась твердотельным импульсным лазером с длиной волны излучения  $\lambda = 355$  нм. Для регистрации свечения использовался фотоприемник ФЭУ-106, имеющий максимальную спектральную чувствительность в области 450-550 нм. Стационарные и кинетические характеристики люминесценции регистрировались как на воздухе, так и в вакууме. В последнем случае образцы помещали в камеру, из которой откачивали воздух до давления  $10^{-2}$  мм рт.ст. Измерения проводились в интервале температур 77 - 300 К.

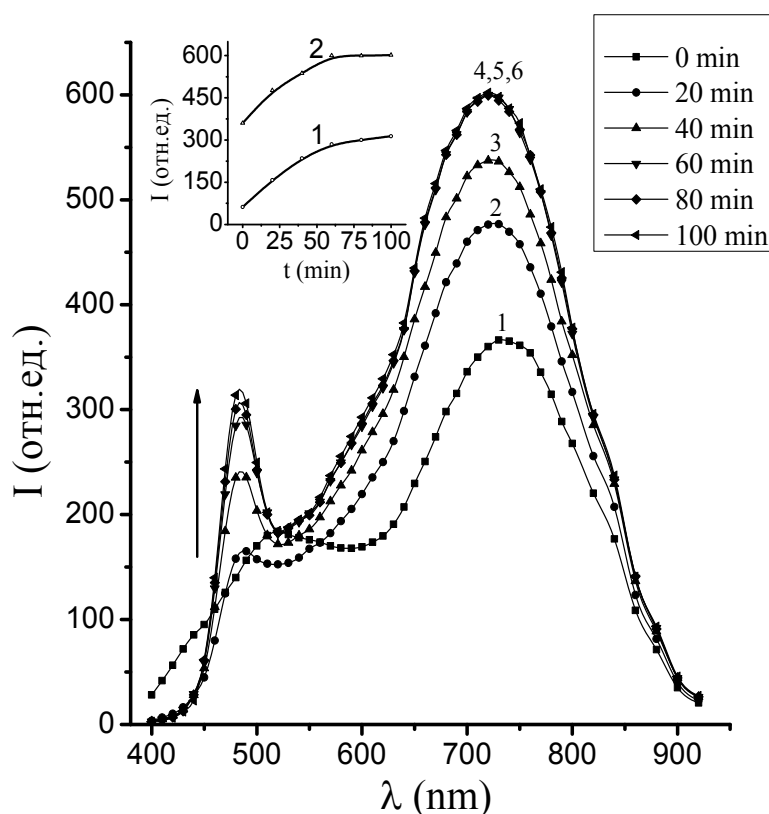
Спектр оптического поглощения синтезированных нанокристаллов показан на рис. 1.1. Длинноволновый край поглощения, соответствующий первому оптическому переходу в НК CdS, смещен относительно значения энергии ширины запрещенной зоны объемного кристалла CdS (2,5 эВ) в коротковолновую область.

Отсутствие характерных максимумов, соответствующих отдельным переходам между дискретными уровнями носителей заряда, свидетельствует о дисперсии размеров нанокристаллов. В этом случае значение эффективной ширины запрещенной зоны НК было определено из спектра первой производной оптической плотности. На графике (вставка на рис. 1.1.) наблюдается максимум, соответствующий энергии 2,64 эВ. Это значение принято за величину энергии первого оптического перехода НК. Используя выражение для размерной зависимости энергии оптических переходов [57, 58], был определен средний радиус нанокристаллов CdS, равный  $4,0 \pm 0,2$  нм.



**Рис. 1.1. Спектр поглощения НК CdS. На вставке показан спектр первой производной оптической плотности поглощения**

Исследуемые нанокристаллы CdS обнаруживали яркую люминесценцию при комнатной температуре. Как видно из рис. 1.2, в спектре люминесценции, измеренном на воздухе, в начальный момент возбуждения (кривая 1, соответствующая обозначению «0 минут») регистрируются две широкие полосы свечения - зеленая с  $\lambda_{\text{макс}} = 520$  нм и красная с  $\lambda_{\text{макс}} = 720$  нм. При дальнейшем увеличении времени облучения происходит изменение контура полосы люминесценции (кривые 2-6, соответствующие временам облучения 20-100 мин). Видно, что интенсивность полосы  $\lambda_{\text{макс}} = 720$  нм возрастает, вклад зеленой полосы в интегральном спектре уменьшается, а в коротковолновой области спектра появляется новая полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм (здесь, и на последующих рисунках, стрелкой указано направление изменения интенсивности люминесценции со временем). Кинетики коротковолновой и длинноволновой полос люминесценции показаны на вставке рис. 1.2 при этом первой испытывает насыщение длинноволновая полоса. Характерно, что интенсивность люминесценции, максимально достигнутая в результате фотоактивации, может сохраняться при хранении на воздухе в темноте на протяжении нескольких суток.



**Рис.1.2. Спектры люминесценции НК CdS, измеренные на воздухе после облучения в течение различных промежутков времени**

На вставке: кинетика роста интенсивности полос  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм (1) и  $\lambda_{\text{макс}} = 720$  нм (2)

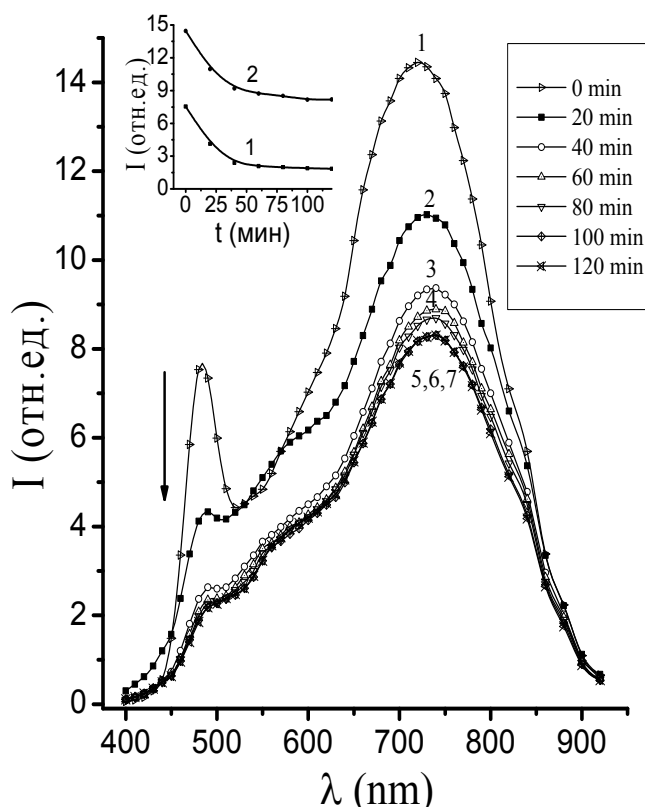
Таким образом, в исследованных нанокристаллах возникает фотоиндуцированная краевая фотолюминесценция. Заметим, что в работе [41] наблюдалось увеличение интенсивности экситонной полосы, которое сопровождалось одновременным уменьшением интенсивности «дефектной» полосы люминесценции. Как видно из рис. 1.2, в исследуемых образцах в результате облучения интенсивность длинноволновой полосы растет одновременно с интенсивностью краевой индуцированной полосой люминесценции.

В связи с этим заметим, что в данном случае маловероятным представляется механизм перераспределения фотовозбужденных носителей между каналами рекомбинации.

Для изучения условий, при которых происходит фотостимуляция полосы с  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм, были выполнены исследования люминесценции образцов в вакууме.

Обнаружено, что в противоположность росту интенсивности свечения при облучении на воздухе, в вакууме происходит обратный процесс. Как показано на рис. 1.3, в начальный момент

регистрируются две полосы 480 нм и 720 нм (кривая 1). В процессе откачки воздуха из камеры интенсивности обеих полос уменьшаются (кривые 2-7, измеренные при облучении в вакууме с интервалом 20 мин). Через 100 минут облучения в спектре свечения наблюдается практически одна длинноволновая полоса. После напуска воздуха в камеру происходит воспроизведение спектров люминесценции, то есть снова наблюдается фотостимуляция коротковолновой полосы свечения (рис. 1.4.).

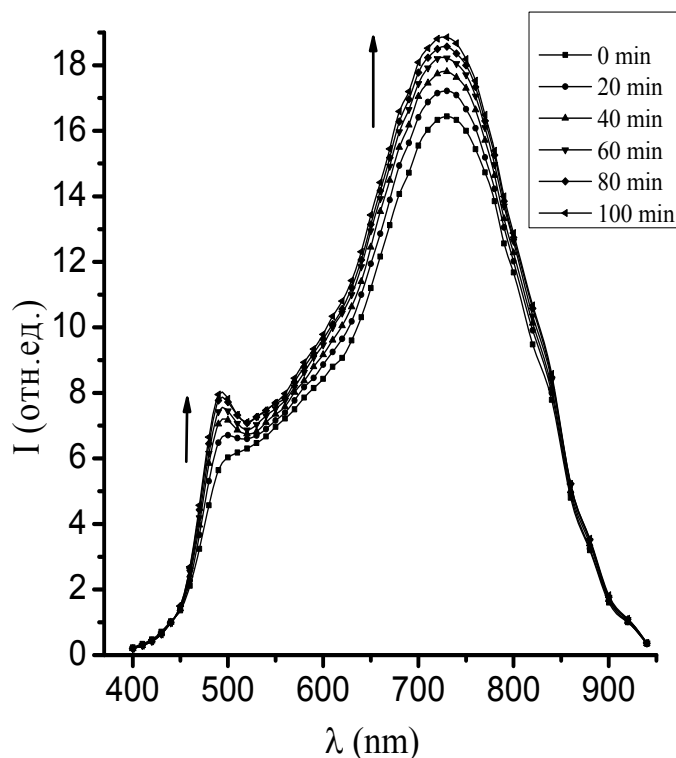


**Рис. 1.3. Спектры люминесценции НК CdS, измеренные в вакууме после облучения в течение различных промежутков времени**

На вставке: кинетика спада интенсивности полос  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм (1) и  $\lambda_{\text{макс}} = 720$  нм (2).

Данные эксперимента позволили предположить, что определяющим фактором эффекта фотостимуляции являются адсорбционные явления на поверхности нанокристаллов, а именно, адсорбция молекул воды. Действительно, в результате фотодиссоциации молекул воды образуются гидроксильные группы, которые способствуют «залечиванию» поверхностных состояний наночастиц, что делает менее эффективным безызлучательный канал рекомбинации [53, 54, 59]. В то же время, при откачке воздуха из камеры вода удаляется из образца, поверхностная рекомбинация

снова становится доминирующей. Заметим здесь, что находящийся в измерительной камере воздух содержит как молекулы воды, так и кислорода. Однако, как отмечалось выше, в сухом кислороде фотоактивационные процессы не наблюдались. В то же время желатина, в которой находятся НК, активно поглощает влагу и ее содержание зависит от влажности окружающей среды. Таким образом, можно утверждать, что именно молекулы воды ответственны за наблюдаемые особенности люминесценции.



***Рис.1.4. Спектры люминесценции НК CdS,, измеренные на воздухе после пребывания их в вакууме после облучения в течение различных промежутков времени***

В данных экспериментах не наблюдался сдвиг максимума коротковолновой полосы люминесценции и края полосы поглощения в область больших энергий. Это может свидетельствовать о том, что в исследованных образцах окислительные процессы на поверхности нанокристаллов, не являются, по крайней мере, определяющими.

Очевидно, существуют условия, при которых все же наблюдаются окислительные процессы. Экспериментально эти процессы сопровождаются уменьшением размеров нанокристаллов за счет образования оксидной оболочки на поверхности нанокристаллов и гашением люминесценции за счет появления на поверхности новых

дефектов. С другой стороны, возможны и условия, при которых осуществляются процессы пассивации поверхностных состояний, которые способствуют увеличению квантового выхода люминесценции.

Как показано в предыдущем параграфе, в противоположность сухим газам, влажные аргон и кислород влияют на фотоиндуцированное увеличение интенсивности фотолюминесценции в квантовых точках CdSe / ZnS [45]. Как экспериментально доказано в этой работе, доминирование одного из процессов (увеличение или гашение люминесценции) зависит от уровня влажности. Было установлено, что при низкой влажности, основной процесс – это реакция с кислородом, а при высоком уровне влажности преобладают фотоиндуцированные взаимодействия КТ с молекулами воды и наблюдается увеличение квантового выхода свечения. Результаты, полученные на нанокристаллах CdS в желатине, могут быть интерпретированы с точки зрения механизма, предложенного этими авторами с учетом конкуренции двух процессов – окисления поверхности и фотостимуляции свечения.

Желатина является природным полимером, который способен интенсивно поглощать влагу из окружающей среды. Нанокристаллы сульфида кадмия находятся в желатиновой матрице, которая содержит молекулы воды, концентрация которых может быть достаточно большой.

Таким образом, представленные результаты согласуются с предположениями авторов работы [45], в том, что эффект фотоиндуцированного увеличения люминесценции является результатом фотоактивации и стабилизации поверхностных ловушек при физической или химической адсорбции молекул воды и при условии высокой влажности.

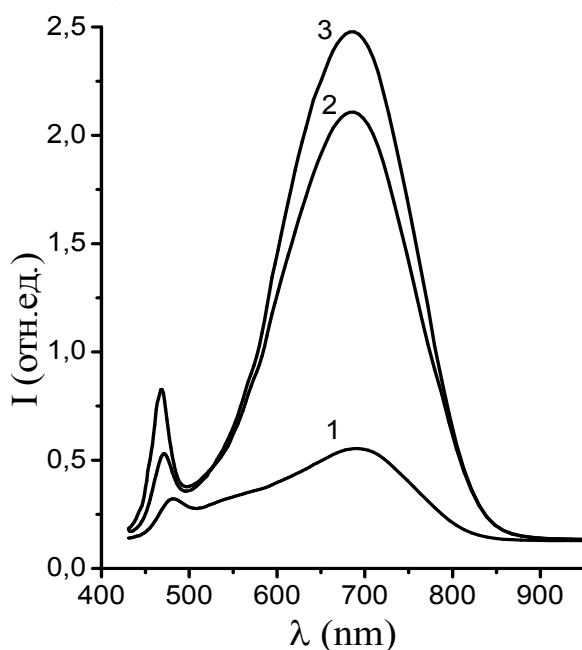
Обращает на себя внимание тот факт, что времена нарастания интенсивности люминесценции при облучении (режим фотостимуляции) на воздухе и гашения люминесценции нанокристаллов CdS в вакууме совпадают (см. вставки к рис. 1.2 и 1.3). Это может свидетельствовать об адсорбционно-десорбционных процессах в случае физической адсорбции молекул воды.

На исследованных образцах доминирующими являются полосы свечения, локализованные в области  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм и  $\lambda_{\text{макс}} = 720$  нм. Согласно литературным данным [60, 61], природа длинноволновой

полосы, связана с дефектами, образованными на поверхности нанокристаллов.

Коротковолновая полоса с  $\lambda_{\text{макс}} = 480$  нм может иметь экситонную природу или может быть связана с рекомбинацией электронов, захваченных на мелкие центры рекомбинации, с дырками в валентной зоне, что также формирует краевую полосу свечения. И экситонная, и краевая полосы люминесценции обусловлены рекомбинационными процессами, осуществляющиеся в объеме нанокристаллов [62]. В случае имеющегося распределения нанокристаллов по размерам четко разграничить эти два механизма рекомбинации не всегда является возможным.

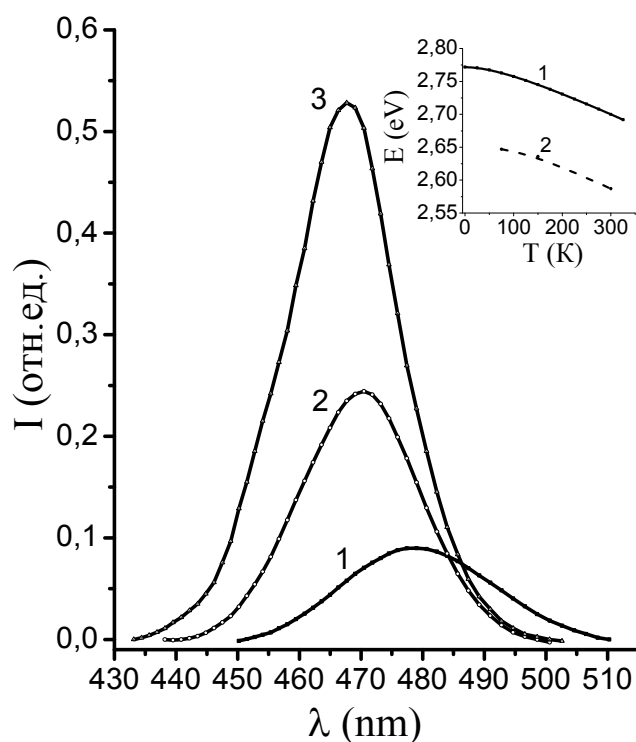
Для выяснения механизма излучения коротковолновой полосы люминесценции были проведены исследования зависимости люминесценции этих образцов от температуры. Для предотвращения воздействия атмосферного окружения, температурные измерения проводились в парах жидкого азота. До охлаждения НК CdS при температуре  $T = 300$  К была проведена их фотостимуляция лазерным излучением с длиной волны  $\lambda = 355$  нм, после которой спектр их люминесценции описывался кривой 1 на Рис. 1.5. При снижении температуры наблюдалось увеличение интенсивности как длинноволновой, так и коротковолновой полос люминесценции (кривые 2 и 3 на рис. 1.5).



**Рис. 1.5. Спектры люминесценции НК CdS, которые измерены при температурах 300 К (1), 150 К (2), и 77 К (3)**

Характерно, что с понижением температуры максимум длинноволновой полосы не смещался, а коротковолновый максимум смещался в УФ область, что проиллюстрировано на рис. 1.6. На вставке к рис. 1.6 видно, что с изменением температуры значение энергии максимума краевой полосы ФЛ смещается параллельно величине ширины запрещенной зоны НК. Энергетическое расстояние между шириной запрещенной зоны нанокристалла и энергией максимума полосы составляет 0,11 эВ. С учетом того факта, что энергия связи в полупроводниковых нанокристаллах вследствие квантового ограничения больше, чем в объемном материале, природу наблюдаемой люминесценции можно отнести к экситонной.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о существенном влиянии межфазных поверхностных процессов на люминесценцию, а влажность воздуха влияет на рекомбинационные процессы в нанокристаллах соединений  $A_2B_6$ .



**Рис. 1.6. Спектры люминесценции НК CdS при 300 К (1), 150 К (2) и 77 К (3).**

*На вставке: температурная зависимость ширины запрещенной зоны НК CdS (1) и энергетическое положение максимума краевой люминесценции НК CdS (2)*

Определяющим фактором эффекта фотостимуляции является адсорбция молекул воды на поверхности нанокристаллов. Гидроксильные группы молекул воды принимают участие в пассивации поверхностных состояний, в результате чего уменьшается вклад безызлучательной рекомбинации.

#### ***1.1.4. Фотолюминесценция нанокристаллов сульфида кадмия, легированных марганцем***

Люминофоры на основе полупроводниковых нанокристаллов являются перспективными для использования их в качестве флуоресцентных маркеров для биохимического и биомедицинского применения. Как и в случае с объемными полупроводниками, легирование нанокристаллов является одним из способов контролируемого формирования спектра свечения в требуемом спектральном диапазоне.

При легировании нанокристаллов атомами переходных металлов спектр активаторной люминесценции не зависит от их размера. В кристаллах, легированных такими примесями, ярко выражены внутрицентровые переходы, которые являются высокоэффективными. С этой точки зрения наиболее привлекательной является примесь  $Mn^{2+}$ .

Марганец является одной из наиболее изученных примесей, как в объемных, так и в нанокристаллических соединениях  $A_2B_6$  является [23-26, 63-66]. К отличительным свойствам люминесценции, обусловленной этой примесью, относится высокая эффективность, узость полосы излучения, независимость положения максимума от материала полупроводника. Это вызвано еще и тем, что в соединениях  $A_2B_6$  ( $CdS$ ,  $ZnS$ ), концентрация примеси марганца может меняться в широких пределах, что позволяет проанализировать протекание и взаимное влияние межзонных и внутрицентровых релаксационных процессов возбуждения. Кроме того, атом марганца может рассматриваться как парамагнитная примесь и это может расширить практические возможности применения легированных нанокристаллов в нанофармакологии.

Нанокристаллы  $CdS$ , легированные марганцем были получены различными методами, среди которых наиболее подходящими, с точки зрения применения их в качестве биомаркеров, являются методы синтеза из водных растворов. Кроме того, как отмечают

авторы работы [64], синтез при повышенных температурах, наиболее часто применяемый в случае использования органических стабилизаторов, является нежелательным. При малых размерах нанокристаллов при повышении температуры вследствие пересыщения раствора рост нанокристаллов происходит в сильно неравновесных условиях, что приводит к увеличению дисперсии нанокристаллов по размерам. Еще одним следствием синтеза при повышенных температурах является миграция атомов марганца к поверхности с последующим диффузией их из нанокристалла в матрицу.

Было обнаружено, что легирование марганцем приводит к появлению в спектре люминесценции нанокристаллов CdS, ZnS, ZnSe полосы, связанной с внутрицентральной люминесценцией марганца, максимум которой наблюдался в области  $\lambda_{\text{макс}} = 585$  нм, что совпадает марганцевой полосой свечения в объемных кристаллах  $A_2B_6$  [65, 67].

Установлено, что ответственным за механизм излучательной рекомбинации является переход между уровнями марганца  ${}^4T_1 - {}^6A_1$  [63, 68, 69]. В то же время интенсивность свечения зависела от технологических методов получения наночастиц и способов обработки поверхности [70, 71]. Было замечено, что в полупроводниковых нанокристаллах свечение марганцевых центров является более эффективным, чем в объемных [72]. В работе этих авторов наночастицы CdS, легированные марганцем, были получены с использованием меркаптоацетата в качестве покрывающего агента. Авторы делают вывод, что легирование ионами  $Mn^{2+}$  приводит к перераспределению рекомбинационных потоков между каналами рекомбинации, обусловленными собственными и примесными дефектами в нанокристаллах сульфида кадмия. Наличие поверхностных состояний в нанокристаллах способствует люминесценции, связанной с примесью марганца.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что актуальными остаются вопросы об условиях дефектообразования в процессе коллоидно-химического синтеза нанокристаллов и о механизме возбуждения марганцевых центров свечения. Не до конца выясненной остается и роль поверхности в излучательном процессе, связанном с примесью марганца.

Естественно предположить, что процесс легирования начинается с адсорбции примеси на поверхности наночастиц. В этом случае

адсорбционные процессы могут зависеть от параметров синтеза наночастиц и, в частности, от влияния среды, в которой диспергированы нанокристаллы.

Подвергавшиеся легированию нанокристаллы сульфида кадмия были получены коллоидно-химическим методом из водных растворов солей  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  (0,5 М) и  $\text{MnCl}_2$  ( $10^{-2}$  вес.%) в 5% водном растворе желатины. Подробное описание синтеза нанокристаллов сульфида кадмия в желатине и их легирование имеется в работах [56, 74].

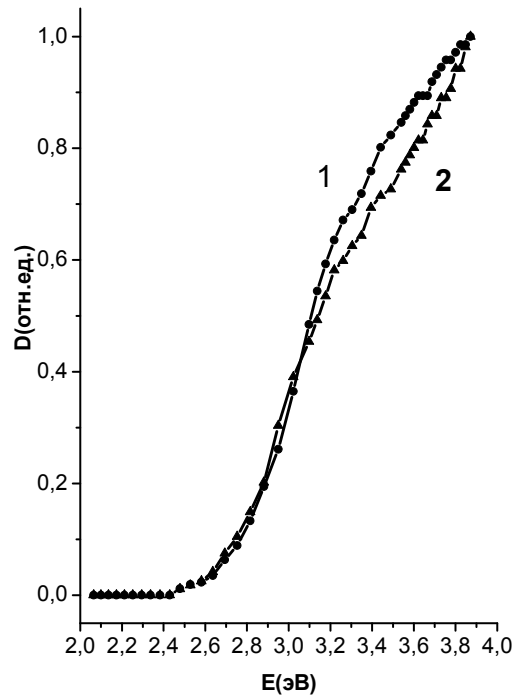
На рисунке 1.7 представлен спектр оптического поглощения нелегированных (1) и легированных марганцем (2) нанокристаллов  $\text{CdS}$ . Видно, что длинноволновый край полосы поглощения легированных образцов (кривая 2) не сместился относительно края полосы не легированных нанокристаллов (кривая 1). Это свидетельствует о том, что ионы примеси  $\text{Mn}$  не влияют на ширину запрещенной зоны нанокристаллов. Размер нанокристаллов определялся по энергии первого эффективного перехода на основании теории межзонного поглощения [57] и составил 4-5 нм.

Спектр фотолюминесценции нанокристаллов сульфида кадмия, легированного марганцем содержит широкую полосу с максимумом, локализованным у  $h\nu_{\text{max}} = 2,12$  эВ (рис. 1.8, сплошная кривая).

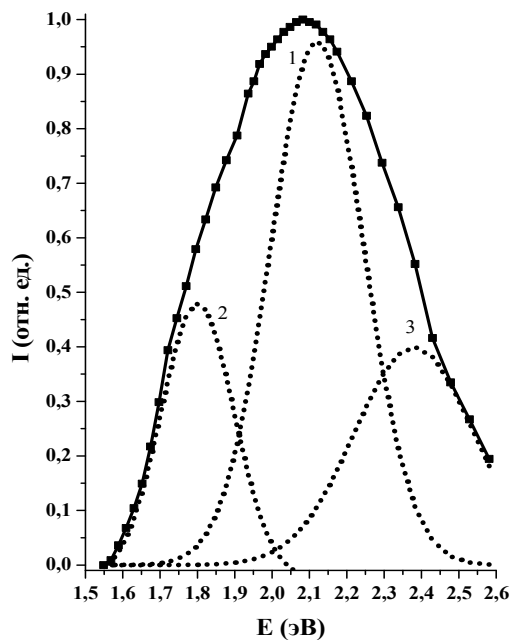
Очевидно, что наблюдаемая люминесценция НК  $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$  состоит из нескольких полос, а именно, люминесценции нелегированных НК  $\text{CdS}$ , и полосы люминесценции, связанной с ионами  $\text{Mn}^{2+}$ , которая по литературным данным локализована в области 2,12 эВ ( $\lambda_{\text{max}} = 585$  нм).

Следует заметить, что полоса люминесценции нелегированных НК  $\text{CdS}$  является также сложной и состоит из двух полос свечения  $\lambda_1 = 520$  нм и  $\lambda_2 = 685$  нм ( $h\nu_{\text{max}} = 2,38$  и 1,81 эВ, соответственно) и соотношение интенсивностей этих полос, как было показано ранее [61] зависит от соотношения концентраций  $\text{Cd}$  и  $\text{S}$ .

Анализ сложной полосы фотолюминесценции нанокристаллов  $\text{CdS}:\text{Mn}^{2+}$  был осуществлен с помощью метода разложения на элементарные полосы. В данном случае наблюдаемая полоса аппроксимировалась тремя полосами Гауссовой формы (рис. 1.8, кривые 1, 2, 3).



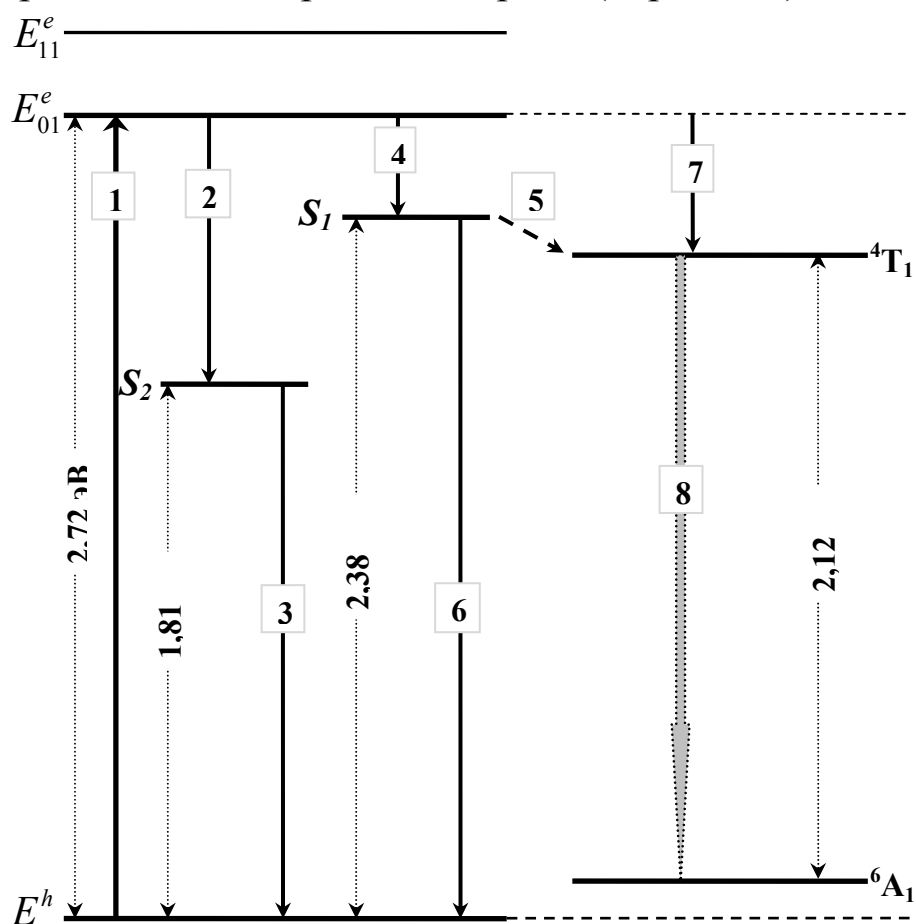
**Рис. 1.7. Нормированные спектры поглощения нелегированных (1) и легированных марганцем (2) нанокристаллов CdS**



**Рис. 1.8. Спектр фотолюминесценции нанокристаллов  $CdS:Mn^{2+}$**   
Кривые, обозначенные пунктиром, соответствуют гауссовым кривым с максимумами 2,12 (1), 1,81 (2) и 2,38 (3) эВ

В соответствии с вышесказанным, возможные излучательные переходы соответствующие указанным полосам показаны на рис. 1.9.

Переход 1 соответствует возбуждению длиной волны из области собственного поглощения CdS. Свободные носители захватываются как на центры, связанные с поверхностными дефектами в сульфиде кадмия, переходы 2 и 4, так и на возбужденный уровень иона марганца, переход 7. Переходами 3 и 6 показана излучательная рекомбинация на поверхностных уровнях CdS, а переход 8 соответствует внутрицентровому переходу между уровнями  ${}^4T_1$  –  ${}^6A_1$  в ионе  $Mn^{2+}$ . В связи с тем, что концентрация поверхностных дефектов в нанокристаллах больше по сравнению с концентрацией марганца, то захват на уровни поверхностных состояний преобладают. Так как энергия некоторых поверхностных уровней близка к энергии возбужденного уровня марганца, то возможен механизм резонансной передачи энергии (переход 5).



**Рис. 1.9. Схема оптических переходов в CdS:Mn<sup>2+</sup>**  
 Пояснение в тексте

Можно предположить, что марганцевые центры, соответствующие полосе люминесценции с  $\lambda_{\max} = 585$  нм могут возбуждаться за счет резонансного механизма переноса энергии от центров, которые в нелегированном сульфиде обуславливают полосу с  $\lambda_{\max} = 650$  нм. Этот вывод подтверждается следующими фактами: 1) температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции полосы  $\lambda_{\max} = 580$  и 650 нм имеют одинаковую энергию активации; 2) размер синтезированных нанокристаллов равен 4-5 нм, что обеспечивает выполнение необходимого условия для резонансного взаимодействия центров, а именно, малого расстояния между ними; 2) с увеличением интенсивности марганцевой полосы  $\lambda_{\max} = 580$  нм интенсивность полосы  $\lambda_{\max} = 650$  нм уменьшается, что является доказательством участия в рекомбинационных процессах донорных центров одинаковой природы, а именно, поверхностных состояний.

Таким образом, легирование нанокристаллов CdS марганцем приводит к появлению в спектре люминесценции внутрицентральной полосы Mn, характерной для перехода  ${}^4T_1 - {}^6A_1$ . Спектр является неэлементарным, содержит три полосы свечения: наряду с марганцевой полосой (2,12 эВ), присутствуют две полосы, характерные для нелегированного CdS с энергией 1,81 и 2,38 эВ - (685 и 520 нм соответственно), интенсивность которых уменьшается при увеличении концентрации ионов  $Mn^{2+}$ . Это происходит за счет перераспределения неравновесных носителей по каналам рекомбинации. При появлении нового канала, связанного с примесью марганца, часть носителей рекомбинирует через марганцевые центры.

Поверхностные состояния принимают участие в механизме возбуждения ФЛ НК CdS:Mn<sup>2+</sup>, который реализуется как захват неравновесных носителей из зоны проводимости на эти состояния с последующей резонансной передачей энергии на возбужденный уровень Mn<sup>2+</sup>.

## Глава 1.2. Полупроводниковые квантовые точки как основа для люминесцентных биосенсоров

### *1.2.1. Уникальные свойства квантовых точек, определяющие перспективность их в биомедицинских приложениях*

Квантовые точки являются новым классом неорганических флуорофоров, которые приобретают широкое признание благодаря своим исключительным фотофизическим свойствам. Квантовые точки имеют большой потенциал практического применения. Они быстро применяются для существующих перспективных технологий и могут играть важную роль во многих областях. Первые реальные практические применения полупроводниковых квантовых точек относятся к биомедицине и базируются на многочисленных исследованиях, проводимых в этом направлении, что отражено, например, в работах [16-31, 84]. Использование полупроводниковых люминесцирующих КТ и наноструктур на их основе в различных областях биологии и медицины обусловлено развитием технологии контролируемого синтеза, разработкой методов управления состоянием их поверхности с учетом химического состава поверхности и окружающей среды, и поиском способов введения КТ в полимерные микросферы и др.

Первые полупроводниковые КТ были синтезированы в стеклянных матрицах. Оптические спектры таких стекол обнаруживали квантово-размерный эффект, за который были ответственны нанокристаллы соединений  $CdS_xSe_{1-x}$ . С последующим развитием технологии наноразмерных полупроводниковых кристаллов преимущество получили методы коллоидной химии, которые отличаются относительной простотой и многофункциональностью способов управления свойствами выращенных материалов. Синтез нанокристаллов при химическом способе получения, осуществляется в средах, которые стабилизируют размер нанокристаллов и предотвращают их агрегацию. По причине большого отношения поверхности к объему люминесцентные свойства КТ оказываются очень чувствительными к различным воздействиям окружающей среды. Исследования высокой химической активности поверхности выращенных изолированных КТ

стимулировали разработку методов формирования наноструктур типа ядро-оболочка. Функцию покрывающего агента (оболочки) выполняли органические или неорганические соединения. Однако, и в этом случае, как было показано в первой главе настоящего раздела, поверхностные состояния, обусловленные ненасыщенными валентными связями, все еще оказывают существенное влияние на излучательные характеристики наноструктур. С другой стороны такая химическая активность поверхности КТ является положительным фактором при использовании их в качестве сенсорных элементов, так как взаимодействие с аналитом происходит именно на поверхности.

До появления КТ, как нового класса неорганических флуорофоров, для исследований биологических объектов применялись флуоресцентные методы с использованием органических флуорофоров (флуоресцентных красителей). Сейчас доступны как традиционные органические красители, так и квантовые точки неорганического происхождения.

Обладая уникальными оптическими и электронными свойствами, квантовые точки имеют определенные преимущества по сравнению с традиционными люминесцентными органическими красителями в химических и биологических исследованиях. Авторами обзора по флуоресцентным полупроводниковым нанокристаллам, применяемым в биологии и медицине [85], эти преимущества обозначены следующим образом.

- Размеры полупроводниковых нанокристаллов (2-10 нм) сопоставимы с размерами биологических молекул – белков, нуклеиновых кислот. Например, размер белковых молекул и надмолекулярных белковых комплексов колеблется от 1 до 1000 нм, диаметр спирали ДНК составляет 2 нм. Соразмерность биологических структур с нанокристаллами облегчает применимость последних в нанобиотехнологиях.
- Нанокристаллы обладают высоким квантовым выходом свечения (свыше 70%), который достигнут благодаря оптимизации технологических параметров синтеза, последующего формирования наноструктур с помощью подбора соответствующих покрытий поверхности с привлечением анализа термодинамических и физико-химических процессов на межфазной границе нанокристаллов с окружением.

- Наряду с высокой интенсивностью люминесценции, КТ обладают высоким коэффициентом экстинкции, который возрастает с уменьшением длины волны и превосходит коэффициент экстинкции органических флуорофоров в десятки раз.
- Поглощение и возбуждение флуоресценции КТ характеризуются широкой полосой, которая охватывает всю видимую область спектра (380 ÷ 760 нм). Это позволяет одновременно возбуждать квантовые точки разных размеров, а, следовательно, и цветов свечения, одним источником света. В то же время спектры возбуждения органических красителей характеризуется узкими полосами с определёнными положениями максимумов, для чего требуются источники возбуждения с различными длинами волн.
- Существенным недостатком органических красителей является их низкая фотостабильность. Под действием возбуждающего света уже в течение нескольких минут происходит тушение красителей, в то время как люминесценция нанокристаллов остается стабильной в течение сотен часов.
- Большой сдвиг Стокса флуоресценции КТ, а также возможность использовать длину волны возбуждения, существенно отличающуюся от длины волны излучения, создают благоприятные условия для повышения чувствительности регистрации отклика от исследуемого объекта, особенно в том случае, когда исследуемый объект обладает собственной люминесценцией.

Таким образом, из выше приведенного видно, что коллоидные полупроводниковые люминесцентные КТ оказываются подходящими и перспективными объектами для биомедицинских применений.

### ***1.2.2. Некоторые особенности и направления применения квантовых точек в биомедицине***

Необходимым условием для каждого конкретного применения наночастиц в биосенсорике является надлежащая функционализация их поверхности, которая определяет их взаимодействие с окружающей средой. Эти взаимодействия, в конечном счете, влияют на коллоидную стабильность частиц и могут проявиться в контролируемой сборке или при доставке наночастиц к мишени, например, с помощью соответствующих функциональных молекул,

прикрепленных к поверхности частиц. Обзор различных стратегий модификации поверхности и функционализации неорганических коллоидных полупроводниковых наночастиц, таких как CdSe / ZnS представлен в работе [39].

При биологических исследованиях, как в естественных условиях «in vivo», так и в искусственных «in vitro», общей проблемой для всех типов КТ является их растворимость в воде. Авторами работы [26] был разработан простой и экологически чистый метод синтеза квантовых точек CdS в водных растворах при комнатной температуре. Синтезированные КТ CdS показывали длительный срок службы и превосходную стабильность в деионизированной воде, в фосфатно-солевом буферном растворе (phosphate-buffered saline) и в цитозоле в течение более чем 26 дней. Однако, большинство синтезируемых полупроводниковых нанокристаллов соединений А2В6 покрыты органическими субстанциями и растворяются только в органических средах. Для таких квантовых точек становится необходимым перевод их в водную фазу. К наиболее эффективным методам приготовления высокостабильных водорастворимых нанокристаллов относятся:

метод замещения гидрофобных покрытий гидрофильными лигандами;

метод формирования изолирующего полимерного слоя вокруг нанокристалла, при котором гидрофильные фрагменты покрытия обращены в водный раствор;

включение нанокристаллов в полимерные микросферы [25, 85].

Следует отметить, что в последнем случае одновременно с солюбилизацией поверхности происходит, как изоляция нанокристаллов от окружающей среды, так и появляется способность ковалентного присоединения к микросферам биологических молекул (антитела, белки, ДНК), что позволяет осуществлять селективное связывание их с биологическими объектами. Здесь возникает одно из возможных применений флуоресцирующих микросфер в проточной флуоцитометрии.

Идея заключается в том, что каждую микросферу возможно ввести заданное количество нанокристаллов заданных цветов (цвет свечения связан с размером нанокристалла) и разной интенсивности

свечения. Таким образом, оказывается возможным провести спектральное кодирование микросфер. Число вариантов растёт с увеличением числа цветов и интенсивностей. По сообщению авторов работы [85], система с 5-6 цветами и 6 уровнями интенсивности даёт 10000-400000 вариантов распознаваемых кодов.

Новые поколения КТ имеют далеко идущий потенциал для изучения внутриклеточных процессов на уровне одиночных молекул, для изображения живых клеток с высоким разрешением и наблюдения живых клеток в естественных условиях (*in vivo*) в течение длительного времени, для диагностики заболеваний [18, 27, 29, 31].

Высокая яркость люминесценции КТ позволяет повысить чувствительность методов детекции, что реализуется в методе одномолекулярной флуоресцентной спектроскопии при наблюдении движений отдельных молекул и даёт возможность отслеживать их эволюцию и взаимодействие в реальном времени.

## **Заключение**

Поверхностность квантовых точек играет существенную роль в протекании рекомбинационных процессов. Понимание природы физико-химических явлений, которые происходят на границе квантовой точки с окружающей средой и обуславливают проявление необычных люминесцентных свойств, является особенно актуальным для разработки наносенсорных устройств. Необходимость интенсивных исследований межфазных процессов в нанокристаллах и наногетероструктурах на их основе мотивирована тем фактом, что чувствительность к анализируемым средам в наносенсорах определяется состоянием поверхности, которая в нанокристаллах является чрезвычайно химически активной. Высокая реакционная способность нанокристаллов часто приводит к потере их индивидуальных свойств и свойства нанокристаллов определяют процессы, разыгрывающиеся на их поверхности, а не в объёме. Примером этому служат и явление усиления люминесценции на воздухе, и эффекты смещения максимумов полос свечения под действием света из области собственного поглощения нанокристаллов, и мерцание одиночных квантовых точек. Действительно, перечисленные особенности наблюдаются на всех полупроводниковых нанокристаллах и наноструктурах соединений

A2B6 и не зависят от методов их получения. Особенности наблюдаемых явлений одинаково проявляются и в наноструктурах CdSe/ZnS, выращенных в разных органических средах, и в нанокристаллах CdS, выращенных в природном полимере – желатине. В то же время, механизм этих явлений окончательно не выяснен. В одном из последних детальных исследований зависимости люминесценции от концентрации водяных паров предложена модель поверхности с сольватированными ловушками, образованными молекулами воды, которые обуславливают усиление свечения ловушками синглетного кислорода, играющими особую роль в окислении поверхности. Однако экспериментальных подтверждений относительно самой природы ловушек не приведено. Отсутствует и рассмотрение всего комплекса наблюдаемых поверхностных явлений с обобщенной позиции единой модели.

Таким образом, задача сохранения как собственных свойств наночастиц, так и формирование химии поверхности наночастиц и химических способов связывания поверхности с матрицей по заданной программе остается актуальной и по сегодняшний день. В подтверждение этому свидетельствует то, что решению проблемы межфазных взаимодействий между квантовой точкой и матрицей, между квантовыми точками, между квантовой точкой и металлами (в частности, благородными) посвящены многочисленные публикации последних лет, например, [75-80].

Остается актуальным и вопрос о легировании нанокристаллов. Это относится, как технологии легирования, так и процессам возбуждения и рекомбинации в легированных нанокристаллах. Представляет интерес выяснение механизма легирования нанокристаллов, который, вследствие их нанометрового размера, отличается от такового в объемных полупроводниках. Этот вопрос также тесно связан и с процессами диффузии примеси, и с ее электрической активностью. Так, группой учёных под руководством Дэвида Норриса (David Norris) [81, 82] было обнаружено, что добавка нескольких атомов серебра в наночастицу CdSe приводит к существенному увеличению интенсивности ее флуоресценции. При этом допирование сначала приводит к появлению n-типа проводимости, которая с увеличением концентрации примеси меняется на p-тип. Такое явление наблюдалось впервые и его механизм нуждается в дальнейшем изучении.

Отличительной особенностью люминесценции легированных нанокристаллов, по сравнению с объемными полупроводниками, является то, что поверхностные дефекты играют особую роль в процессах возбуждения и рекомбинации. Результаты исследования люминесценции нанокристаллов CdS, легированных атомами металла марганца показали, что возбуждение марганцевой люминесценции может осуществляться посредством передачи энергии от состояний собственных дефектов возбужденному состоянию марганцевого центра. В этом случае имеет место более эффективное излучение, формирующее полосу в видимой области спектра.

Как показывают экспериментальные исследования, наблюдаемые особенности фотолюминесценции полупроводниковых нанокристаллов обусловлены большой концентрацией поверхностных дефектов. Эти дефекты играют роль безызлучательных центров рекомбинации или «ловушек» для возбужденных электронно-дырочных пар. Тем не менее, если с помощью технологических приемов удастся нивелировать роль поверхностных дефектов, то появляется уникальная возможность использовать преимущества наноразмерных полупроводников в наносенсорном приложении, как указывается, например, в работах [27, 28, 31, 83]. Большим преимуществом в этом случае обладают полупроводниковые нанокристаллы с высоким квантовым выходом свечения [84-86]. Люминесцирующие нанокристаллы являются идеальным средством для сверхчувствительной многоцветной регистрации биологических объектов, а также для медицинской диагностики. Нанокристаллы с высоким значением квантового выхода люминесценции можно использовать в качестве сенсорных устройств для анализов малых объемов исследуемого материала, в создании на их основе различных флуоресцентных наноразмерных датчиков.

## **Список использованной литературы**

1. И.А. Акимов, И.Ю. Денисюк, А.М. Мешков, Нанокристаллы полупроводников в полимерной матрице - новые оптические среды, Оптика и спектроскопия, 72 (4) (1992) 1026-1032.
2. A.P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, Science, 271 (5251) (1996) 933–937

3. A.P. Alivisatos, Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), 13226-13239.
4. A. Eychmuller, Structure and photophysics of semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem., B.*, 104 (2000), 6514-6528
5. J.R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, C. Murphy, Luminescence spectral properties of CdS nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.*, 103, (1999) 7613-7620.
6. R.J. Lakowicz, I. Gryczynski, G. Piszczek and C.J. Murphy, Emission spectral properties of cadmium sulfide nanoparticles with multiphoton excitation, *J. Phys. Chem.B.*, 106 (2002) 5365-5370.
7. Y.Yin, A.P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface, *Nature*, 437 (2005) 664-670.
8. J. Lee, V.C. Sundar, J.R. Heine, M.G. Bawendi, K.F. Jensen, Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites. *Advanced Materials*, 12 (15) (2000) 1102–1105.
9. E.I. Zenkevich, T. Blaudeck, A. Heidernaetsch, C. Borczykowski, H. Graf, *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting, 2009*, World Scientific (2009) 144-147.
10. I.Dian, K.Luterova, L.Pelant, J.Buršik, D.Nižňansky, Electroluminescence from sol –gel derived film of CdS nanocrystals, *Phys. stat. sol. (a)*, 184 (2) (2001) ,437-441.
11. A.Saha, V. Kishore, K.S. Chellappan, , J. Ghatak, R. Datta, and R.Viswanatha, Near-unity quantum yield in semiconducting nanostructures: structural understanding leading to energy efficient applications, *Phys. Chem. Lett.*,\_4 (20) (2013) 3544–3549.
12. J.S. Jonathan, P. Snee, S. Coe-Sullivan, J.P.Zimmer,J.E. Halpert, A. Polina, L. Kim, V. Bulovic, M.G. Bawendi, Core-shell semiconductor nanocrystal, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (35) (2006) 5796–5799.
13. Q.Sun, W.Y. Andrew, L.S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C.Yang, Y. Li, Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots, *Nature Photonics*, 1 (12) (2007)717–722.
14. S.Coe, W.K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices, *Nature* 420 (2002) 800-803. doi:10.1038/nature01217.
15. V.I Klimov, S.A.Ivanov, J.Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J.A. McGuire, A. Piryatinski, Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals", *Nature*, 447 (7143) (2007) 441 – 446.
16. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss S, A.P.Alivisatos , Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, 281 (5385) (1998) 2013 – 2016. DOI: 10.1126/science.281.5385.2013

17. X. Gao, Y. Cui, R.M. Levenson, L.W. Chung, S. Nie, In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.*, 22 (8) (2004) 969–976.
18. X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics, *Science*, 307 (5709) (2005) 538 -544.
19. F. Pinaud, X. Michalet, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Iyer, and S. Weiss, Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes, *Biomaterials*. 27 (9) (2006) 1679–1687.
20. J.M. Klostranes, W.C. Chan. Quantum Dots in Biological and Biomedical Research: Recent Progress and Present Challenges , *Advanced Materials*, 18 (15) (2006) 1953 – 1964.
21. С. В. Ремпель, Н. С. Кожевникова, Н. Н. Александрова, А. А. Ремпель Флуоресцентные наночастицы CdS для визуализации структуры клеток, *Неорганические материалы*, 47 (3) (2011) 271 – 275.
22. P. Sharma, S. Brown, G. Walter, S. Santra, B. Moudgil. Nanoparticles for bioimaging, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126 (2006) 471 – 485.
23. Y. Wang, L. Chen, Quantum dots, lighting up the research and development of nanomedicine *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 7 (2011) 385 – 402.
24. T. Jamieson, R. Bakhshi, D. Petrova, R. Pockock, M. Imani, A.M. Seifalian, Biological applications of quantum dots, *Biomaterials* , 28 (2007) 4717–4732.
25. S. Jin, Y. Hu, Z. Gu, L. Liu, and H.C. Wu, Application of Quantum Dots in Biological Imaging, *Journal of Nanomaterials*, 2011 (2011) 834139 – 834152.
26. H. Li , W.Y. Shih , W.H. Shih, Synthesis and Characterization of Aqueous Carboxyl-Capped CdS Quantum Dots for Bioapplications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 2013-2019.
27. B.A. Kairdolf, A.M. Smith, T.H. Stokes, M. D. Wang, A. N. Young, and S. Nie, Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 6 (2013) 143 -162.
28. A. Albanese, P.S. Tang, and W.C. Chan, The Effect of Nanoparticle Size, Shape, and Surface Chemistry on Biological Systems, *Annual Review of Biomedical Engineering*, 14 (2012) 1 -16.
29. S. Nie, Y. Xing, G.J. Kim, and J.W. Simons. Nanotechnology Applications in Cancer, *Annual Review of Biomedical Engineering*, 9 (2007) 257 – 288.
30. Г.Г. Зегря, Новый метод диагностики аминокислот с помощью полупроводниковых квантовых точек, *Письма в ЖТФ*, 32 (4) (2006) 75–81.

31. T.Xia, N.Li, and X.Fang. Single-Molecule Fluorescence Imaging in Living Cells Annual Review of Physical Chemistry, 64 (2013) 459 -480.
32. L.Spanhel, M.Haase, H.Weller, and A.Henglein. Photochemistry of Colloidal Semiconductors. 20. Surface Modification and Stability of Strong Luminescing CdS Particles. J. Am. Chem. SOC, 109 (1987) 5649-5655.
33. V. Sperling, U.Woggon,A. Lohde,T. Haalboom, Coexistence of dot and wire-like structures of CdS embedded in a polymer. Journal of Luminescence, 72-74 (1997) 395 – 397.
34. E.Jang,S. Jun,Y.Chung and L.Pu, Surface Treatment to Enhance the Quantum Efficiency of Semiconductor Nanocrystals,. J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 4597-4600.
35. D.Kim, A.Nabeshima and M.Nakayama. Preparation of ZnS-CdS Alloy Quantum Dots by Chemical Methods and Size-Selective Photoetching Effects on Size Distribution. Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 1514-1517.
36. Y.Yin,P.A.Alivisatos, Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. Nature, 437 (2005) 664-670.
37. L.Chunhua,L.Bo, P.Hui, T. Xiaodong, W.Yiting, T.Jadranka. The Effect of Photo-Irradiation on the Optical Properties of Thiol-Capped CdTe Quantum Dots. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12 (4) (2012) 2998-3005.
38. D.Kim, N.Teratani, K.Mizoguchi, H.Nishimura, M.Nakayama. Self-Narrowing and Photoetching Effects on the Size Distribution of CdS Quantum Dots Prepared by a Reverse -Micelle Method, Jpn.J.Appl.Phys., 41 (2002) 5064-5068.
39. R. A. Sperling and W. J. Parak Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles Phil. Trans. R. Soc. A, 368 (2010) 1333–1383.
40. D. A. Hines and P.V. Kamat. Quantum Dot Surface Chemistry: Ligand Effects and Electron Transfer Reactions. The Journal of Physical Chemistry C., 117 (2013) 14418-14426.
41. S.R. Cordero, P.J. Carson, R.A. Estabrook, G.F. Strouse, S.K. Buratto, Photo-Activated luminescence of CdSe quantum dot monolayers. J. Phys. Chem. B., 104 (2000) 12137.
42. J. Kimura, T. Uematsu, S. Maenosono, Y. Yamaguchi, Photoinduced fluorescence enhancement in CdSe/ZnS quantum dot submonolayers sandwiched between Insulating layers: Influence of dot proximity. J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 13258- 13264.
43. T. Uematsu, S. Maenosono, Y. Yamaguchi, Photoinduced fluorescence enhancement in mono- and multilayer films of CdSe/ZnS. quantum dots: dependence on intensity and wavelength of excitation light. J. Phys. Chem. B., 109 (2005) 8613- 8618.

44. M. Jones, J. Nedeljkovic, R.J. Ellingson, A.J. Nozik, G. Rumbles, Photoenhancement of luminescence in colloidal CdSe quantum dot solutions, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 11346.
45. K. Pechstedt, T. Whittle, J. Baumberg, T. Melvin, Photoluminescence of colloidal CdSe/ZnS quantum dots: the critical effect of water molecules. *J. Phys. Chem. C.*, 114 (2010) 12069–12077.
46. Y. Ito, K. Matsuda, D. Kanemitsu, Photoluminescence intermittency in single CdSe nanoparticles: environment dependence . *J. Lumin.*, 128 (5-6) (2008) 868 – 870.
47. A.L.Efros, M. Rosen, Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 1110.
48. Y. Ito, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces. *Phys. Rev. B.*, 75 (3) (2007) 033309- 0333013.
49. M.Oda, A.Hasegawa, N.Iwami, K.Nishiura, N.Ando, A.Nishiyama, H.Horiuchi, T.Tani, Reversible photobleaching of CdSe/ZnS/TOPO nanocrystals. *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*, 56 (1-2) (2007) 241-245.
50. J. Muller, J.M. Lupton, A.L. Rogach, J. Feldmann, D.V. Talapin, H. Weller, Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 85 (3) (2004) 381-383.
51. B.C. Hess, I.G. Okhrimenko, R.C. Davis, B.C. Stevens, Q.A. Schulzke, K.C. Wright, C.D. Bass, C.D. Evans, S.L. Summers, Surface transformation and photoinduced recovery in CdSe nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 3132 - 3135
52. V.M. Skobeleva, V.A. Smyntyna, N.V.Malushin, Influence of technological factors on the optical properties of CdS nanocrystals. In proceedings of the Ukrainian Congress "Physics in Ukraine", Odessa, Ukraine, October 3-6, (2005) 179.
53. V.A. Smyntyna, V.M. Skobeleva, I.P. Nagulyak, The influence of external factors on the stability of the optical properties of nanocrystals of CdS. In Proceedings of the 3rd International Scientific and Technical conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies", Odessa, Ukraine, June 2-7, (2008)
54. V.A.Smyntyna, V.M.Skobeleva, N.V.Malushin, A.D.Pomogailo, Influence of humidity on the luminescence properties of CdS nanocrystals. // In Book of abstracts of the 2nd International Scientific and Technical Conference «Sensors electronics and microsystems technology», Odessa, Ukraine, June 26-30, (2006) 41-42.

55. E. Lifshitz, A.Glozman, I.D.Litvin, H.Porteanu, Optically Detected Magnetic Resonance Studies of the Surface/Interface Properties of II-VI Semiconductor Quantum Dots, *J. Phys. Chem.B.*, 104 (2000), 10449-10461.
56. В.М.Скобеєва, В.А.Сминтина, Н.В.Малушин, Спосіб отримання наночастинок сульфїду кадмію для люмінофорів. Патент №29893. Бюл. №2 от 25.01.2008.
57. А.Л.Эфрос, Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре *Физ. и техн. полупроводников*, 16 (7) (1982) 1209–1214.
58. А.І.Екимов, А.Л.Ефрос, А.А.Онушченко, Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communication*, 56 (11) (1995) 921-924.
59. К.К.Nanda., S.N.Sahu, Photoluminescence of CdS Nanocrystals: effect of ageing. *Solid State Communications*, 111 (1999) 671-674.
60. A.G.Rolo, M.V.Stepikhova, S.A.Filonovich C.Ricollean, M.I.Vasilevsky, M.I.M.Gomes, Microstructure and Photoluminescence of CdS-Doped Silica Films Grown by RF Magnetron Sputtering, *Phys.stat.sol. (b)*, 232 (1) (2002) 44-49.
61. V.A. Smyntyna, V.M.Skobeeva, N.V.Malushin. The nature of emission centers in CdS nanocrystals, *Journal of Radiation Measurements*, 42 (2007) 693-696.
62. E.Jang, S.Jun, Y.Chung and L.Pu, Surface treatment to enhance the quantum efficiency of semiconductor nanocrystals, *J. Phus. Chem. B*, 108 (2004) 4597-4600
63. В.Ф.Агемян, Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа II-VI, *Физика твердого тела*, 44 (11) (2002) 1921-1939.
64. C.Jin, Yu.Jiaqi, L.Sun, K.Dou, S.Hou, J.Zhao, Y.Chen, S.Huang, Luminescence of ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanocrystals, *Journal of Luminescence*, 66-67 (1996) 315 -318
65. Yu.F. Vaksman, Yu.A. Nitsuk., V.V. Yatsun, Yu.N. Purtov, A.S.Nasibov, P.V. Shapkin, Optical Properties of ZnSe: Mn Crystals. *Photoelectronics*, 18 (2009) 61-64
66. A.V.Ageeth, B.Rickvan, F.Joke, A.Meijerink Temperature dependence of the luminescence of nanocrystalline CdS/Mn<sup>2+</sup>, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) P. 247-252
67. Физика и химия соединений A<sup>II</sup> - B<sup>VI</sup>. Гер. с англ. под ред. С.А. Медведева, 1970. М.: Мир. 624 с.
68. S. Liu, F. Liu, H. Guo, Z.Zhang, Z. Wang, Surface States induced photoluminescence from Mn<sup>2+</sup> doped CdS nanoparticles, *Solid State Communications*, 115 (2000) 615-618
69. F.J. Brieler, P.Grundmann, M. Fröba, L. Chen , P.J. Klar , W. Heimbrodт , H.A. Krug von Nidda, T. Kurz ,A. Loidl , Comparison of the magnetic and optical

- properties of wide-gap (II, Mn)VI nanostructures confined in mesoporous silica, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005 (18) (2005) 3597-3611.
70. B. Bhattacharjee, D. Ganguli, K. Iakoubovskii, A. Stesmans, S. Haudhuri Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS : Mn<sup>2+</sup> nanocrystallites embedded in a silica matrix, *Bull. Mater. Sci.*, 25 (3) (2002) 175–180.
  71. S. Benedikt, Y. Axmann, H. Hofmann, A.P. Fink Optical properties of annealed Mn –doped ZnS nanoparticles, *Journal of Luminescence*, 128 (2008) 92-98.
  72. S.M. Liu, F.Q. Liu, H.Q. Guo, Z.H. Zhang, Z.G. Wang, Surface states induced photoluminescence from Mn<sup>2+</sup> doped CdS nanoparticles, *Solid State Communications*, 115 (11) (2000) 615-618.
  73. Н.В. Малушин, В.А. Смынтина, В.М. Скобеева, Д.А. Струц, Т.Ф. Завезион, Люминесценция нанокристаллов CdS:Mn<sup>2+</sup>, 4<sup>а</sup> Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка і мікросистемні технології”, Україна, Одеса, 28 червня – 2 липня (2010) 243.
  74. V. M. Skobeeva,, V. A. Smyntyna, O. I. Sviridova, D. A. Struts, A. V. Tyurin, Optical properties of cadmium sulfide nanocrystals obtained by the sol-gel method in gelatin *Journal of Applied Spectroscopy* 76 (2008) (.4) 576 – 582.
  75. V. Smyntyna, B. Semenenko, V. Skobeeva and N. Malushin, Photoactivation of luminescence in CdS nanocrystals, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 5 (2014) 355–359.
  76. D. Dorfs, R. Krahne, A. Falqui, L. Manna, C. Giannini, D. Zanchet, Quantum Dots: Synthesis and Characterization, *Comprehensive Nanoscience and Technology, Nanomaterials*, 1 (2011) 219–270.
  77. S. Kudera, L. Maus, M. Zanella, W.J. Parak, Core-Shell Nanocrystals, *Comprehensive Nanoscience and Technology, Nanomaterials*, 1 (2011) 271-287.
  78. P. Kambhampati, Z. Mi, R.R. Cooney, Colloidal and Self-Assembled Quantum Dots for Optical Gain, *Comprehensive Nanoscience and Technology, Nanomaterials*, 1 (2011) 493-542.
  79. S. Jin, Y. Hu, Z. Gu, L. Liu, and H.C. Wu, Application of Quantum Dots in Biological Imaging, *Journal of Nanomaterials*, 2011 (2011) 834139 – 834152.
  80. J. Wang, S. Han, D. Ke, R. Wang, Semiconductor Quantum Dots Surface Modification for Potential Cancer Diagnostic and Therapeutic Applications, *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2012) 129041- 129049.
  81. A. Sahu, M.S. Kang, A. Kompch, C. Notthoff, A.W. Wills, D. Deng, M. Winterer, C.D. Frisbie, and D.J. Norris, Electronic impurity doping in CdSe nanocrystals, *Nano Lett.*, 12 (5) (2012) 2587–2594.
  82. Ayaskanta Sahu, Moon Sung Kang, A. Kompch, C. Notthoff, A.W. Wills, D. D. M. Winterer, C. D. Frisbie, and D. J. Norris, Electronic impurity doping in CdSe nanocrystals, *Nano Lett.*, 12 (5) (2012) 2587–2594.

83. F.A. Kauffer, C.Merlin, L. Balan, and R. Schneider, Incidence of the core composition on the stability, the ROS production and the toxicity of CdSe quantum dots, *Journal of Hazardous Materials*, 268 (2014) 246-255.
84. Tsukasa Torimoto, Masahiro Yamashita, Susumu Kuwabata, Takao Sakata, Hirotaro Mori, and Hiroshi Yoneyama, Fabrication of CdS Nanoparticle Chains along DNA Double Strands , *J. Phys. Chem. B*, 103 (42) (1999), 8799–8803. DOI: 10.1021/jp991781.
85. В. А. Олейник, А. В. Суханова, И. Р. Набиев, Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине, *Российские нанотехнологии*, 2, (1-2), (2007), 162-173.
86. Timothy Jamieson, Raheleh Bakhshi, Daniela Petrova, Rachael Pocock, Mo Imani, Alexander M. Seifalian, Biological applications of quantum dots, *Biomaterials*, 28 (2007) 4717–4732.

## *РАЗДЕЛ II*

# **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ ДИОКСИД ОЛОВА: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*В. С. Гриневич, Б. К. Сердега, Л. Н. Филевская, В. А. Смынтына*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Прозрачные проводящие оксиды металлов являются активными компонентами многих современных электронных устройств [1-3]. В научной литературе имеется несколько достаточно полных обзоров, посвященных свойствам диоксида олова [2] и других прозрачных проводящих оксидов [1].

Диоксид олова используют в производстве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, а также в качестве катализатора реакций замещения и гидролиза. Тонкие пленки SnO<sub>2</sub> используют в качестве прозрачных проводящих покрытий в электронных приборах, широко применяют в качестве газовых сенсоров [2-4]. В течение последних нескольких лет были хорошо исследованы датчики газа на основе полупроводниковых одномерных оксидных наноструктур, нанопроволок, нанолент, нанотрубок и т.д. На основе таких наноструктур, в частности на базе SnO<sub>2</sub>, уже созданы системы типа «электронный нос» [5].

Нанокристаллический диоксид олова считается одним из наиболее перспективных сенсорных материалов среди широкого набора полупроводниковых оксидов металлов, благодаря удачному сочетанию совокупности его электрофизических параметров – электропроводности, чувствительности к изменениям внешней среды и электромагнитному излучению, стабильности характеристик и другим неэлектрическим параметрам. При этом технология его производства является одной из самых дешёвых [6].

В настоящее время двуокись олова, как объемный (3D) материал для детектирования газов, достаточно хорошо изучен. Однако, различные наноструктурированные виды SnO<sub>2</sub> обнаруживают лучшие свойства по сравнению с объемными видами как для газового

анализа, так и для широкого спектра других применений. Полупроводниковые оксиды металлов обычно обязаны своей проводимостью отклонениям их состава от стехиометрии. Дефекты, такие как внедренные катионы или анионные вакансии, также играют важную роль в их проводимости.

Как показано в работах [2, 3, 7], химические и электрофизические свойства диоксида олова в нанокристаллическом состоянии существенно зависят от размера частиц. С уменьшением размера зерен кристаллитов усиливается влияние дефектности приповерхностных слоев на электронные процессы в них, что приводит к появлению поверхностных колебательных мод в спектрах комбинационного рассеяния (КР) и ИК-поглощения, снижению температуры восстановления поверхности материала водородом, а также определяет увеличение вклада межкристаллитных границ в процессы переноса носителей заряда. Автор [7] считает размер кристаллических зерен  $d = 25$  нм характеристической величиной для нанокристаллического состояния  $\text{SnO}_2$ , поскольку с превышением этого размера количество поверхностных атомов не превышает 3 %, что отражается на спектрах КР, вид которых приближается к виду спектров объемного материала. Кроме того, температура, соответствующая максимальному поглощению водорода в условиях термопрограммируемого восстановления двуокиси олова, увеличивается на  $\sim 200$  °С. При этом относительное уменьшение по сравнению с объемом кристаллита наиболее показательного для газового анализа параметра – протяженности обедненного слоя –  $L_0$  приводит к тому, что главенствующую роль в процессах переноса носителей заряда начинает играть объем кристаллитов, не обедненный электронами [2, 4, 7].

В работе [8] теоретически показано, что основным параметром, определяющим механизм адсорбционной чувствительности материала, является глубина обедненного слоя у его поверхности. Приближение размера кристаллитов к величине глубины обедненного слоя, размеры которой не превышают десятков нанометров, существенно увеличивает чувствительность наноструктурированных чувствительных материалов [5, 9, 10].

Новым этапом в применении наноразмерных оксидных материалов (в основном оксидов олова) стало использование оптических способов детектирования газов и биологических объектов в жидкой и газообразной средах. Являясь наиболее точными и

информативными, оптические методы сенсорики вместе с тем достаточно материалоемки. В этом случае на помощь приходят системы волноводной передачи информации, в качестве которой выступает оптический сигнал либо поглощения, либо излучения, либо рассеяния света, изменяющийся при изменениях детектируемой среды.

Не менее широкое распространение в электронной технике имеют и оксиды других металлов, например, диоксид титана, особенно эффективно применяемый в области фотокатализа [11], в качестве химических сенсоров, для удаления загрязнений, преобразования световой энергии в химическую [12-14].

Благодаря хорошей прозрачности и высокому показателю преломления  $\text{TiO}_2$  в [15] предложен для решения проблемы задержки распространения сигнала по каналам оптических волноводов. В исследовании рассмотрены процессы изготовления и измерены потери при распространении света в  $\text{TiO}_2$  волноводных каналах с шириной 1-20 мкм на окисленных кремниевых подложках. Изготовленные линейные и Y-разветвленные каналы успешно проводят свет длиной волны 632,8 нм с низкой величиной потерь на линейных образцах.

Авторы [16] изготовили из двуокиси титана массив упорядоченных нанополусфер одинакового размера и толщины с гладкими поверхностями, которые могут быть использованы в качестве ультрамелких контейнеров для хранения жидкости наноразмерного объема.

Высокоэффективные прозрачные электроды для солнечных элементов были получены на базе  $\text{TiO}_2$  в [17]. Ранее другими авторами также сообщалось о получении сенсibilизированных солнечных элементов на основе  $\text{TiO}_2$  с добавлением  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , или  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в сочетании с  $\text{TiO}_2$  для формирования пленочной гетероструктуры с целью снижения потерь за счет поверхностной рекомбинации электронов и дырок [18, 19]. Авторы указанных исследований изготавливали  $\text{TiO}_2$ -ITO (индий-олово-оксид) или  $\text{TiO}_2$ -FTO (фтор-олово-оксид) пленочные электроды для солнечных элементов. Предполагается, что использование ITO или FTO наночастиц в нанопленках  $\text{TiO}_2$  приведет к повышению плотности тока короткого замыкания и общей эффективности работы солнечных элементов вследствие улучшения процессов переноса заряда за счет использования материалов с высокой проводимостью. Это

предположение основано на том, что подвижность электронов в ITO и FTO гораздо больше  $\sim 40-70 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  [20] и  $\sim 19 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  [21] соответственно по сравнению с подвижностью электронов анатаза  $\text{TiO}_2 \sim 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  [22]. В результате эффективность вклада исследуемых систем  $\text{TiO}_2$ -ITO и  $\text{TiO}_2$ -FTO в работу солнечных элементов повысилась от  $\sim 20\%$  до  $\sim 54\%$  соответственно, что авторы частично связывают также с улучшением поглощательной способности поверхности вследствие наличия в пленках ITO или FTO наночастиц.

Нестехиометрические оксиды, среди которых и  $\text{SnO}_x$ , в ближайшее время могут стать базовыми материалами для новых элементов компьютерной энергонезависимой памяти – мемристоров, меняющих свое электрическое сопротивление под действием проходящего через них тока [23]. В основе функционирования мемристоров лежит миграция кислородных вакансий под действием приложенного электрического поля.

Появились сообщения об использовании композитного материала из наночастиц диоксида олова, встроенных в наноленты графена, в качестве анодов для литий-ионных батарей мобильной электронной техники [24]. Это позволяет значительно повысить производительность и эффективность таких батарей и достичь высоких первоначальных потенциалов разрядки и зарядки [25].

В представленном разделе рассмотрены лишь некоторые свойства и особенности оксидных наноструктурированных материалов на примере наноструктурированного диоксида олова.

## **ГЛАВА 2.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Широкий спектр материалов электронной техники и различные области применения материалов определяют существование большого количества методов их синтеза, среди которых как физические, так химические методы. К физическим методам синтеза тонких пленок окислов металлов относятся, например, ионно-плазменное, электронно-лучевое напыление, магнетронное распыление и др. Как правило, это весьма дорогостоящие и наукоемкие способы получения наноматериалов.

Свойства полученных материалов в значительной мере зависят от способа получения оксида [26-28], влияния посттехнологических факторов (например, температура отжига, процесс электрической формовки и т.п.) [29].

В настоящее время промышленностью уже освоены технологии получения микропорошков оксидов олова, титана и других металлов с различной дисперсностью вплоть до наноразмерной. Они стимулированы тем, что многие сферы применения этих материалов нуждаются в высокодисперсных продуктах в виде нанопорошков и тонких пленок. Отдельные наночастицы могут быть синтезированы из газовой, жидкой и твердой фаз. Для создания наноструктур в промышленности используются методы литографии высокого разрешения. Однако, наибольший интерес представляют процессы самоорганизации в наноструктурах, происходящие непосредственно в процессе их получения [30]. Для получения тонких пленок наноматериалов и наноструктур на их основе наиболее подходящими являются доступные и относительно дешевые химические технологические методы: пиролиз металлоорганических соединений, пульверизация аэрозолей, химическое осаждение из газовой фазы, различные модификации золь-гель-метода и т.п. [31, 32].

### ***2.1.1. Химические методы синтеза оксидных наноматериалов***

#### ***2.1.1.1. Синтез наноматериалов из газовой фазы или аэрозоля***

Среди химических методов значительное место занимают процессы осаждения из парового или аэрозольного состояний [33-35]. Распыление - процесс синтеза, который позволяет быстро и непрерывно получать различные наноразмерные материалы с хорошо выраженным составом и структурой. Довольно часто в этих процессах используется электрическое поле, которое помогает созданию потока мелкодисперсных капель исходных растворов для предотвращения преждевременной агломерации.

Необходимыми свойствами наночастиц, синтезируемых из газовой фазы, для функционального применения, например, в виде пористых пленок авторы [33, 34] считают сферичность, кристалличность, определенность состава, диаметр до 40 нм, моно дисперсность частиц (т.е. разброс размера частиц не должен превышать 10 %). При контроле технологии получения (синтеза из газовой фазы) и анализе частиц необходимо учитывать условия

процесса, такие как высокая концентрация, высокая температура или высокая коррозионность газов. Однако, полученные указанным способом в [33] наночастицы довольно сложно фиксировать в виде пленок и интегрировать в необходимые для электронной техники структуры.

Модификация синтеза из газовой фазы применением электрического поля для формирования пленок из наночастиц проведена в [34], где экспериментально и теоретически исследовано формирование слоя униполярно заряженных частиц, а также идентифицированы параметры влияния электрического поля на процесс получения наночастиц. Увеличение плотности упаковки и уменьшение размеров частиц может быть получено в результате понижения давления аэрозоля. В работе исследовано также влияние контактной зарядки площади осаждения на процесс осаждения и формирование слоя наночастиц, благодаря которой возможно точнее фиксировать площадь осаждения до менее чем  $100 \times 100 \text{ нм}^2$ . Этим методом с использованием дополнительного отжига были получены чувствительные элементы газовых сенсоров. Отжиг осажденного слоя наночастиц важен для формирования токопроводящих перешейков между отдельными частицами, а также для стабилизации начального размера частицы при производстве пленок. Использование частиц примерно одного размера способствует тому, что перешейки между частицами имеют сравнимые размеры. Расширение перешейков может контролироваться температурой и временем отжига [34]. Однако, для получения такого результата необходимы дополнительные технологические этапы.

Один из способов уменьшить агломерацию частиц предложили В. Хиа и коллеги [35]. Они также использовали метод аэрозольного распыления (AP) для синтеза частиц с малым разбросом размеров, высокой кристалличностью и стехиометричностью. Необходимые наночастицы формировались и разделялись в солевом микрореакторе, погруженном в газ. Введение растворителей в жидком состоянии в аэрозольный процесс ведет к ускорению массопереноса в пределах аэрозольных частиц и, таким образом, оказывает содействие формированию материала и процесса кристаллизации. Непосредственно после синтеза наночастицы имеют необходимые структурные параметры, и, как следствие, удовлетворительные оптические характеристики.

В методе АР раствор прекурсоров распыляется в капельки, которые переносятся газом в горячую зону, где они мгновенно нагреваются и распадаются с образованием пыли. Предполагается, что одна капля образует одну частицу продукта. Субмикрометровые (до 0,1-1 мкм) частицы обычно формируются в этом процессе благодаря генерации очень маленьких капель. Каждая АР частица состоит из многих кристаллитов наноразмера при типичных условиях АР, но они нераздельны вследствие образования 3-хмерной структуры. Предложенные авторами [35] методы сфокусированы на процессе деления этих нанокристаллитов с помощью введения соединений, которые могут распределяться на поверхности нанокристаллитов, чтобы предотвратить их агломерацию, и легко удаляются со временем. В качестве таких соединений авторы предлагают использовать простые соли, например хлориды или нитраты Li, Na, K, добавленные в водный раствор исходного вещества. После промывания образуются наночастицы с четким распределением размеров в пределах 6,3-18,7 нм. Изменение параметров технологического процесса (концентрации раствора, добавок, температуры синтеза, времени нагревания, скорости и т. д.) приводит к изменению характеристик образовавшихся наночастиц. Так, установлено, что при снижении температуры синтеза средний размер частицы варьируется от нескольких нм к более, чем 300 нм. Добавление солей способствует формированию лучшей кристалличности структуры образованных частиц сульфидов и оксидов и дает возможность снижать температуру их получения. По мнению авторов [35], растворитель способен ускорять кинетику формирования материала и улучшать кристалличность продукта. Если температура процесса превышает точку плавления солей, соли действуют как высокотемпературные растворители материалов или компонентов для получения наночастиц. Эти процессы растворения могут заметно усиливать массоперенос благодаря жидкому состоянию раствора в противоположность очень маленьким коэффициентам твердотельной диффузии в случае процесса простого аэрозольного распыления. В пределах аэрозольных частиц цикл растворение/осаждение может привести к растворению кристаллитов и к росту других кристаллитов при осаждении, что способствует разрушению агломератов и дезинтеграции нанокристаллитов. Таким образом, приведенная методика включает такие процессы как, распыление, выделение из раствора, реакция, осаждение, дисперсия.

Однако, для получения слоя из таких наночастиц также требуются дополнительные технологические этапы.

При получении тонких нанокристаллических окиснометаллических пленок химическим осаждением из газовой фазы химическая реакция происходит на поверхности нагретой подложки. Основными технологическими параметрами синтеза при этом являются температура и материал подложки, состав газообразной реагирующей смеси, скорость газового потока, общее давление при осаждении, а также геометрия рабочей области установки. Для создания газообразной реагирующей смеси используют органометаллические и неорганические реагенты, которые смешиваются с газом-носителем ( $O_2$ ,  $N_2$  или  $Ar$ ).

#### *2.1.1.2. Метод высокотемпературного гидролиза хлоридов олова*

Для получения наноструктурированных тонких слоев  $SnO_2$  до сих пор наиболее широко применяются методы высокотемпературного гидролиза хлоридов олова [36-39]. Популярность этих методов обусловлена простотой приготовления исходных растворов прекурсоров диоксида олова и относительной дешевизной используемого оборудования. Варьирование технологических параметров, таких как температура гидролиза или состав исходного раствора позволяет получать тонкие слои  $SnO_2$  с контролируемым размером зерна, различной кристалличности (от аморфных до поликристаллических) с варьируемой электропроводностью, а следовательно и газочувствительными свойствами.

Одним из первых методов синтеза наноструктурированных пленок и частиц с использованием гидролиза хлоридов олова был метод спрей-пиролиза. Среди первых предложений синтеза наночастиц с помощью этого метода была идея использования низкой концентрации растворов исходных веществ и обеспечение малого размера капли [36], что приближало распыляемый прекурсор к аэрозолю.

Нанокристаллические образцы  $SnO_2$  синтезированы авторами [37] осаждением гелей оловянной кислоты из водных растворов  $SnCl_4$  с последующим высушиванием при  $100^\circ C$ . Полученные порошки гидратированных оксидов отжигались на воздухе в температурном интервале  $300-1000^\circ C$  на протяжении 24 часов для получения нанокристаллических систем с разным размером кристаллитов.

Изменение температуры отжига позволило варьировать размер зерна в пределах от 3 до 35 нм.

Углубленный гидролиз раствора хлорида двухвалентного олова применялся при химическом осаждении пленок оксида олова в [38]. Поскольку соли олова отличаются высокой склонностью к гидролизу, авторы разрабатывали способ регулирования скорости и полноты осаждения. Для этого в растворы, содержащие соль олова, вводились добавки фторида аммония, хлорида трехвалентной сурьмы и органических соединений, обладающих способностью акцептировать протоны (основания по Бренстеду). В качестве оснований использовались карбамид, формамид, N-N'-диметилформамид и гексаметилентетрамин. Добавки фторида аммония и сурьмы улучшают кристаллическую структуру и электропроводность пленок, добавки органических оснований способствуют увеличению скорости гидролиза олова, т.к. постепенно повышают величину рН раствора, которая наряду с температурой является основным параметром процесса осаждения. Процесс образования твердой фазы протекает параллельно на поверхности подложки (из поликора, боросиликатного, кварцевого стекла и оксида бериллия), погруженной в рабочий раствор, и в объеме раствора при наиболее оптимальной температуре осаждения 60-80 °С в течение 2-3 часов. В результате осаждения на подложке образуется прозрачная пленка гидратированного оксида двухвалентного олова, не обладающая электропроводными свойствами. Свежеосажденные пленки рентгеноаморфны, размер глобул составляет 3-7 нм. Последующая термообработка позволяет получить требуемую оксидную пленку SnO<sub>2</sub> тетрагональной модификации. В зависимости от температуры термообработки образующиеся пленки обладают разными электропроводными свойствами. Газочувствительные пленки с достаточно низким сопротивлением  $5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$  Ом/□ образуются при температуре отжига 300-400 °С. При температуре выше 400 °С образуются высокоомные пленки. Уменьшение электропроводности пленок с повышением температуры отжига авторы объясняют уменьшением доли SnO, термическая устойчивость которого колеблется в интервале температур 500-600 °С. Добавка сурьмы (3-5%) лишь незначительно увеличивает электропроводность пленок.

К. Ravichandran и коллеги [39] предложили упрощенную недорогую технику спрей-пиролиза с использованием прерывистой пульверизации для изготовления легированных сурьмой и фтором

слоев диоксида олова из водных растворов прекурсоров на основе хлоридов олова. Использование этой методики позволило исследователям получить дважды допированные пленки  $\text{SnO}_2:\text{Sb}:\text{F}$  при температуре подложки  $T_{\text{п}} = 350 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , в отличие от  $T_{\text{п}} > 450 \text{ }^\circ\text{C}$  в ранее использовавшихся обычных техниках спрей-пиролиза. Пленки имели низкое сопротивление ( $4,74 \text{ Ом}/\square$ ) и ширину запрещенной зоны  $3,55 \text{ эВ}$ . Авторы рассматривают предложенную ими технику как экономичную альтернативу традиционным методом распыления для массового производства проводящих прозрачных слоев солнечных батарей и прозрачных электродов для оптоэлектронных устройств.

Таким образом, метод спрей-пиролиза позволяет получать электропроводящие, газочувствительные пленки оксида олова при достаточно низких температурах.

### *2.1.1.3. Золь-гель технология синтеза наноразмерных материалов*

В связи с высокой опасностью для здоровья человека и экосистем методов получения мелкодисперсных несвязанных наночастиц более приемлемыми представляются технологии, в которых возможно получение уже структурированных наноматериалов [40]. К одной из таких технологий относится золь-гель методика, широко применяемая для их получения. Методами золь-гель технологии сравнительно легко возможно осуществить и синтез нанокompозитных материалов, и модифицирование поверхности чувствительных слоев. При этом использование возможностей золь-гель технологии позволяет в перспективе реализовать мультисенсорную систему - систему сенсоров, собранных на одной подложке с помощью единого технологического процесса и имеющих несогласованный отклик. Весь цикл получения пленок золь-гель методом можно разделить на три основных этапа: синтез золь, нанесение пленок, термообработка пленок.

Оксидные системы, полученные золь-гель методом, характеризуются следующими структурными особенностями: нанодисперсностью, присутствием метастабильных фаз, стабилизацией структурных дефектов, прежде всего кислородных вакансий, анион-радикалов кислорода ( $\text{O}^-$ ) и ионов металлов в нехарактерных степенях окисления [41].

Золь-гель процесс вместе с техникой *spin-coated* использовали для получения чувствительных элементов ультравысокочувствительных сенсоров на  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  на  $\text{Si (100)}$

подложках, способных детектировать низкие концентрации сульфида водорода [42]. Золь-гель растворы, которые содержат алкокси-замещенные соединения олова типа  $\text{SnCl}_x(\text{OC}_3\text{H}_7)_y$ , были приготовлены растворением тетрахлорида олова ( $\text{SnCl}_4$ ) в изопропиловом спирте. Соответствующее количество  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ацетата прибавлялось к зольной суспензии для получения  $\text{SnO}_2$ -сенсора с разной степенью легирования оксидом меди. Золь был хорошо перемешан до достижения прозрачного и чистого раствора и оставлен для осаждения на 48 часов. В дальнейшем чувствительный материал был осажден техникой spin-coated толщиной 300 нм поверх контактных электродов. Нанесенный гель был отожжен при разных температурах (от 300 до 850 °С) на протяжении 90 мин в кварцевой трубе печи. Размер зерен в пленках двуокиси олова увеличивался с ростом температуры отжига.

Перспективные для создания газочувствительных адсорбционных датчиков полупроводниковые пленки нанокпозиционных систем и покрытия на основе диоксидов олова и кремния, полученные золь-гель методом, были исследованы в [43]. Для нанесения наноразмерных пленок на поверхность полупроводниковых материалов авторы [43] использовали специально приготовленные золи из спиртовых растворов тетраэтоксисилана (ТЭОС) – источника  $\text{SiO}_2$  – с добавлением солей (хлоридов) двухвалентного олова в качестве прекурсора диоксида олова. В ряде экспериментов для более полного диспергирования прибавлялось несколько капель концентрированной соляной кислоты. Пленочные структуры формировались путем разлива раствора на разные типы подложек (кремний, стекло, ситалл) с последующим центрифугированием. Переход в гель и ксерогель (сухой гель) осуществлялся в результате естественного испарения растворителя и следующей дополнительной изотермической обработки при температуре 600 °С. В процессе отжига пленочных структур при температурах выше 500 °С образовывается материал, который содержит только оксидные полупроводниковые фазы кремния и олова.

С помощью золь-гель технологии в [44] в растворах полисахаридов и белков синтезирован новый класс гибридных силикатных наноматериалов. Разработанный подход основан на использовании нового прекурсора, который полностью совместим с биополимерами. При их смешении не происходит осаждения

полисахаридов и белков из растворов, а также денатурация последних. Проведенное физико-химическое изучение показало, что биополимеры приводят к значительному ускорению золь-гель процессов, катализируя их протекание. Это позволяет проводить синтез без добавления катализаторов в широком диапазоне pH и при низких температурах. Установлено, что биополимеры выступают в роли матрицы для поликремниевых кислот, образующихся *in situ*. В предложенном механизме продукты гидролиза прекурсора (кремниевые кислоты) связываются своими силанольными группами с соответствующими группами биополимеров посредством водородных связей, что вызывает их нуклеацию на макромолекулах. Последующие реакции поликонденсации приводят к полимеризации и формированию силикатной оболочки. Сшивка оболочек в местах контакта обуславливает образование сеточной мезопористой структуры. Последовательное увеличение содержания прекурсора в реакционной смеси приводит к формированию целого спектра различных материалов от наночастиц до монолитных нанокомпозитов. Морфология, структура и пористость наноматериалов зависят от условий синтеза, природы биополимера, структуры и конформации макромолекулы. Их варьирование открывает широкие возможности для направленного синтеза наноразмерных материалов с заданной структурой и свойствами.

Молекулы амфифильных веществ способны самособираться в водном растворе, создавая плоские слои (ламеллы), шарообразные (мицеллы) и цилиндрические структуры. Но в этом спонтанном упорядочении всегда присутствует случайность, из-за чего, например, мицеллы получаются неодинакового размера. Специалисты из Южной Кореи, США и Швейцарии одними из первых научились управлять самосборкой диблоксополимера PS-PMMA, состоящего из двух соединенных цепей - одного (PS) из полистирола, а другого (PMMA) из полиметилметакрилата [45]. Цепь PMMA полярна, а PS нет, что приводит к скручиванию полимера не в один общий клубок, а в два, так что вся молекула принимает форму гантели (в этих экспериментах диаметр любого ее шарика составлял 24 нм). Соседним гантелям удобно расположиться так, чтобы шарики одного типа имели контакты друг с другом, и в результате возникает многослойный сэндвич, ориентация которого случайная. Исследователями установлено, что вид подложки определяет структуру материала, который осаждается на нее. С помощью такого

процесса эпитаксиальной самосборки можно создавать необходимые пространственные распределения амфифилов, что важно для сборки различных наноустройств.

### ***2.1.2. Прекурсоры и методика приготовления нанокристаллических пленок оксида олова с использованием полимеров***

В химических способах получения оксидов обычно используют разложение термически нестабильных соединений металлов, продуктом которого является требуемый оксид. Прекурсор для синтеза оксида путем термического разложения должен удовлетворять ряду требований: иметь низкие скорости сублимации и испарения, соответствующую температуру разложения и отсутствие нежелательных продуктов, быть доступным и иметь приемлемую стоимость. Подходящих для получения  $\text{SnO}_2$  соединений олова не так много. Как правило, в химических методах используются гидроксиды, сульфаты и соли некоторых органических кислот. Широкое применение особенно в процессах распылительного пиролиза нашли хлориды указанных металлов [39]. Двойная валентность олова в соединениях ограничивает использование соединений оксида двухвалентного олова вследствие высокого восстановительного потенциала в растворах и высокого процента монооксида в конечном продукте при термоллизе этих соединений [28].

Немногочисленность подобных соединений, а также ограниченность и противоречивость литературных данных об их физических и химических свойствах определяет необходимость поиска подходящего прекурсора для получения наноразмерных оксидов олова и титана. Ранее в [46] на основе метода химического осаждения из раствора была предложена методика получения пленок  $\text{SnO}_2$  с использованием поливинилацетата (ПВА) как структурирующей добавки. В качестве прекурсора двуокиси олова использовали комплекс дихлордиацетилацетоната четырехвалентного олова (ДХДАО (IV)). В работе [47] содержится первое упоминание о получении дихлордиацетилацетоната олова ( $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$ ) в 1903 г. Получение ДХДАО было осуществлено в [47-50] с использованием хлороформа или сухого толуола в качестве растворителей. Особенностью использованного в [46] метода является применение в качестве растворителя воды. С использованием подобных

соединений, а именно ацетилацетонатов циркония, были приготовлены тонкие пленки  $ZrO_2$  [51]. Применение в качестве прекурсора комплекса на основе ДХДАО, приготовленного в [46] по методике, отличающейся от известных ранее, позволило получить в этой работе тонкие прозрачные пленки диоксида олова с наноразмерными зёрнами.

Комплексы прекурсора для сравнительных исследований были получены двумя методами, которые отличаются только последним технологическим этапом: процессом сушки. Сушка комплекса № 1 проводилась на воздухе, а комплекса № 2 – в вакууме. Предположительно различия в процессе сушки определяются наличием или отсутствием возможности сохранения молекул воды в составе комплекса прекурсора, что может оказывать существенное влияние на структуру получаемой пленки.

В [52] комплексы прекурсора были изучены с помощью термографических методов (термогравиметрии — ТГ, дериватографии — ДТГ, дифференциального термического анализа — ДТА), позволяющих в ходе программируемого нагрева исследовать изменение характеристик и термических параметров физико-химических процессов в веществе. Потребность в таких исследованиях определяется необходимостью учитывать процессы, происходящие при разложении прекурсора с целью создания воспроизводимой технологии получения из него наноразмерных пленок. В указанной работе [52] приведены результаты сравнительных термогравиметрических исследований полученных двумя вышеуказанными способами комплексов с целью выяснения, какой из них позволяет получить слои двуокиси олова с оптимальной наноразмерной структурой.

### *2.1.2.1. Приготовление прекурсора*

Приготовление комплексов прекурсора на основе ДХДАО в [52] отличается от других способов получения использованием дистиллированной воды в качестве растворителя реагентов. При этом этапы приготовления включают приготовление растворов реагентов, перемешивание растворов до выделения осадка, декантирование растворов и отделение осадка, промывка и окончательное высушивание осадка. Полученный в результате порошок и является комплексом прекурсора диоксида олова на основе ДХДАО. Для исследований были приготовлены два комплекса, процессы

получения, которых отличались только на последнем этапе – этапе сушки: комплекс № 1 был высушен на воздухе, а комплекс № 2 – в вакууме.

Полученный продукт представлял собой белый пушистый порошок, который плавился при температуре 200-220 °С и самовоспламенялся на воздухе при температуре более 250-270°С. Предварительный химический анализ (по олову и хлору) показал, что полученный комплекс содержал на один атом олова 1,9 атома хлора и 2,2 молекулы воды.

Синхронный термогравиметрический и дифференциальный тепловой анализ комплексов прекурсора выполнены на дериватографе Q-1500 D (для комплекса № 1) и Perkin-Elmer Exstar 6000 (для комплекса № 2) в воздухе и атмосфере азота со скоростью нагревания 10 °С/min.

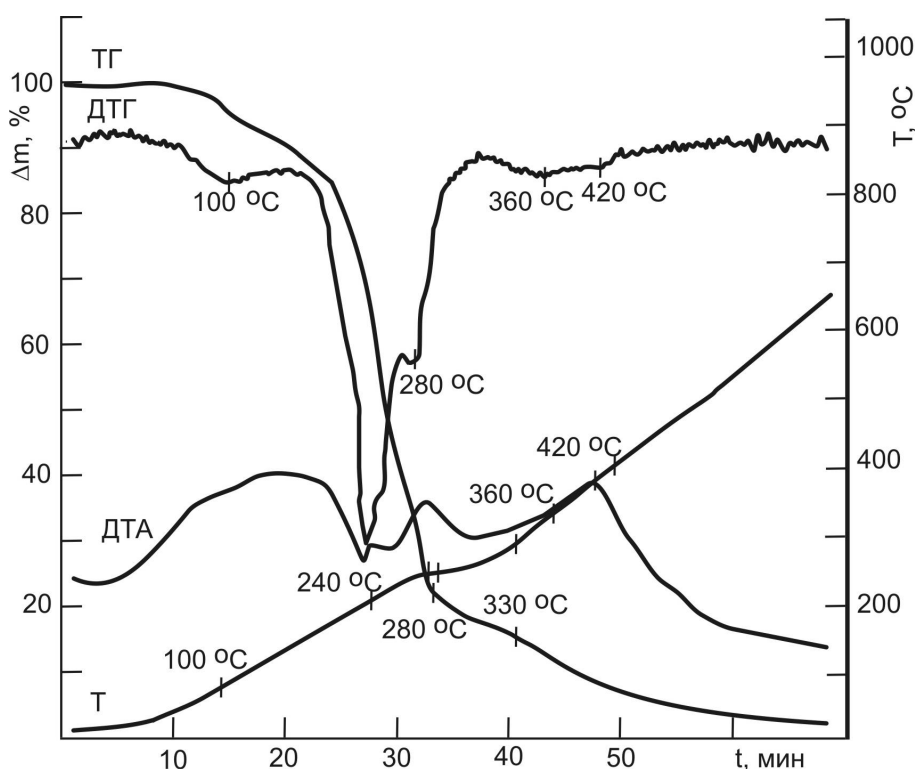
#### *2.1.2.2. Термогравиметрические исследования комплексов прекурсора для получения пленок двуокиси олова*

Поскольку для получения прекурсора в качестве реагентов использовалось четыреххлористое олово ( $\text{SnCl}_4$ ) и ацетилацетон ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ), это позволяет предположить наличие в составе прекурсора дихлордиацетилацетоната олова и тетраацетилацетоната олова. Наличие хлора в составе комплекса № 1 было определено аналитически и составило 17,5%. В работе [53] было также подтверждено наличие хлора в составе комплекса № 2 в количестве  $16.50 \pm 0.60\%$ . Такое количество хлора в обоих комплексах указывает на преимущественное содержание в них дихлордиацетилацетоната олова. Следовательно, процессы термического разложения комплексов прекурсора должны содержать этапы, характерные для разложения этого соединения.

На рисунках 2.1 и 2.2 приведены результаты ТГ, ДТГ и ДТА исследований комплексов № 1 и № 2 соответственно.

На кривой ДТГ для комплекса № 1 (рис. 2.1) четко виден минимум при 100 °С, соответствующий 8% потере массы на кривой ТГ. Если учесть, что основным веществом комплекса прекурсора является кристаллогидрат ДХДАО ( $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и рассчитать процентное содержание координированной воды в его составе, то получим величину примерно 8,5%. Как видно, полученное в результате ТГ значение потери массы близко к расчетному содержанию координированной воды, что указывает на наличие воды

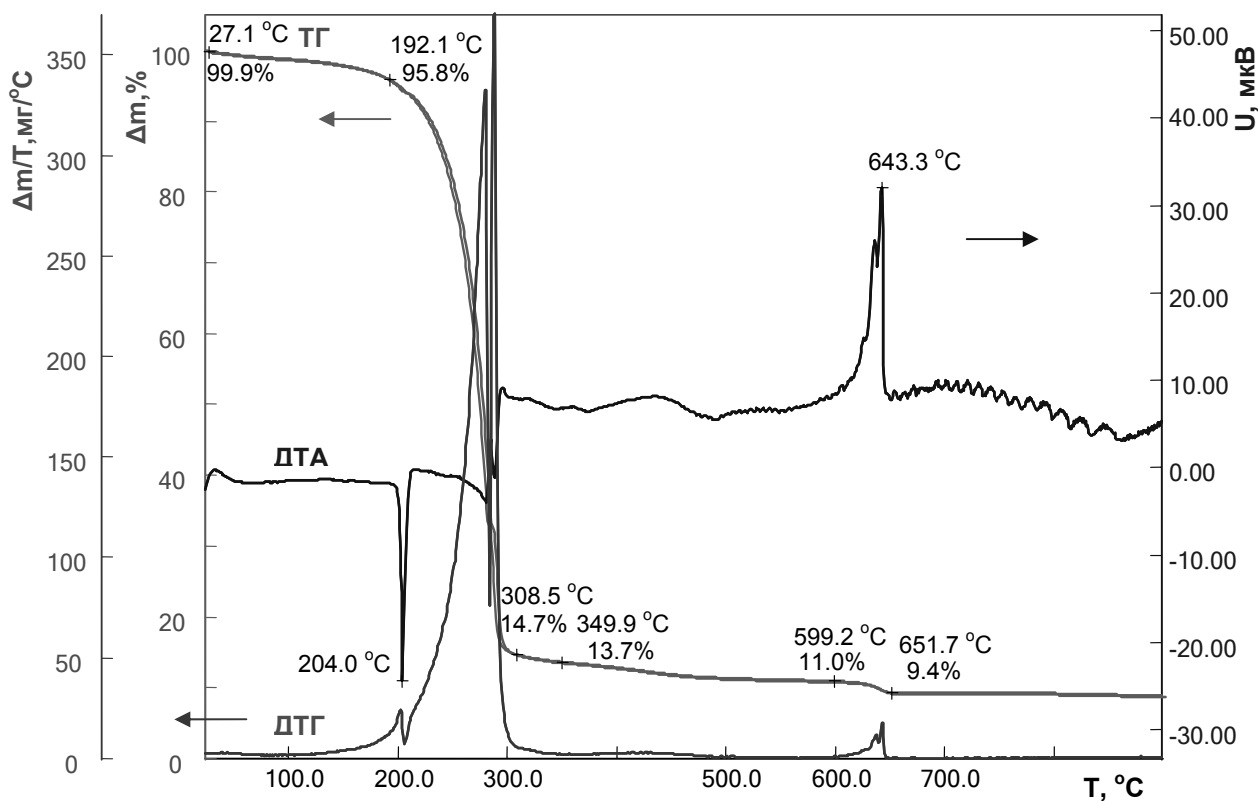
в составе комплекса № 1. Наряду с координированной водой может наблюдаться и испарение адсорбированной воды, количество которой меньше по сравнению с координированной.



**Рис. 2.1. Результаты ТГ, ДТГ и ДТА исследований комплекса № 1 (пояснения в тексте)**

На кривой ДТГ комплекса № 2 (рис 2.2) до 190 °C изменения массы составляют менее 4 %, что свидетельствует о значительно меньшем количестве молекул воды в комплексе № 2. В [53] показано, что количественное содержание водорода (3,41 %) в комплексе № 2 соответствует безводному ДХДАО. По данным других авторов [31] в составе соединений олова вода после 200 °C практически не обнаруживается, т.е. кроме дегидратации другие изменения состава или фазы материала при температуре ниже 190 °C маловероятны. Следовательно, изменения массы в комплексе № 2 до этой температуры соответствуют испарению адсорбированной воды.

На кривой ДТА для комплекса № 1 (рис. 2.1) присутствует пик эндотермического процесса при температуре около 240 °C. По кривым ТГ и ДТГ начало процесса приходится на ~ 200 °C. Поглощение, а не выделение энергии означает изменение фазы вещества (т. е. плавление или испарение материала). В процессах же термического разложения легковоспламеняющихся комплексов



**Рис.2.2. Результаты ТГ, ДТГ и ДТА исследований комплекса № 2 (пояснения в тексте)**

наблюдается выделение энергии, а не поглощение. Совпадение экстремумов ДТА и ДТГ при 240 °С показывает, что имело место не только плавление, а и интенсивное испарение комплекса. Это предположение подтверждается и потерей массы, заметной на кривой ТГ для комплекса № 1 в интервале 200–240 °С.

В комплексе № 2 (рис. 2.2) экстремум ДТА при 200-210 °С эндотермического типа, но значительной потери массы при этом не наблюдается, т.е. в указанном интервале температур этот комплекс только расплавился. Постепенное испарение комплекса № 2 происходит при дальнейшем повышении температуры до 280 °С, что заметно по потере массы на кривых ТГ и ДТГ и поглощению энергии на кривой ДТА.

Для комплекса № 1 при 280 °С, а для комплекса № 2 при несколько большей температуре (286 °С) четкие пики экзотермического эффекта на кривой ДТА сопровождаются интенсивной потерей массы, что свидетельствует о сгорании комплексов в кислороде воздуха. В дальнейшем (280-310 °С) на кривой ДТА для комплекса № 1 наблюдается эндотермический процесс с потерей массы, что отражено на кривых ТГ и ДТГ и

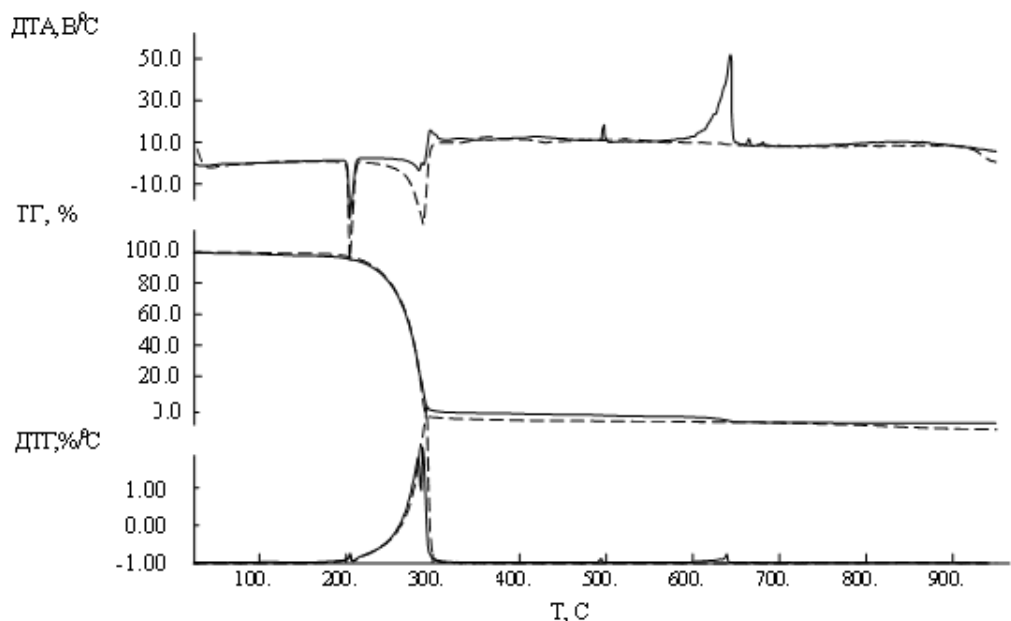
связано с интенсивным испарением конечных продуктов реакции разложения комплекса.

При дальнейшем исследовании наблюдается еще один сильный экзотермический эффект: для комплекса № 1 при 410 °С, а для комплекса № 2 - при 640 °С. Очевидно, остаток SnO окисляется до SnO<sub>2</sub>. Это подтверждается данными работы [54], где показано, что доокисление SnO до SnO<sub>2</sub> происходит до 650 °С. Для комплекса № 1 этот процесс происходит при температуре на 230 °С ниже, чем для комплекса № 2. Такое различие легко объяснить влиянием размера доокисляющихся частиц SnO. Комплекс № 1 является гидратированным ДХДАО. При отщеплении воды он разрыхляется, что способствует образованию частиц с малой массой, и дальнейшее разложение до оксида происходит одновременно с испарением в газовой фазе (см. вышеописанные изменения кривых ТГ, ДТГ и ДТА). При разложении безводного комплекса № 2, видимо, образуется оксид с частицами большего размера и массы. Поэтому в случае комплекса № 1 не остается остатка после термогравиметрии, а в случае комплекса № 2 остается приблизительно 10% вещества (по опыту исследований разложения ацетилацетонатов других металлов [30] этот остаток является двуокисью олова). Как видно из ТГ, ДТГ и ДТА результатов исследования комплекса № 1 (рис.2.1) при 700 °С потеря массы составила 100%, т. е. он полностью испарился.

Были также проведены сравнительные термогравиметрические исследования комплекса № 2 в воздухе и азоте. Рисунок 2.3 показывает ТГ, ДТГ и ДТА результаты теплового разложения продукта.

Потеря массы, которая наблюдалась между комнатной температурой и 192 °С и составила около 4%, произошла, как было показано выше, вследствие испарения адсорбированной воды. Хорошо заметный эндотермический пик при 204 °С связан с точкой плавления. ТГ и ДТА данные (рис. 2.3) показывают связанное с кислородом структурирование комплекса в диапазоне температур 192.0-308.5 °С: одно при 277.4 °С и другое при 286.6 °С.

Сравнение термогравиметрических кривых, полученных в азоте и на воздухе, показывает наличие двух конкурирующих процессов при температуре около 277,4 °С – испарения и окисления фрагментов комплекса. Об испарении свидетельствует большая величина поглощенной энергии на кривой ДТА, измеренной в азоте при этой температуре и большая потеря массы (кривая ТГ) в азоте. На воздухе



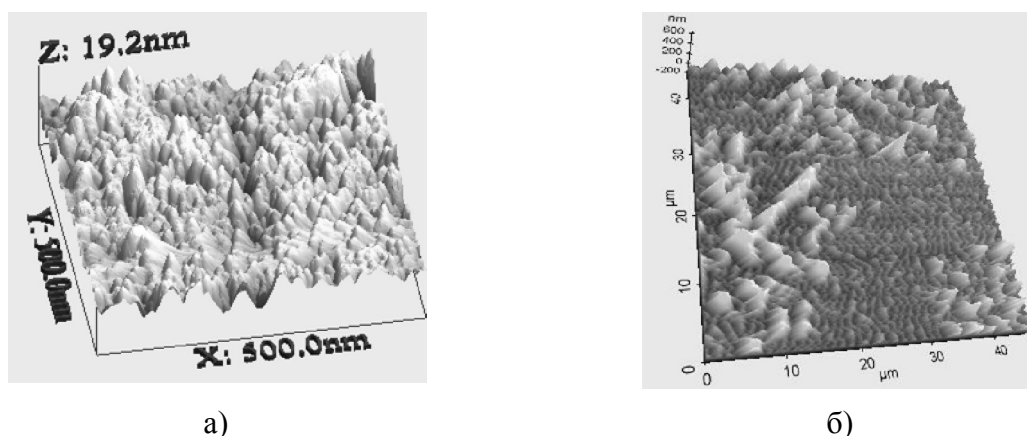
**Рис. 2.3. Результаты ДТА, ТГ и ДТГ исследований комплекса № 2. Сплошная и пунктирная кривые соответствуют данным, полученным в азоте и на воздухе, соответственно.**

же величина эндотермического пика кривой ДТА при 277,4 °С меньше и меньше потеря массы, кроме того, на кривой ДТА на воздухе появляется экзотермический пик при 286,6 °С, что и указывает на реакцию фрагментов комплекса с кислородом, прежде чем они оставят комплекс. Большая остаточная масса продукта на воздухе по сравнению с ее величиной, полученной в азоте, в рассматриваемом интервале температур свидетельствует о нелетучести образованных на воздухе продуктов реакции вследствие их сравнительно большого размера.

Остаточная масса продукта реакции при 308,5 °С на рисунке 2.3 (на воздухе) составляет приблизительно 14,7%, что, видимо, связано с соединениями олова в продукте. Небольшой экзотермический пик при 500 °С и сильный экзотермический пик между 620 и 650 °С на кривой ДТА, измеренной на воздухе, не наблюдаются на кривой, измеренной в азоте. Эти экзотермические пики, наблюдаемые на воздухе, отвечают небольшим потерям массы комплекса (приблизительно по 1,5-2%), и обусловлены сгоранием органических остатков, образовавшихся при разложении дихлордиацетилацетоната олова. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к большей потере массы.

На рисунке 2.4 приведены результаты исследования с помощью атомно-силового микроскопа морфологии поверхности пленок SnO<sub>2</sub>,

полученных из комплексов прекурсоров № 1 (а) и № 2 (б). Сравнение изображений показывает, что с помощью гидратированного прекурсора (комплекс № 1) получены пленки с размером зерен порядка 10-20 нм. В тоже время размер зерен в пленке, полученной из комплекса № 2 (безводный ДХДАО) составляет более 500 нм. Эти исследования подтверждают предположение о предпочтительности использования комплекса гидратированного прекурсора для получения пленок двуокиси олова с меньшим размером зерен в наномасштабе.



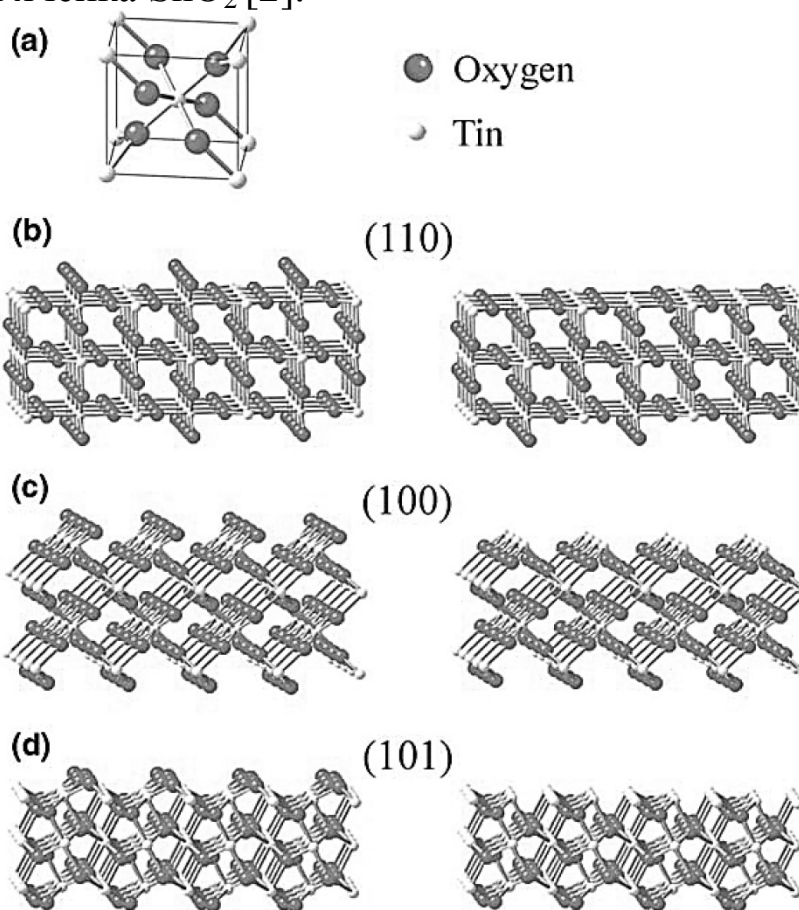
**Рис. 2.4. АСМ изображения поверхности пленок, полученных из комплексов прекурсоров №1 (а) и № 2 (б).**

Обнаруженные различия в процессах разложения комплексов обусловлены отличиями в их составе, а именно, в наличии (в комплексе № 1) или отсутствии (в комплексе № 2) молекул координированной воды. Формирование кристаллогидрата в случае комплекса № 1 происходило на последнем этапе приготовления – этапе сушки. Сушка на воздухе позволила сохранить кристаллогидрат комплекса, что является важным в дальнейшем для получения наноразмерного диоксида олова. При термическом разложении комплекса вода в его составе выполняет функцию разрыхления и последующего образования более мелких (наноразмерных) частиц. Следовательно, использование комплекса прекурсора содержащего кристаллогидрат (№ 1) должно быть предпочтительным при получении наноразмерного диоксида олова с хорошо развитой поверхностью, что может обеспечивать высокую чувствительность его физических параметров к изменениям окружающей среды, а

значит и широкое использование его в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров.

## ГЛАВА 2.2. СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА

Диоксид олова в кристаллическом состоянии представляет собой бесцветные кристаллы, с тетрагональной кристаллической решеткой типа рутила ( $a=0,4738$  нм,  $c=0,3188$  нм,  $z=4$ , пространственная группа  $P4_2/nmm$ ). На рисунке 2.5(a) изображена элементарная ячейка  $SnO_2$  [2].



**Рис. 2.5. Модели низкоиндексных поверхностей  $SnO_2$ .** (a) – элементарная ячейка  $SnO_2$ . (b),(c),(d) – изображают такие организации кристаллической решётки в объёме кристалла двуокиси олова, которые соответствуют (110), (100), (101) поверхностям [2]

Рисунки слева соответствуют правильным стехиометрическим соотношениям. Рисунки справа – нарушенным стехиометрическим соотношениям, т.е. уменьшенному содержанию атомов кислорода. Формирование (100) и (101) поверхностей более выгодно энергетически, так как им соответствует более низкая поверхностная энергия, чем для (110) поверхности [2].

При изготовлении плёнок в связи с несовершенством процесса получения, а также во время отжига поверхность плёнок становится неидеальной, не гладкой, образуется не стехиометрический  $\text{SnO}_2$ , а  $\text{SnO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ ).

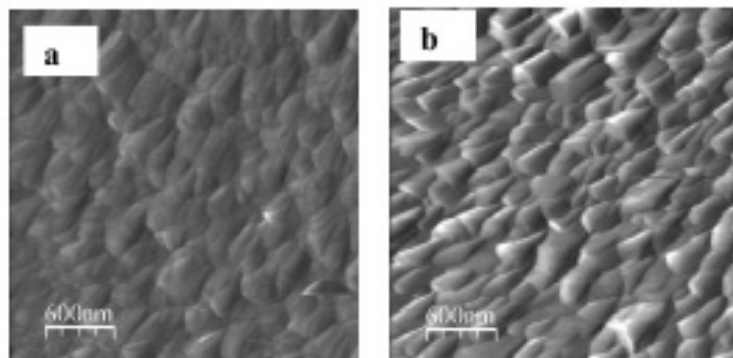
### ***2.2.1. Морфология поверхности и структурные особенности наноструктурированных пленок диоксида олова, полученных химическими методами***

Используя метод рентгеновской дифракции для образцов сульфидов и оксидов, авторы [35] показали, что добавление простых солей Li, Na, K, в раствор для аэрозольного распыления способствует формированию лучшей кристалличности структуры образованных наночастиц сульфидов и оксидов и дает возможность снижать температуру их получения.

Авторы [9] для определения размера кристаллитов в пленках  $\text{SnO}_2$ , полученных с помощью золь-гель технологии, использовали методы туннельной и просвечивающей электронной микроскопии. С помощью этих методов им удалось доказать преимущества использования станната олова в качестве прекурсора  $\text{SnO}_2$  при получении термостабильных пленок диоксида олова с размером зерна 4-8 нм.

Структурные исследования полученных с помощью спрей-пиролиза наноразмерных пленок диоксида олова, проведенные в [39], показали, что размер зерна пленки увеличивается от 32 нм для нелегированной пленки и до 71 нм для дважды легированных пленок. Пленки обладали высокой степенью кристалличности, тетрагональной структурой с преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль плоскости (200) как для нелегированных, так и для дважды легированных пленок, что было установлено рентгеноструктурными исследованиями. Интенсивности пиков от плоскостей (200) и (110) усиливаются вследствие легирования Sb и F, что свидетельствует об улучшении кристалличности пленки. АСМ-

изображения (рис. 2.6) показывают, что пленки являются однородными с развитыми игольчатыми зернами. Легирование приводит к укрупнению размера кристаллитов, что было замечено и другими исследователями [55].



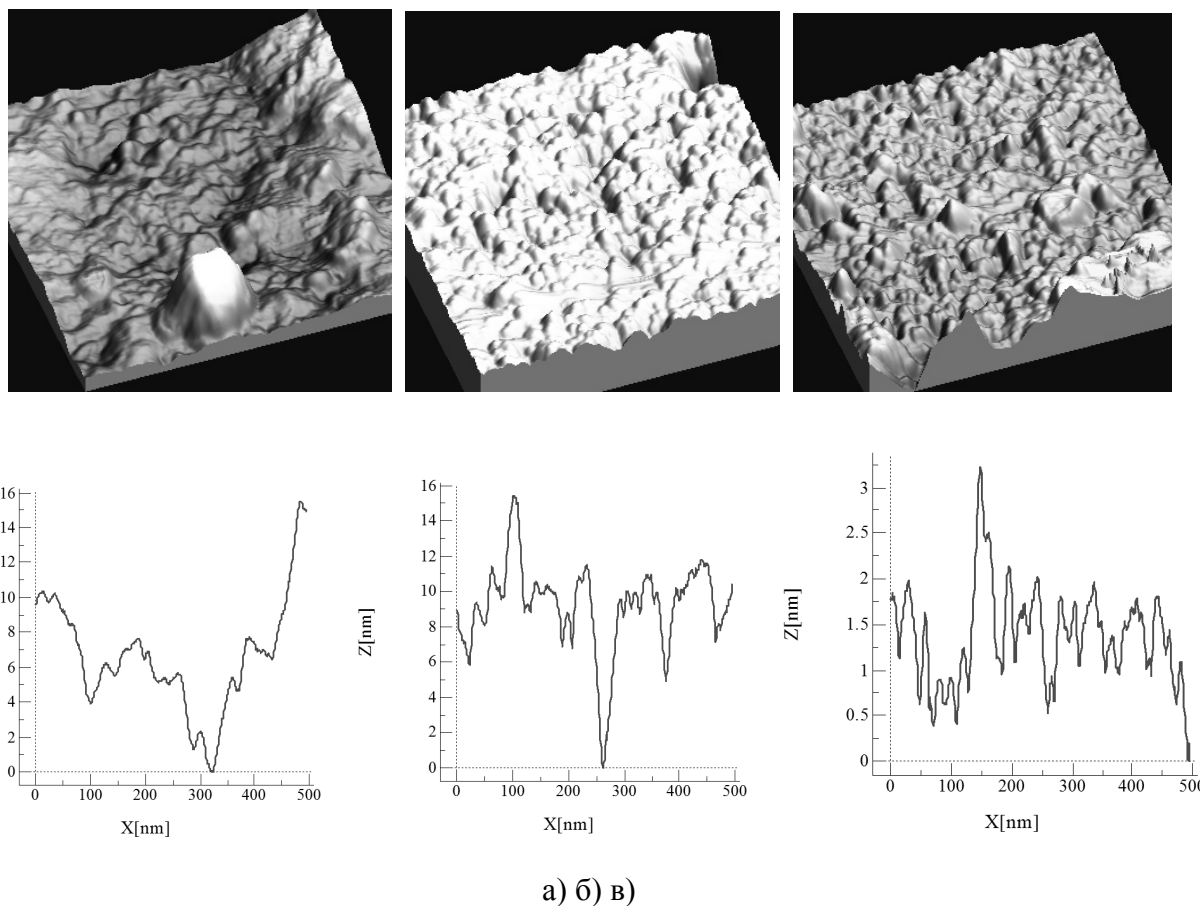
**Рис. 2.6. АСМ изображения поверхностей (а) нелегированной и (б) дважды легированной (Sb и F) пленок [39]**

### **2.2.2. Морфология поверхности нанокристаллических пленок диоксида олова, полученных с использованием полимеров**

Поверхностная морфология пленок двуокиси олова, полученных с использованием полимера, исследовалась в [56] с помощью атомно-силового микроскопа NanoScope IIIa (Digital Instruments, USA). Измерения проводились в режиме периодического контакта (Tapping Mode<sup>TM</sup>) кремниевым зондом с номинальным радиусом  $\sim 10$  нм (NT-MDT). Минимальная исследуемая область поверхности составляла  $500 \times 500$  нм<sup>2</sup>, максимальная  $45 \times 45$  мкм<sup>2</sup>. Определенный из изображений средний размер кристаллитов на поверхности образцов, полученных из комплекса прекурсора № 1 [56], составил 10-20 нм (рис. 2.7).

С ростом количества прекурсора в исходном пленкообразующем растворе уменьшается средний шаг неровностей профиля поверхности пленок. При меньшем значении (1%) прекурсора на поверхности пленки заметны крупные агломераты размером  $\sim 200$  нм из зерен диаметром  $\sim 20$  нм. При 5% ДХДАО средний шаг неровностей профиля становится меньше, и пленки становятся более однородными. Заметно уменьшение размера агломератов до 100 нм, а видимый размер зерна колеблется в пределах 15-20 нм. При наибольшем количестве прекурсора (10%) в этой серии пленок заметно дальнейшее уменьшение среднего шага неровностей

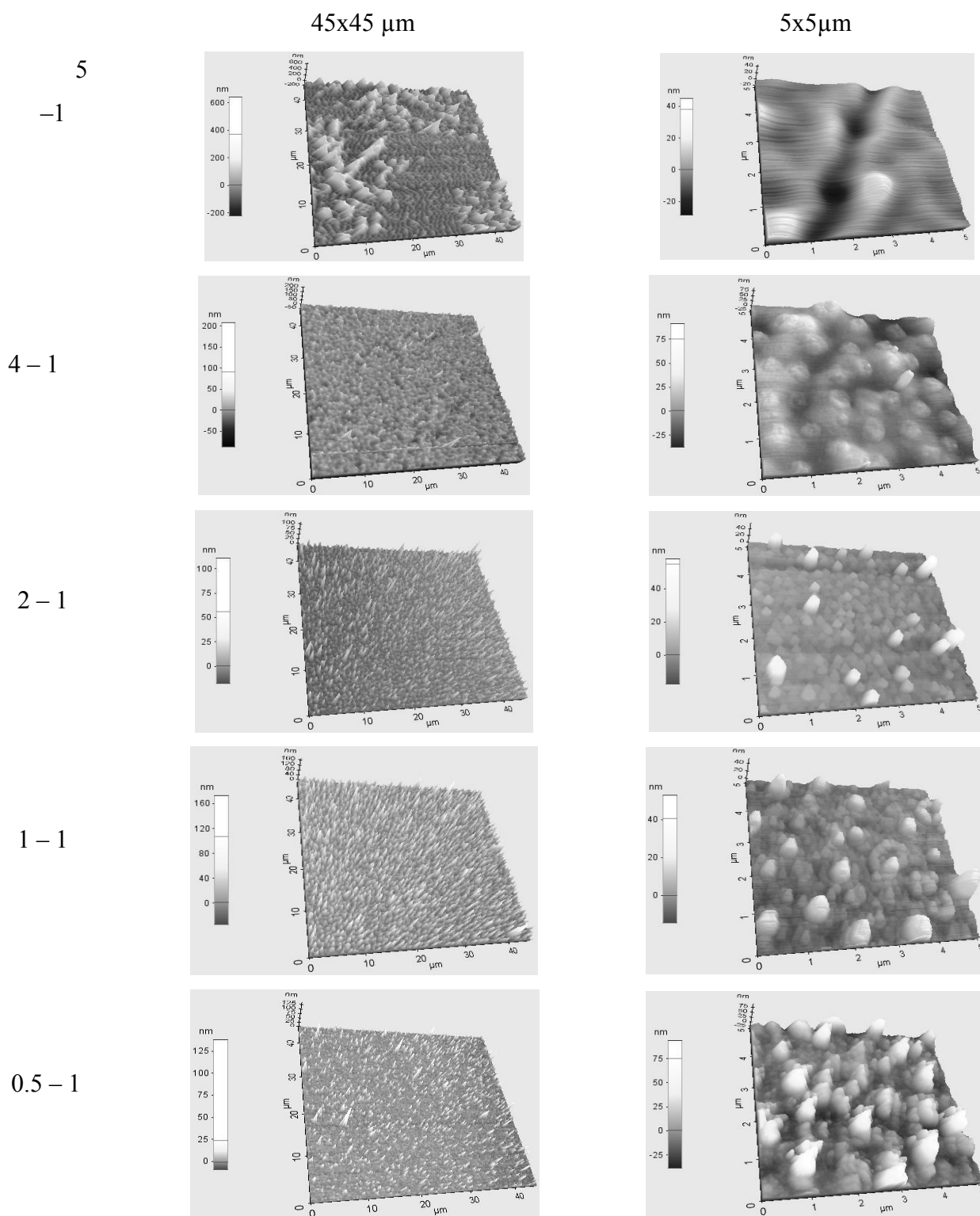
профиля, а следовательно, и размера зерен. При этом агломераты в пленке практически отсутствуют. Таким образом, эти результаты свидетельствуют об увеличении площади поверхности пленок с ростом концентрации комплекса прекурсора № 1 в исходном растворе.



**Рис. 2.7. Трехмерные АСМ-изображения поверхности пленок двуокиси олова: а) 1%; б) 5%; в) 10% комплекса № 1 в пленкообразующем растворе при 0,1% ПВА (масш. 500x500 нм<sup>2</sup>) и соответствующие профили поверхности исследуемых образцов.**

Пленки, полученные из комплекса прекурсора № 2, состоят из групп агломератов различных размеров, преимущественно столбчатой структуры (рис 2.8). При низких концентрациях прекурсора (0,5 и 1%) пленки сформированы из равномерно распределенных агломератов столбчатых зерен. Размер агломератов колеблется в пределах 100-400 нм. С ростом концентрации

прекурсора кристаллиты пленки укрупняются, структура пленки становится кластерной, размер агломератов достигает  $\sim 1$  мкм.

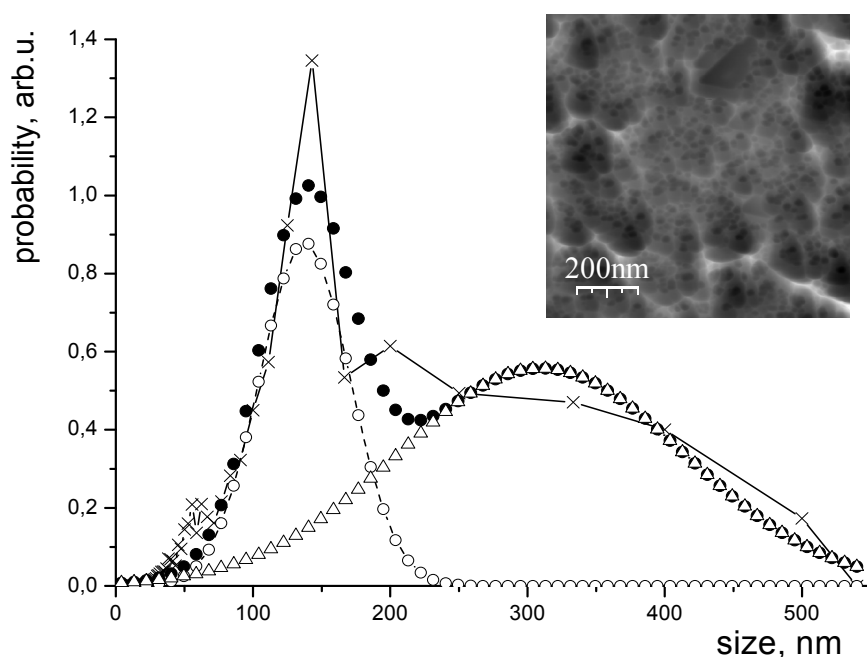


**Рис. 2.8.** АСМ изображения поверхности пленок  $\text{SnO}_2$ , полученных из комплекса прекурсора двуокиси олова № 2

В маркировке образца первое число обозначает концентрацию прекурсора, второе – концентрацию полимера в исходном растворе

Сравнение величин зерен кристаллитов на приведенных рисунках 2.7 и 2.8 свидетельствует о том, что более крупными являются зерна (или их агломераты) в пленках, полученных из прекурсора № 2, в отличие от таковых в пленках из прекурсора № 1.

Серия пленок из комплекса № 2 имеет еще одну особенность, замеченную в работе [57] для пленки из раствора, содержащего 4% комплекса прекурсора № 2 (рис. 2.9). На вставке рисунка 2.9 приведен результат АСМ исследования поверхности размером 1000x1000 нм этого образца, полученного из прекурсора № 2, в виде фазовой топологии с помощью промышленного атомно-силового микроскопа (Nanoscope IIIa Digital Instruments, USA).



**Рис. 2.9. Гистограмма вероятностно-размерного состава образца T4.P1 и его фазовая АСМ-топология (на вставке)**

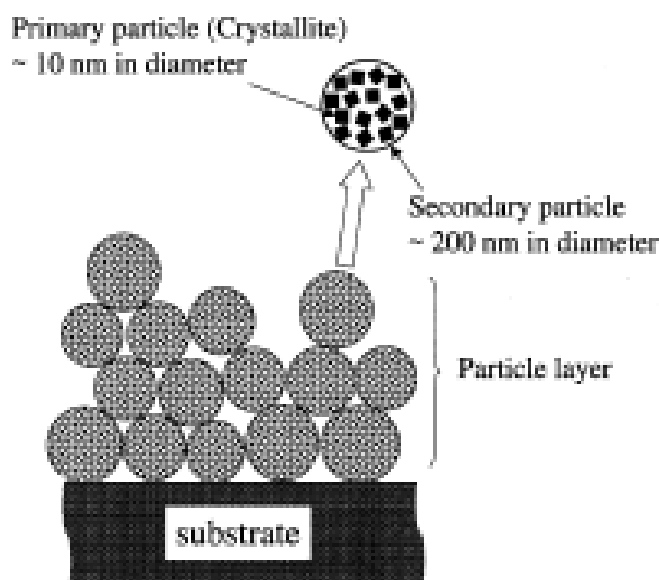
Обозначения: сплошная линия – Фурье-спектр профиля поверхности; точки – представление Фурье-спектра фазовой топологии гауссианом, кривые из кружков и треугольников – компоненты гауссиана [57].

Из гистограммы, аппроксимированной функциями Гаусса, видно, что пленка состоит из двух групп кластеров, соразмерных по величинам занимаемых площадей в гистограмме. Одна из них охватывает размеры в диапазоне 50 ÷ 200 нм с экстремумом 137 нм, а вторая с экстремумом при 310 нм занимает диапазон 200 ÷ 500 нм.

Сопоставление визуальной оценки пленки с ее приведенной количественной характеристикой показывает, что большие кластеры являются отдельными конгломератами, состоящими из более мелких кластеров, разделенных нанометровыми зазорами термического происхождения.

Установленная кластерная структура пленки, имеющая большое количество дефектов, в том числе в виде границ раздела кристаллитов и кластеров, способствует образованию электронной плазмы в исследуемых пленках. Наличие двух групп кластеров было подтверждено в работе [58] исследованиями поверхностно-плазмонного резонанса в пленках из прекурсора № 2 методом поляризационной модуляции электромагнитного излучения.

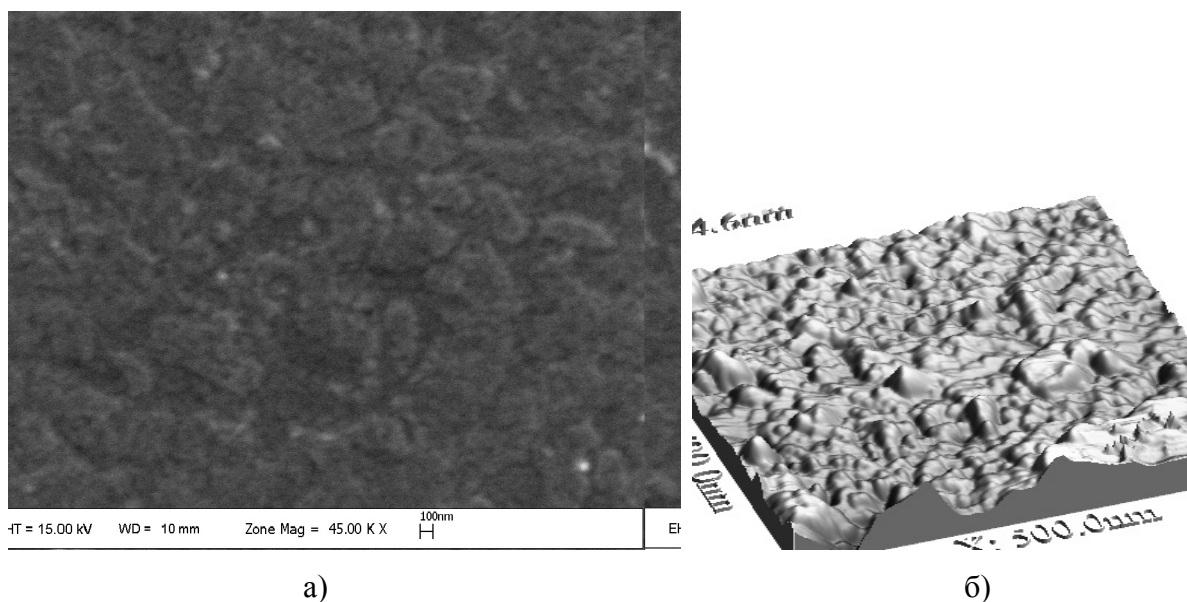
Подобного типа структура характерна для наноразмерных объектов. Так, в [59] в пленках двуокиси олова, полученных методом электроспрей-пиролиза, структура была образована 100-200-нанометровыми агломератами из 10-нанометровых частиц. Модель такой структуры приведена на рисунке 2.10.



**Рис. 2.10. Структурная модель слоев, состоящих из наночастиц**  
*Кружками представлены агломераты (вторичные частицы) размером 100-200 нм. Вторичные частицы образованы маленькими первичными кристаллитами с размером до 10 нм [59]*

Сложную структуру наночастиц заметили и в [60], при получении и характеристике наночастиц диоксида олова различными методами. Агрегационные эффекты наноразмерных частиц рассматривались при интерпретации полосы комбинационного рассеяния  $327\text{ см}^{-1}$ . Метод низкочастотного комбинационного рассеяния был применен для определения размера частиц  $\text{SnO}_2$ . Было установлено, что наночастицы  $\text{SnO}_2$ , полученные золь-гель методом при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , состояли из нескольких кристаллитов.

На рисунке 2.11а) приведено характерное электронно-микроскопическое изображение пленок диоксида олова из комплекса прекурсора № 1, полученных с использованием полимеров. Как видно из него и АМС (2.11б) изображения той же пленки двуокиси олова она состояла из агломератов, составленных из мелких наноразмерных кристаллитов.



**Рис. 2.11. Электронно-микроскопическое (SEM)(а) и 3-мерное АМС (б) изображения исследуемой пленки двуокиси олова**

Для пленок, полученных золь-гель методом, характерно наличие значительной пористости. Как было показано в работе [61], определенная с помощью атомно-силовой микроскопии и сорбометрии, пористость одной и той же пленки отличается в 100-1000 раз. Структура и размер пор предопределяется процессами формирования и эволюции фрактальных агрегатов Виттена-Сэндера [62], происходящих на стадии приготовления полимерных растворов-золь, а также условиями спинодального распада из-за «химического охлаждения», происходящего в процессе нанесения полимерного золя

на поверхность подложки и термической обработки. Составляющими элементами таких микропористых структур являются либо разветвленные фрактальные агрегаты Виттена-Сэндера и кластер-кластерные агрегаты, которые появляются и эволюционируют в растворах зольей, либо «схлопнувшиеся» фрактальные агрегаты Виттена-Сэндера в процессе перехода в ксерогель. Таким образом, пленки двуокиси олова, содержащие также большое количество пор, могут иметь кластерную структуру, обусловленную способом их получения.

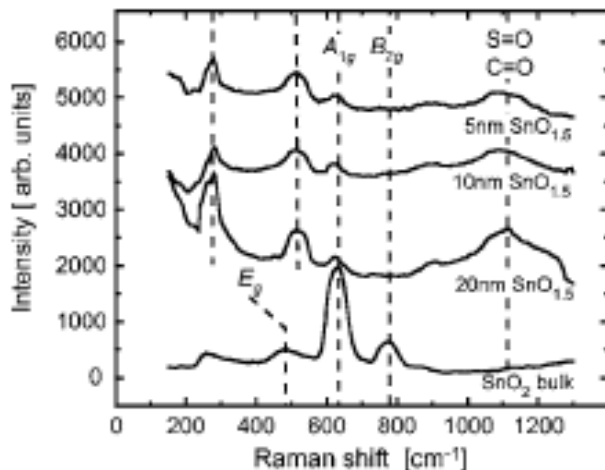
### ГЛАВА 2.3. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙНИЕ В НАНОРАЗМЕРНОМ ДИОКСИДЕ ОЛОВА

Химические и электрофизические свойства диоксида олова в нанокристаллическом состоянии существенно зависят от размера частиц [1, 2, 5-8]. С уменьшением размера зерен кристаллитов усиливается влияние дефектности приповерхностных слоев на электронные процессы в них. Это приводит к появлению поверхностных колебательных мод в спектрах комбинационного рассеяния (КР). Поскольку спектроскопия КР является одним из наиболее чувствительных материаловедческих методов исследования, изучение наноразмерного диоксида олова этим методом достаточно информативно, особенно с точки зрения его широкого применения в электронике. КР различных наночастиц диоксида олова и других оксидов исследовано многими авторами и представлено, например, в работах [7, 64-72].

Наличие шести атомов в единичной ячейке двуокиси олова обеспечивает 18 ветвей колебательных мод, из которых 3 являются акустическими и 15 оптическими. В [63] при исследовании спектров комбинационного рассеяния (КР) объемных кристаллов  $\text{SnO}_2$  структуры рутила были определены его комбинационно активные моды:  $E_g$  476  $\text{см}^{-1}$ ,  $A_{1g}$  638  $\text{см}^{-1}$ ,  $B_{2g}$  782  $\text{см}^{-1}$ , и  $B_{1g}$  123  $\text{см}^{-1}$ . Хотя  $B_{1g}$  мода комбинационно активна, ее интенсивности рассеяния, по крайней мере, на три порядка ниже, чем у  $A_{1g}$ , и поэтому не наблюдается в большинстве случаев.

Авторы [64] изучили  $\text{SnO}_x$  наночастицы, изготовленные конденсацией в газовой фазе и спеканием на лету, с использованием

спектроскопии КР и идентифицировали различные колебательные состояния фазы рутила кристаллов объемного  $\text{SnO}_2$  и частиц субстехиометрического  $\text{SnO}_x$  разного размера (5,10,20 нм). Спектры КР наночастиц  $\text{SnO}_{1.5}$  в зависимости от их размера частиц показаны на рис. 2.12.



**Рис. 2.12. Спектры КР  $\text{SnO}_{1.5}$  наночастиц разного диаметра [64].**

Поскольку содержание кислорода в  $\text{SnO}_{1.5}$  частицах было значительно ниже, чем в объемном  $\text{SnO}_2$ , исследователи предполагали наличие более высокой плотности кислородных вакансий в образцах. В спектрах частиц присутствует слабые по сравнению с объемным  $\text{SnO}_2$  моды  $A_{1g}$ , и  $B_{2g}$ . Моду  $E_g$ , можно найти только в объемном образце  $\text{SnO}_2$ , мода  $B_{2g}$  очень слабой интенсивности около  $747 \text{ cm}^{-1}$  обнаружена для образцов со средним размером частиц 10 нм и 5 нм. Кроме того, в нанокристаллических образцах авторы наблюдали две другие полосы, которых нет в объемных образцах -  $275 \text{ cm}^{-1}$  и  $515 \text{ cm}^{-1}$ . Для объяснения природы этих полос существуют два возможных толкования: полоса  $275 \text{ cm}^{-1}$  может быть определена как мода  $B_{1g}$  и полоса  $515 \text{ cm}^{-1}$  в качестве моды  $A_{2g}$ . Хотя обе моды комбинационно неактивны в объемном образце и не могут встречаться в решетке рутила, авторы [64] считают, что уменьшение симметрии решетки вследствие низкой кислородной стехиометрии делает возможным эти переходы. Полоса  $515 \text{ cm}^{-1}$ , скорее всего, связана с состояниями фононов поверхности, как это показано в работе [65].

Анализируя наночастицы от 3 до 100 нм, в [66] смогли описать весь спектр КР нанометрового  $\text{SnO}_2$  и показали, что беспорядок и размер наночастиц сильно влияют на колебательные свойства этого

материала. С уменьшением размера наночастиц полосы  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $E_g$ , связанные с классическими модами  $\text{SnO}_2$ , сдвигаются и уширяются. Соответствие полос КР размеру наночастиц достаточно хорошо описывается пространственной корреляционной моделью, по крайней мере, для частиц размером более 8-10 нм. С уменьшением размера зерна две полосы появляются в высокочастотном участке спектра при  $576\text{--}568\text{ см}^{-1}$  и  $542\text{--}486\text{ см}^{-1}$ . Исследователи предполагают, что эти полосы являются следствием вклада поверхностного слоя нестехиометрического  $\text{SnO}_2$  с различной симметрией. Рассчитанная толщина этого слоя составляет  $\sim 1.1$  нм, т. е. примерно две-три элементарные ячейки. В низкочастотной области спектра появляются полосы 58, 44, 33, 22 и  $16\text{ см}^{-1}$  для наночастиц 3.5, 4.5, 5.0, 6.7 и 9.6 нм, соответственно, объясняемые сферической вибрацией наночастицы как целого.

Спектры КР в  $\text{SnO}_2$ -наностержнях различных диаметров, полученных методом redox reaction при различных условиях роста, были измерены при комнатной температуре авторами [67], впервые наблюдавшими низкочастотные Рамановские пики. Было обнаружено, что низкочастотные пики смещаются в более высокочастотную область при уменьшении диаметра наностержня. Зависимость низкочастотных пиков от размера наностержня  $\text{SnO}_2$  может быть обусловлена поверхностными модами. Обнаруженные Рамановские пики в наностержнях  $\text{SnO}_2$  различны для разных длин волн возбуждающего света (514.5 нм и 785 нм), при этом происходит также размытие (уширение) линии спектра и форма линии становится асимметричной. Более того, некоторые IR-активные моды становятся Раман-активными, что вызвано такими нарушениями порядка, как локальные дефекты в кристаллической решётке и вакансии кислорода в более тонких наностержнях, которые образуются при уменьшении диаметра наностержня до 15 нм или меньше.

Авторами [67], были обнаружены пики 3-х категорий. 1-я: Низкочастотные пики в диапазоне  $30\text{--}100\text{ см}^{-1}$  расположены на 33.8 (34.9), 45.7 (51.9), 57.4, и  $73.6\text{ см}^{-1}$ . 2-я: Классические моды для  $\text{SnO}_2$  расположены на 113.2 (114.6), 472.9 (472.4), 630.4 (630.1), и  $768.5\text{ (770.6) см}^{-1}$ , они соответствуют модам  $B_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $A_{1g}$ , и  $B_{2g}$  в объёмном  $\text{SnO}_2$ . 3-я: Аномальные пики в диапазоне  $100\text{--}850\text{ см}^{-1}$  расположены на 157.9 (156.3), 247.4, 392.8, 430.4, 602.1,  $711.6\text{ см}^{-1}$ . По сравнению с очевидно симметричной и узкой линией Рамановского пика в

объёмном материале Рамановский пик в исследованных наностержнях  $\text{SnO}_2$  заметно уширен и асимметричен.

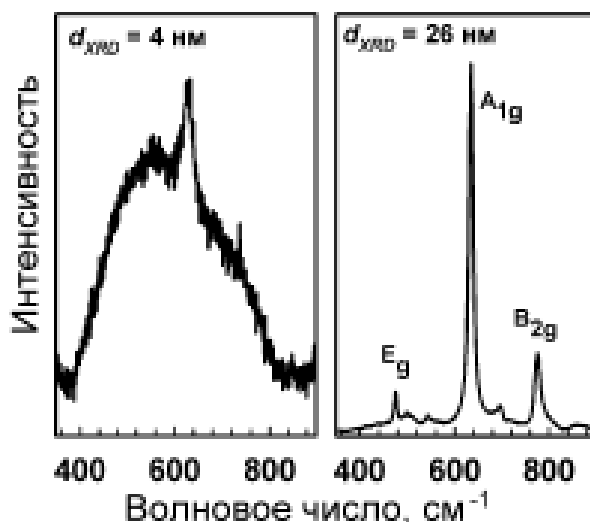
Рамановские пики в низкочастотной области связывают с упругими колебаниями самого наностержня, т.е., с существующими «ограниченными» акустически-фононными модами в наностержне [67]. Волновые числа Рамановского сдвига для обеих вибрационных мод пропорциональны скоростям звука и обратно пропорциональны диаметрам наностержней  $d$ , т. е. низкочастотные пики смещаются в более высокочастотную область при уменьшении диаметра наностержня.

Ослаблением правила отбора ( $k = 0$ ) с увеличением неупорядоченности или уменьшением размера объясняется в [67] появление аномальных пиков в диапазоне  $100\text{-}850\text{ см}^{-1}$  в образцах наностержней с меньшим диаметром. ИК моды могут стать слабоактивными Рамановскими, при нарушении структуры и в результате размерных эффектов. Пик на  $247.4\text{ см}^{-1}$  соответствует ИК-активной  $E_u(2)\text{TO}$ , пик на  $430.4\text{ см}^{-1}$  - ИК-активной  $E_u(3)\text{LO}$ , и пики на  $392.8$ ,  $602.1$  и  $711.6\text{ см}^{-1}$  - слабой  $A_{2g}$ , ИК-активной  $E_u(1)\text{TO}$  и  $A_{2u}\text{LO}$  модам, соответственно. Эти моды слабоактивны Рамановски и наблюдались в других работах из-за локальных неупорядоченностей в кристаллической решётке. В исследованных в [67] наностержнях  $\text{SnO}_2$ , атомное отношение содержания кислорода к олову в образцах, имеющих ИК-активные пики, составляет 1.44 (по сравнению с соотношением 1.86 в образцах большего размера не имеющих ИК-активных мод), что указывает на наличие вакансий кислорода на поверхности наностержней и ответственности их за возникновение ИК-активных мод. Отличие величин некоторых пиков, соответствующих одним и тем же модам в разных работах авторы [67] объясняют разными микроструктурами исследуемых образцов наностержней  $\text{SnO}_x$ . Пики  $601$  и  $300\text{ см}^{-1}$  вызваны ИК-активными  $E_u(1)\text{TO}$  и  $E_u(\nu 2)\text{TO}$  модами, соответственно. Пик  $157.9$  ( $156.3$ )  $\text{см}^{-1}$  может быть вызван околядерными модами.

Исследование спектров КР кристаллитов двуокиси олова размером  $4\text{ нм}$  и  $25\text{ нм}$  (рис. 2.13) показали, что спектры КР для разного размера кристаллитов резко отличаются [7].

Это хорошо согласуется с результатами предыдущих исследований и является следствием нарушения правила отбора для нанокристаллических объектов вследствие большого количества поверхностных атомов, дающих вклад в спектры КР. Спектры

нанокристаллического диоксида олова с размером кристаллитов ~25 нм содержат колебательные моды  $E_g$ ,  $A_{1g}$  и  $B_{2g}$ , обнаруженные и авторами [67] в наностержнях и характерные для  $\text{SnO}_2$  со структурой рутила.



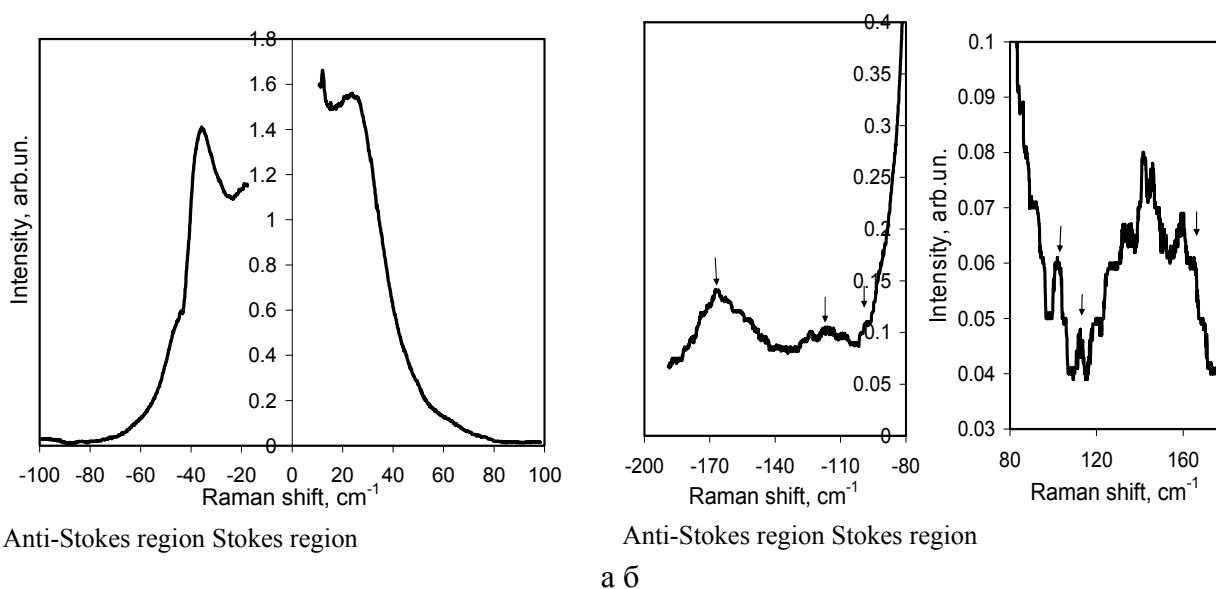
**Рис. 2.13. Спектры КР диоксида олова с разным размером кристаллитов [7]**

Как и для  $\text{SnO}_2$ , в пленках  $\text{TiO}_2$ , при малых размерах нанокристаллов имеет место подобный квантово-размерный эффект Рамановского рассеяния, возникающий вследствие нарушения условия неизменности импульса фононов [68]. Проявление существенной роли граничных фононов, вклад которых возрастает с уменьшением размеров нанокристаллов, заметно в Рамановском рассеянии первого порядка за счет участия фононов всей зоны Бриллюэна. Дисперсионная зависимость частот колебательных мод и интенсивностей полуширины соответствующих им пиков при этом приводит к уменьшению интенсивности, размытию и смещению полос Рамановского рассеяния. Однако, как показывают авторы [69,70], на поведение Рамановского рассеяния кроме процессов граничного фононного захвата влияют и отклонения содержания кислорода от стехиометрии. Когда отношение  $\text{O}/\text{Ti} < 2$ , также имеет место коротковолновое смещение пиков  $E_g$ , существенное уширение линий и изменение их интенсивности [68, 71]. Причем, установлено, что наиболее заметные изменения Рамановского спектра наблюдаются при небольших отклонениях от стехиометрии.

В спектрах рамановского рассеяния нанокристаллических пленок двуокиси титана присутствовали хорошо выраженные колебательные моды, характерные для фазы анатаза: три дважды вырожденные моды  $3E_g$  и три невырожденные моды  $A_g$  и  $2B_g$  [69]. Их частоты для объемных образцов  $TiO_2$  в спектре следующие:  $147(E_g)$ ,  $198(E_g)$ ,  $398(B_{1g})$ ,  $515(A_{1g}, B_{1g})$  и  $640(E_g)$   $cm^{-1}$ . Наиболее интенсивными являются моды  $E_g$  с частотами  $147$  и  $640$   $cm^{-1}$  [69].

Для нанокристаллических образцов  $TiO_2$  в зависимости от размеров нанокристаллов в рамановском спектре заметно изменяется не только положение и полуширина рамановских линий, но и их интенсивность как в низко-, так и в высокочастотной частях спектра, что, также как и для наноразмерного  $SnO_2$  в работах [64-67], рассмотрено авторами [72, 73] как проявление пространственного ограничения фононов.

Спектры КР пленки диоксида олова, полученной из комплекса прекурсора № 1 по технологии, описанной в работе [46], были исследованы в низкочастотной области. Спектры возбуждались He-Ne-лазером с длиной волны 632 нм. Поскольку образцы представляли собой тонкие пленки на стеклянных подложках, для усиления отклика лазерный луч направлялся на пленку в скользящем режиме. Регистрация проводилась компьютерным способом с использованием



а б

**Рис. 2.14.** Спектры комбинационного рассеяния в пленке двуокиси олова, полученной с использованием полимеров: а) в интервале  $0-100$   $cm^{-1}$ ; б) в интервале  $100-200$   $cm^{-1}$  в антистоксовой и стоксовой областях

монохроматора MDR-23 (ЛОМО). Полученные спектры (рис. 2.14,а и 2.14,б) имеют размытый и асимметричный характер.

В интервале до  $100\text{ см}^{-1}$  зафиксирован как минимум один пик на  $25\text{ см}^{-1}$  (рис. 2.14,а) в стоксовой области, в антистоксовой области -  $34,9\text{ см}^{-1}$ . В интервале  $100\text{-}200\text{ см}^{-1}$  заметно рассеяние на трех типах фононов, как в стоксовой, так и в антистоксовой частях спектра, причем, также видна существенная несимметричность в расположении полос:  $97,78, 115,5, 166,7\text{ см}^{-1}$  и соответствующих им  $102,3, 112,39, 165,2\text{ см}^{-1}$ . Две из указанных полос близки к наблюдавшимся в работе [67]. Полоса  $115,5$  ( $112,39$ )  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, соответствует классической моде  $\text{SnO}_2\text{ B}_{1g}$ , а полоса  $166,7$  ( $165,2$ )  $\text{см}^{-1}$  близка к околядерной моде  $157,9\text{ см}^{-1}$ , также обнаруженной в [67]. Подобная же несимметричность наблюдалась, в частности, в работе [67] при исследовании Рамановского рассеяния света на наноразмерных стержнях из двуокиси олова. В указанной работе несимметричность спектров объяснялась влиянием ограничения размера наностержней  $\text{SnO}_2$  в двух измерениях. Уширение пиков и их асимметричность являются результатом нарушения правила отбора для нанокристаллических объектов вследствие влияния большого количества поверхностных атомов, дающих вклад в спектры КР [7, 64-71]. Исследования поверхностной морфологии показали наличие наноструктурированных кластеров размером  $10\text{-}20\text{ нм}$  в пленках из комплекса прекурсора № 1. Это позволяет также связать несимметричность спектров КР с размерным эффектом пространственного ограничения фононов.

## **ГЛАВА 2.4. ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

### ***2.4.1. Зонная структура и оптическое поглощение диоксида олова***

Являясь материалом с широкой запрещенной зоной и большим отражением в ИК области,  $\text{SnO}_2$  принадлежит к электронным вырожденным полупроводникам с концентрацией носителей  $10^{19}\text{-}10^{21}\text{ см}^{-3}$  и подвижностью электронов в монокристаллах

$\sim 100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , в плёнках  $\sim 10 - 30 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  в зависимости от качества образцов [74]. Другие исследователи [75] сообщали о концентрации носителей  $\sim 10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$  и подвижности электронов  $\sim 70 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  в пленках  $\text{SnO}_2$ . Эффективная масса электрона в нелегированных пленках  $\text{SnO}_2$  по данным [76] зависит от концентрации носителей и колеблется от 0,22 до  $0,59m_0$ , а его диэлектрическая проницаемость составляет 13,5. Величина коэффициента поглощения плёнки  $\text{SnO}_2$  находится в интервале  $(10^3-10^4) \text{ см}^{-1}$  [75]. Край собственного поглощения пленок двуокиси олова, исследованных в [75], лежит в области 2,8-3,3 эВ, что несколько ниже значений ширины запрещенной зоны объемного  $\text{SnO}_2$  и практически совпадает со значениями этого параметра для аморфного материала. Более низкие значения  $E_g$  в аморфном диоксиде олова объясняются наличием заметного количества плотности состояний для электронов у краев запрещенной зоны [77]. Как показано в работе [78], широкая запрещенная зона, низкая энергия образования собственных дефектов донорного типа и большое энергетическое расстояние между первой и второй незаполненными электронными зонами объясняют уникальное сочетание в кристалле двуокиси олова высокой прозрачности во всем видимом диапазоне и проводимости металлического типа.

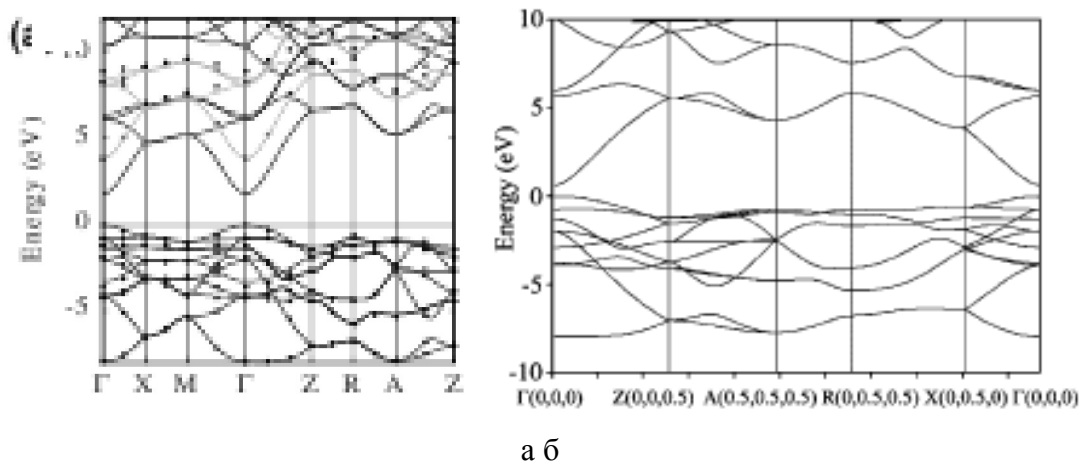
Несмотря на многочисленные исследования диоксида олова, его фундаментальный параметр как полупроводника – ширина запрещенной зоны – до сих пор все еще однозначно не определен. Экспериментальные способы определения ширины запрещенной зоны диоксида олова не дают однозначного результата вследствие сильной зависимости структуры, морфологии, а, следовательно, и свойств диоксида олова (как в виде пленок, так и в виде отдельных агломератов и даже одиночных кристаллов) от малейших изменений технологических факторов [2]. Эта особенность материала определяет сохраняющийся фундаментальный и прикладной научный интерес к диоксиду олова, возросший в последние годы в связи с появлением наноразмерных его форм.

В литературе встречаются значения  $E_g$  диоксида олова от 2,67 эВ в аморфных и неупорядоченных материалах до 3,8 эВ в кристаллах и нанокристаллах. Многие исследователи приводят, как правило, оптическую ширину запрещенной зоны, близкую к 3,6 эВ [2, 74-76, 79]. Экситонные эффекты в двуокиси олова могут привести к значительным отличиям в значениях этого параметра.

Оптические свойства пленок двуокиси олова на стекле, полученных золь-гель методом с использованием в качестве прекурсора Sn(II)-2-этилгексаноата, исследованы в [80]. Полученные прозрачные и проводящие пленки с высокой степенью пористости имели меньшие показатели преломления по сравнению с данными [75, 81]. Оптическая ширина прямой и непрямо́й запрещенной зоны, рассчитанные из эллипсометрических измерений с использованием формулы Тауца [82], оказались равны 2,64 эВ и 1,42-1,52 эВ соответственно. Меньшее значение ширины запрещенной зоны авторы связывают с особенностями получения, полагая, что это обусловлено большим количеством пор и дефектов в пленках полученных золь-гель методом по сравнению с вакуумными методами получения. С другой стороны, значение 2,7 эВ упоминается в литературе для энергии непрямо́й переходов в осажденных в вакууме при комнатной температуре пленках оксида олова [83]. Необходимо отметить, что определенное авторами [84] из теоретических расчетов для ширины запрещенной зоны SnO<sub>2</sub> значение составило 1,16 эВ, что намного ниже экспериментально определенных значений (3,6 эВ), указанных в этой же работе.

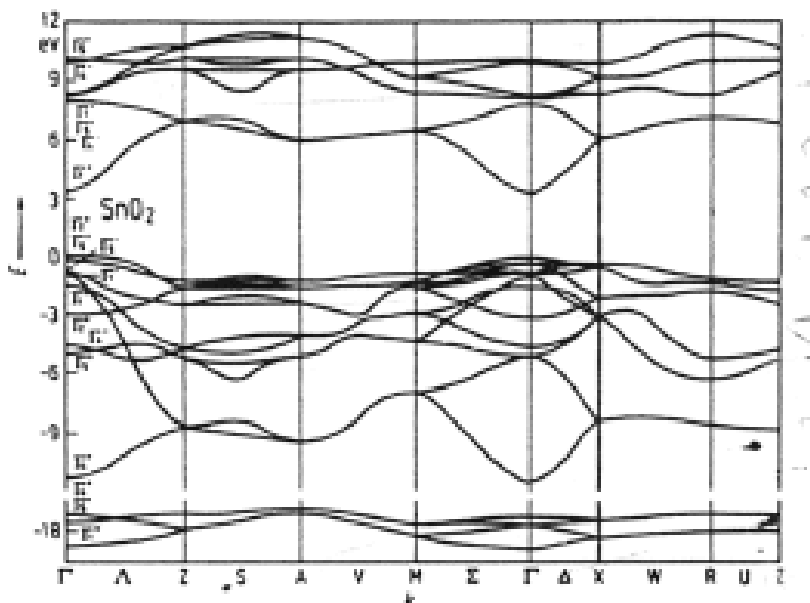
Неэмпирические исследования с применением теории функционала плотности (DFT) при определении  $E_g$  и работы, базировавшиеся на приближении локальной плотности (LDA), давали низкое значение  $E_g=3,2$  эВ для кристаллов SnO<sub>2</sub> [85]. Более обоснованный подход обеспечивает GW-приближение (GWA), моделирующее собственную энергию квазичастиц произведением функции Грина (G) и динамически экранированного кулоновского потенциала (W). Более ранние расчеты с использованием GWA [86] показали величину  $E_g$  равную 3,4 эВ. Тем не менее, этот расчет не принимает во внимание эффект остовных уровней электронов Sn, что приводит к некоторой неопределенности в отношении величины  $E_g$  [79]. Электронная структура объемной двуокиси олова была теоретически исследована в [84, 87-90.], а детальное описание электронной структуры дефектного SnO<sub>2</sub> приведено в работе [91].

Ниже на рисунках 2.15 и 2.16 приведены зонные энергетические спектры SnO<sub>2</sub>, рассчитанные разными авторами, свидетельствующие, что с использованием различных методов расчета, примененных авторами работ [79, 91, 92], могут получиться различные значения ширины запрещенной зоны одного и того же материала, в данном случае, двуокиси олова.



**Рис. 2.15. Зонная структура  $\text{SnO}_2$**

*а – рассчитанная в работе [79].  $E=0$  соответствует потолку валентной зоны. Темные линии показывают структуру LDA группы. Точки - энергии GW квазичастиц. Серые линии показывают смещение вверх LDA зоны проводимости в соответствии с GW расчетом для самого низкого уровня зоны проводимости. б – рассчитанная в работе [91]*



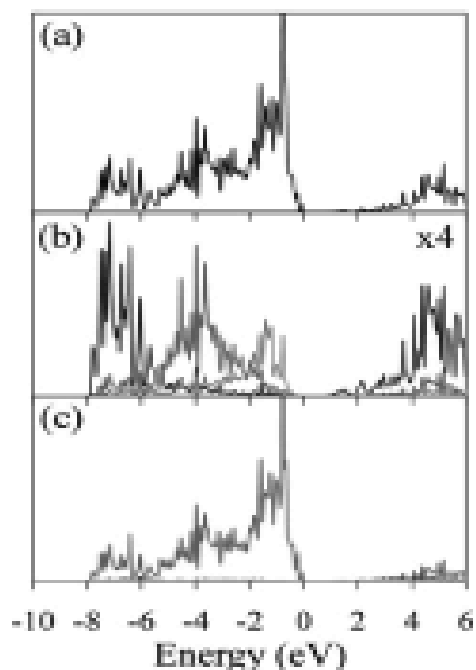
**Рис. 2.16. Зонная структура  $\text{SnO}_2$ , рассчитанная в [92]**

Особенностью  $\text{SnO}_2$ , влияющей на его широкое применение, является его *n*-тип проводимости. Он, в свою очередь, определяется высокой вероятностью образования вакансий кислорода и, в меньшей степени, междоузельного олова при получении материала [91]. Особенно это характерно для пленок и других форм этого материала

с микрозернистой или даже наноструктурой, отличающейся от идеальной объемной стехиометрической структуры. Часто встречающийся и определяющий электронные свойства материала дефицит кислорода может быть связан с кислородной вакансией или междоузельным оловом, восстановленным от Sn(IV) иона до Sn(II). Это характерно для SnO и было показано просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HRTEM), позволяющей наблюдать непосредственно кристаллическую решетку материала, в работе [93] и тонкой структурой в спектрах фотолюминесценции приписанной Sn(II) в работе [94]. В спектрах поглощения и фотолюминесценции наноразмерной двуокиси олова, исследованных авторами [64], наблюдалась конечная плотность состояний внутри запрещенной зоны за счет кислородных вакансий, что приводит к пику люминесценции в середине запрещенной зоны. Максимум интенсивности ФЛ наблюдался при 625 нм для стехиометрии SnO<sub>1.7</sub>.

В работе [90] электронная структура объемного SnO<sub>2</sub> была рассчитана с учетом заряда олова 2,52, и кислорода -1,26 в соответствии с [95]. Приведенные величины зарядов указывают на высокую степень ковалентности связей.

Рассчитанные в [91] плотности электронных состояний (EDOS) показаны на рисунке 2.17. Расчеты проводились с учетом радиусов атомных сфер 0,150 нм для Sn и 0,132 нм для O. Эти радиусы были определены из рассмотрения плотности валентных электронов вокруг каждого иона. Рассчитанные в [91] плотности электронных состояний показывают, что валентная зона главным образом составлена из состояний, расположенных за 2p O. А значительная плотность 5s Sn состояний наблюдается в валентной зоне между -8 и -6 эВ. Состояния 5p Sn соответствуют валентной зоне от -6 до -2 эВ. В верхней части валентной зоны от -5 до -1 эВ, есть небольшой вклад от 4d Sn, вследствие небольшого смешивания 4d Sn состояния и 2p O появляется плотность состояний в валентной зоне в области -21 эВ (не показанная на рисунке). Зона проводимости составлена в основном из состояний 5s Sn с некоторым вкладом 5p Sn, 2s O, и 2p O состояний.



**Рис. 2.17. Электронная плотность состояний объемного  $\text{SnO}_2$**   
 (а), (б), (с) – электронная плотность состояний Sn и O соответственно. Синие линии соответствуют s-состояниям, красные – p-состояниям, зеленые – d-состояниям [91]

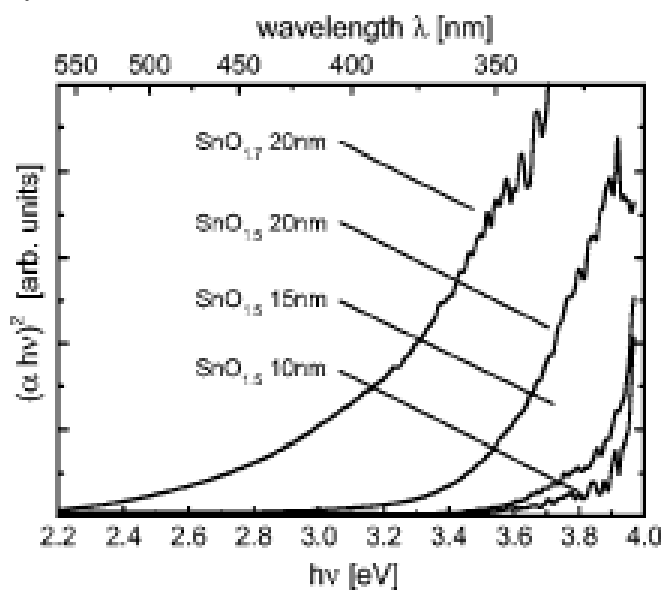
Электронные свойства других оксидов переходных металлов, например,  $\text{TiO}_2$ , имеют особенности схожие со свойствами  $\text{SnO}_2$  вследствие близости типов кристаллических решеток. Значение ширины запрещенной зоны диоксида титана также не является однозначно определенной величиной, как и для диоксида олова, и в разных расчетах колеблется от 2,0 до 10 эВ, в отличие от экспериментально определенных величин 3,0-3,2 эВ [96]. В работе [97] сообщается о большей величине оптической запрещенной зоны для тонких пленок  $\text{TiO}_2$  в основном со структурой анатаза 3,6-3,8 эВ.

Поверхностные состояния восстановленных поверхностей  $\text{SnO}_2$  и дефектных состояний кислородных вакансий расположены в пределах ширины запрещенной зоны. Для  $\text{SnO}_2$  зона проводимости состоит из сильно расщепленных Sn5s уровней, обеспечивающих достаточную плотность состояний в зоне проводимости, в отличие, например, от  $\text{TiO}_2$ , где дно зоны проводимости соответствует 3d Ti [98]. Munnix и Schmeits [99], проведя теоретические расчеты электронной структуры точечных дефектов на поверхностях окисных полупроводников с применением к  $\text{SnO}_2$  (110), показали, что поверхностные дефекты, обусловленные отсутствием кислорода, не

приводят к появлению связанных состояний внутри запрещенной зоны. Для восстановленной поверхности  $\text{SnO}_2$  (без поверхностных атомов кислорода) состояния запрещенной зоны не могут вносить непосредственный вклад в проводимость образца, поскольку нет состояний, близких к уровню Ферми.

Рутил и касситерит, в которых обычно кристаллизуются оксиды титана и олова, соответственно, неоднократно подвергались структурному моделированию методом атомных потенциалов. Проведенный в работе [100] в рамках разработки модели межатомных взаимодействий для оксидов группы рутила анализ предыдущих исследований продемонстрировал необходимость разработки модели самосогласованных потенциалов. Наилучшее согласие экспериментальных и расчетных величин структурных, упругих и термодинамических характеристик этих оксидов удалось достичь при зарядах Ti и Sn равных +2,8, а кислорода – -1,4.

Разработанный авторами согласованный потенциальный набор был использован для расчета энергии образования вакансий и междоузельных включений атомов, дефектов Шоттки, Френкеля и вхождения одиночных примесей в  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ . Полученные оценки в целом не противоречили более ранним расчетам и экспериментальной величине энергии образования вакансии кислорода в рутиле (7,74 эВ – [52]; 8,76 эВ – [100]), хотя результаты расчетов с использованием разных методов и моделей в ряде случаев очень отличаются.



**Рис. 2.18. Зависимость оптического поглощения наночастиц  $\text{SnO}_x$  от их размера [64]**

Meier и коллеги [64] получили спектры оптического поглощения наночастиц диоксида олова диаметром от 10 до 20 нм и состояний окисления  $\text{SnO}_{1.7}$  и  $\text{SnO}_{1.5}$  из спектров диффузного отражения по формуле Кубелки-Мунка [101] (рис. 2.18).

Определенные из спектров оптического поглощения (рис. 2.18) ширины запрещенной зоны наночастиц диоксида олова, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

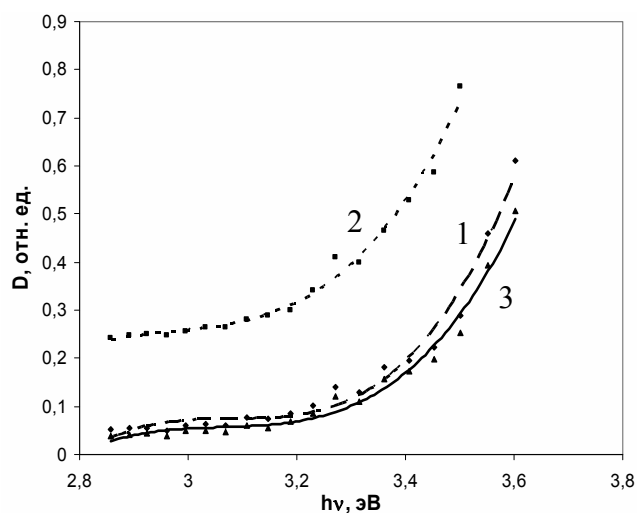
**Ширина запрещенной зоны наночастиц диоксида олова [64]**

Образец	$E_g$ (эВ)
20 нм $\text{SnO}_{1.7}$	3,10
20 нм $\text{SnO}_{1.5}$	3,53
15 нм $\text{SnO}_{1.5}$	3,80
10 нм $\text{SnO}_{1.5}$	3,86

С уменьшением диаметра частиц возрастает ширина запрещенной зоны. Тем не менее, в спектрах край полосы поглощения более плавный по сравнению с объемным полупроводником с прямой запрещенной зоной. Изменение ширины запрещенной зоны между 20 и 15 нм больше, чем можно было бы ожидать от эффекта размерного ограничения электронов. Это вызвано хвостом состояний Урбаха за счет ненулевой плотности электронных состояний близких к краям зоны. Для образца диаметром 20 нм этот эффект достаточно выражен, и, поэтому вполне вероятно, что определенное значение ширины запрещенной зоны для этого образца может быть слишком мало. Для отожженного образца с повышенным содержанием кислорода  $\text{SnO}_{1.7}$  определенное значение ширины запрещенной зоны 3,1 эВ значительно меньше, чем для объемного  $\text{SnO}_2$ . Исследователи считают это результатом отжига, способствовавшего увеличению хвоста состояний Урбаха [64].

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок была определена в [102] при исследовании спектров пропускания наноструктурированных пленок двуокиси олова, полученных с использованием полимеров (рис. 2.19).

По данным рис. 2.19 с использованием методики, основанной на [103] были также определены и типы оптических переходов. Основными оптическими переходами в пленках являются непрямые



**Рис. 2.19. Оптическая плотность в области края поглощения наноструктурированных пленок  $\text{SnO}_2$  (а), полученных из растворов с 0,1 % ПВА и различным содержанием ДХДАО (кривые 1, 2, 3 соответствуют 1, 5, 10 % ДХДАО [102])**

запрещенные переходы с участием фононов. Приведенные в таблице 2.2 результаты расчета ширины запрещенной зоны и величины фононной составляющей в оптических переходах, рассчитанные из спектров оптической плотности, позволяют указать на наличие некоторой корреляции между концентрацией прекурсора и шириной запрещенной зоны полученных пленок.

Таблица 2.2

**Ширина запрещенной зоны и величина энергии фононов пленок диоксида олова, полученных из растворов с различным количеством прекурсора ДХДАО**

Количество ДХДАО в исходном растворе	$E_g$ , эВ	$\hbar\Omega$ , эВ
1%	2,96	0,14
5%	2,95	0,07
10%	2,935	0,135

С ростом концентрации прекурсора наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны. В литературе достаточно часто сообщается о росте ширины запрещенной зоны полупроводникового материала с уменьшением размера кристаллитов в нанодиапазоне [104]. Если учесть эту зависимость, то можно косвенно считать рост размера кристаллитов в исследуемых пленках двуокиси олова

обусловленным ростом концентрации прекурсора в исходном растворе. Кроме того, как видно из таблицы, ширина запрещенной зоны исследованных слоев меньше значения, характерного для кристаллического диоксида олова (3,54 эВ), однако больше, чем у аморфных его образцов (2,7-2,8 эВ). Это свидетельствует о низкой степени кристалличности и большом количестве дефектов в исследованных пленках, а возможно и о большом содержании аморфной фазы диоксида олова.

Определенная из спектров оптической плотности фононная составляющая свидетельствует об оптических переходах с участием нескольких фононов. В литературе встречается упоминание об участии фонона с энергией ~35 мэВ в процессах поглощения света кристаллами двуокиси олова [105]. В случае [102] величина фонона кратна указанному значению (табл. 2.2), что свидетельствует о многофононных переходах. В кристаллических материалах такие переходы являются маловероятными, однако, в случае наноразмерных материалов вследствие размерного эффекта пространственного ограничения фононов вероятность их повышается [63-65].

В разных литературных источниках имеются данные значений эффективных масс носителей  $m_e^*$  в двуокиси олова, заметно отличающиеся по величине. Расчет Боровского радиуса экситона ( $a_B = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ , где  $\mu$  – приведенная эффективная масса экситона ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_p^*$ )) для кристалла двуокиси олова с использованием данных работы [106] дает значение ~2,67 нм, а с использованием данных работы [76] - ~1,28 нм. При этом предполагалась локализация дырки на квантово-размерном объекте, поэтому величина  $a_B$  практически приближалась к значению Боровского радиуса электрона в SnO<sub>2</sub> (~2,75 нм).

Путем подстановки известных значений среднего радиуса кристаллита  $\bar{r}$ , эффективной массы носителей заряда  $m_e^*$  в уравнение из [107] можно оценить энергию размерного квантования электронов в исследованных в [102] пленках:

$$E_{01}^e = \frac{0.71\hbar^2 \varphi_{01}^2}{2m_e (\bar{r})^2} \quad (2.1)$$

Средний радиус нанокристаллита в [102] в соответствии с данными атомно-силовой микроскопии составил ~5-10 нм. Подставив

эти значения в формулы для расчета энергии размерного квантования, приведенные в работе [107], получим значение энергии размерного квантования  $E_{01}^e$  (для уровней с  $l = 0$   $n = 1$ ) с использованием значений эффективных масс из работы [106]  $\sim 0,63$  эВ, а с использованием значений из [76]  $\sim 0,31$  эВ. Если эту энергию определить из измеренных спектров оптической плотности, как разность значений первого максимума поглощения, соответствующего энергии  $E_g + E_{01}^e$ , определенной из спектров оптической плотности, и ширины запрещенной зоны материала для разных концентраций прекурсора (2,96 эВ – 1%, 2,95 эВ – 5% и 2,935 эВ – 10% Sn(AsAc)<sub>4</sub>), получим с учетом 15 % погрешности средние значения соответственно равные  $\sim [0,64 \pm 0,09]$  эВ для 1%;  $[0,55 \pm 0,08]$  эВ для 5%;  $[0,66 \pm 0,1]$  эВ для 10% Sn(AsAc)<sub>4</sub>. Этот результат подтверждает возможность использования спектров оптической плотности для приблизительной оценки размера кристаллитов в пленках диоксида олова.

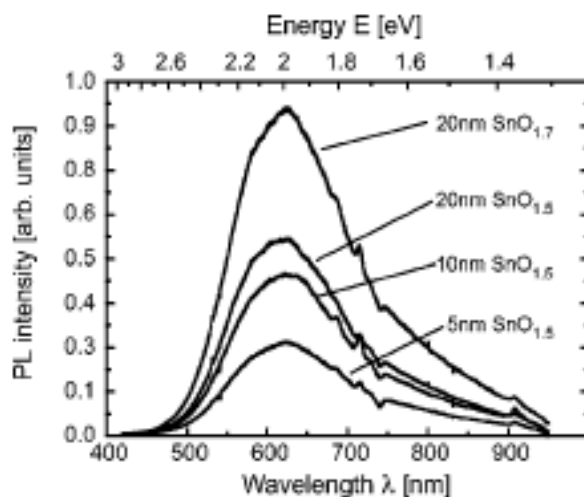
В рассматриваемом случае средний радиус нанокристаллита почти вдвое превышает значение Боровского радиуса. Однако, как показано в работе [77] размерное квантование энергии дырок практически не сказывается на виде спектров поглощения и использованная методика расчетов энергии размерного квантования из спектров оптического поглощения дает хорошее согласование с результатами, полученными с использованием уравнений из [107].

#### ***2.4.2. Люминесценция в наноразмерном диоксиде олова***

Полоса собственной люминесценции SnO<sub>2</sub> расположена в ультрафиолетовой области спектра. В объемных образцах диоксида олова в видимом диапазоне при низких температурах наблюдаются широкие полосы фотолюминесценции (ФЛ) в области 2 и 2,5 эВ, связываемые с участием в переходах атомов междоузельного олова и вакансий кислорода [23, 78]. Однако, с ростом температуры интенсивность такой ФЛ уменьшается, а при комнатной температуре ФЛ практически незаметна. Спектры ФЛ наноразмерных образцов диоксида олова отличаются от спектров объемного материала, что было показано рядом исследователей [23, 64].

Фотолюминесценцию (ФЛ) наноразмерных частиц двуокиси олова при температуре жидкого азота исследовали Meier и коллеги

[64]. ФЛ возбуждалась светом с длиной волны 400 нм, типичной для GaN светодиодов. Исследователи обнаружили пик ФЛ при длине волны 625 нм ( $E = 2$  эВ) (рис. 2.20). Длина волны этого пика ФЛ не зависела от размера частиц, что, по мнению авторов, свидетельствует об ответственном за него групповом дефекте, вероятно связанном с кислородными вакансиями. Образец, состоящий из частиц  $\text{SnO}_{1.5}$  со средним размером 20 нм показывает большую интенсивность фотолюминесценции при тех же условиях возбуждения, чем другие образцы  $\text{SnO}_{1.5}$  с меньшим размером кристаллитов. Этот факт коррелирует с наблюдением высокой плотности электронных состояний внутри ширины запрещенной зоны, обнаруженных из измерений поглощения этими же образцами [64].



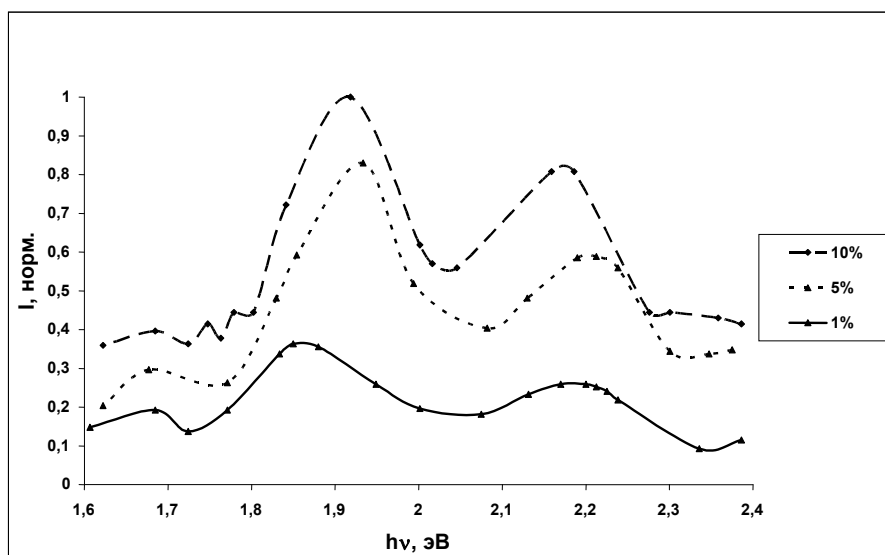
**Рис. 2.20. Результаты измерений ФЛ для частиц различных размеров и степени окисления [64]**

Более высокой интенсивностью ФЛ по сравнению с образцами  $\text{SnO}_{1.5}$  обладал образец  $\text{SnO}_{1.7}$  со средним размером частиц 20 нм. Авторы работы связывают это увеличение интенсивности с низкой скоростью безизлучательной рекомбинации в  $\text{SnO}_{1.7}$  из-за низкой общей плотности дефектов. Очевидно, что в идеале, в бездефектном  $\text{SnO}_2$  кристалле, нет дефектов обеспечивающих ФЛ. Если количество кислородных вакансий увеличивается, интенсивность ФЛ будет возрастать до тех пор, пока начнут доминировать процессы безизлучательной рекомбинации, связанные с возрастанием общей дефектности кристаллической структуры, как в случае  $\text{SnO}_{1.5}$ .

Пленки наноструктурированной двуокиси олова, полученные с использованием полимеров по описанной в [108] методике,

обнаруживали фотолюминесценцию при комнатной температуре в оранжево-красной области спектра. Эксперимент проводился по методике, описанной в [110]. Для возбуждения люминесценции использовался азотный лазер с длиной волны излучения 337 нм (рис. 2.21).

В спектре фотолюминесценции пленок  $\text{SnO}_2$  присутствуют по две полосы (1,92 эВ для 10%, 1,94 эВ для 5% и 1,86 эВ для 1% комплекса прекурсора олова № 1) и (2,17 эВ для 10%, 2,2 для 5% и 2,18 эВ для 1% комплекса прекурсора олова № 1). Причем, энергетическое положение максимумов этих полос нелинейно зависит от концентрации прекурсора диоксида олова в исходном геле. Это можно объяснить процессами внутреннего рассеяния люминесцентного излучения на порах разного размера [104].



**Рис. 2.21. Спектр фотолюминесценции плёнок  $\text{SnO}_2$  с различной концентрацией прекурсора (0,05% ПВА) при комнатной температуре**

На этом рисунке также заметен рост интенсивности излучения с ростом концентрации прекурсора, что может быть обусловлено несколькими причинами: уменьшением количества безизлучательных переходов в пленке  $\text{SnO}_2$  либо увеличением концентрации центров излучательной рекомбинации, возможно также уменьшение барьера, разделяющего фотовозбужденные носители и центры излучательной рекомбинации.

Результаты анализа зависимости величины основных пиков спектров ФЛ от концентрации оловосодержащего вещества представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

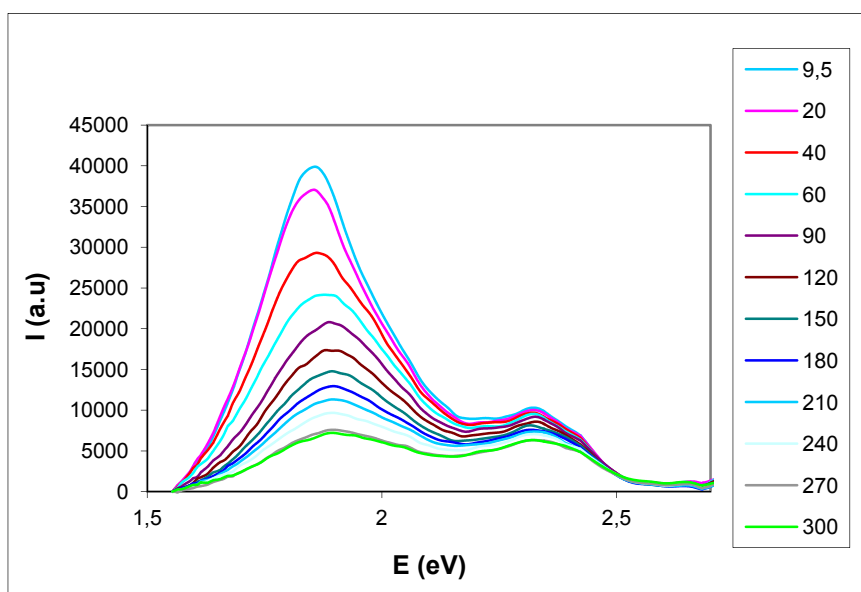
**. Энергия максимумов полос ФЛ плёнок SnO<sub>2</sub> с различной концентрацией прекурсора олова**

Концентрация прекурсора	1%	5%	10%
Полоса в области 647 нм	1,85 эВ	1,88 эВ	1,92 эВ
Полоса в области 579 нм	2,18 эВ	2,2 эВ	2,17 эВ

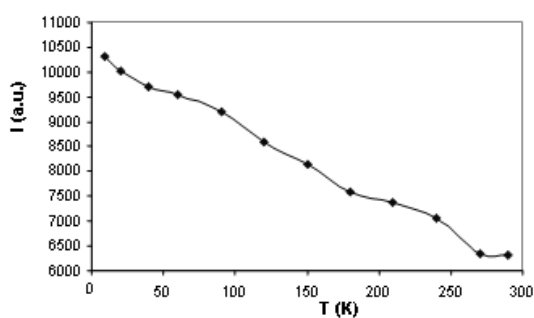
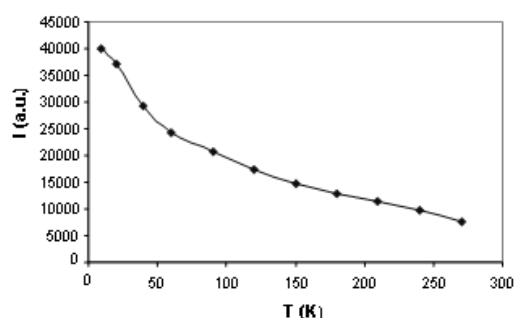
Из справочных данных [110] известно, что свободный однократно заряженный атом Sn имеет в своем спектре полосу 579 нм (2,15 эВ). Учитывая это, можно сделать предположение о соответствии группы полос 2,17-2.2 эВ в пленках центрам свечения, представляющим собой междоузельные атомы олова либо кластеры этих атомов. Наличие кластеров металла в пленках SnO<sub>2</sub> было установлено ранее авторами [111], причем отмечался их заметный вклад в электропроводность и адсорбционную активность слоев SnO<sub>2</sub>. Кроме того, в работе [112] было показано, что до  $T=723$  К в пленках двуокиси олова существует по крайней мере 3 вещества: Sn, SnO, SnO<sub>2</sub>.

Meier и коллеги [64] связывают обнаруженный ими при температуре жидкого азота в наноразмерных частицах SnO<sub>x</sub> пик фотолюминесценции при 625 нм (2 эВ) с групповым дефектом, сформированным кислородными вакансиями. Наблюдавшаяся же в наноструктурированных пленках диоксида олова, полученных с использованием полимеров [108], ФЛ была обнаружена при комнатной температуре. По всей видимости, пик в области 647 нм (1,9 эВ) также связан с кислородными вакансиями в образцах, результаты исследований ФЛ которых представлены на рис 2.21. Отличие значений энергии пиков люминесценции в пленках, полученных авторами [64] и [108], может быть обусловлено как различной температурой при проведении экспериментов, так и различиями в структуре образцов, исследованных разными авторами.

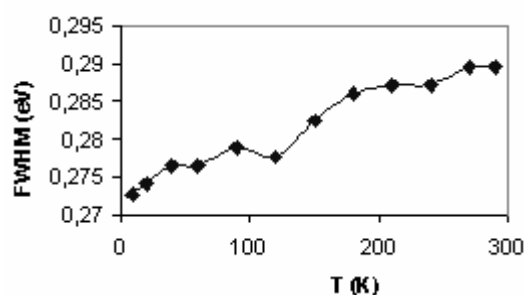
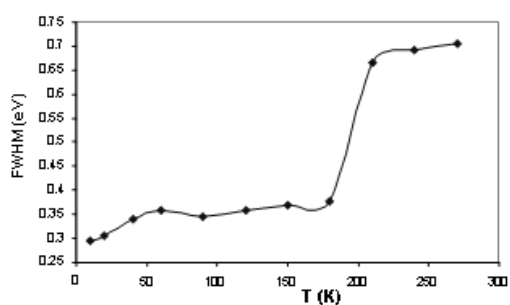
На рисунках 2.22-2.24 приведены исследованные в интервале температур от 9,5 до 300 К температурные зависимости интенсивности люминесценции пленок диоксида олова, полученных с использованием полимеров.



**Рис. 2.22.** Спектры люминесценции пленки  $\text{SnO}_2$  (из раствора, содержащего 0,5% ПВА и 1% комплекса прекурсора № 1), измеренные при температурах от 9,5 до 300 К



а



б

**Рис. 2.23.** Температурные зависимости интенсивности пика 1,85-1,9 эВ (а), и его полуширины (б) (из спектра ФЛ на рис. 2.22).

**Рис. 2.24.** Температурные зависимости интенсивности пика 2,32 эВ(а), и его полуширины (б) (из спектра ФЛ на рис. 2.22).

На рисунке 2.22 в спектрах фотолюминесценции наблюдается два пика: 1-й в области 1,85-1,9 эВ и 2-й в области 2,32 эВ.

Результаты температурных исследований фотолюминесценции были представлены в виде зависимостей от температуры интенсивности пиков и их полуширины и приведены на рисунках 2.23 и 2.24.

Приведенные температурные зависимости показывают характерный существенный спад интенсивности люминесценции пиков с ростом температуры. Это является следствием существования значительной плотности состояний электронов у краев запрещенной зоны двуокиси олова, особенно в наноразмерных тонких пленках с существенным нарушением дальнего порядка. Наличие этих состояний приводит к гашению люминесценции с ростом температуры в результате того, что они выступают в роли центров безизлучательной рекомбинации.

На температурных зависимостях полуширины полос люминесценции для пиков 1 и 2 наблюдается скачкообразный рост ее величины в области 180-200 К, который более заметен для пика 1. Это свидетельствует о том, что в люминесценции при повышении температуры в области 200 К возрастает участие оптических фононов, обычно не активных при низких температурах (до 200 К) [81].

Квантово-размерный эффект Рамановского рассеяния в нанокристаллах (глава 2.3) возникает из-за нарушения условия неизменности импульса фононов (волновой вектор фононов  $k \rightarrow 0$ ) [71], что приводит к участию фононов всей зоны Бриллюэна в создании Рамановского рассеяния первого порядка в малых нанокристаллах. Это является проявлением существенной роли граничных фононов, вклад которых возрастает с уменьшением размеров нанокристаллов. Дисперсионная зависимость частот колебательных мод, полуширины соответствующих им пиков при этом приводит к уменьшению интенсивности, размытию и смещению полос рамановского рассеяния [7, 67, 68]. Именно такой вид спектра комбинационного рассеяния (с размытыми и смещенными полосами) наблюдается в пленках двуокиси олова, полученных с использованием полимеров (глава 2.3, рис. 2.14).

Как показали исследования оптического поглощения и люминесценции в пленках двуокиси олова (2.4.1), и в оптическом поглощении и в люминесценции проявляется участие фононов. Интересным фактом является то, что их участие подтверждается приведенными результатами температурных исследований ФЛ. Вид спектров комбинационного рассеяния (рис. 2.14) подтверждает, по

аналогии с литературными источниками [7, 67, 68], наличие пространственного ограничения фононов, что позволяет считать это пространственное ограничение одной из причин переходов с участием фононов в поглощении и испускании света исследуемыми пленками.

## **ГЛАВА 2.5. ПОВЕРХНОСТНЫЙ ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ОЛОВА**

Современные исследования показывают, что в рассеянии оптического излучения прозрачными наноструктурированными материалами значительную роль играют резонансные процессы, обусловленные образованием квазичастиц – плазмонов (коллективных колебаний электронов проводимости) [113].

Явление поверхностного плазмонного резонанса (ППР) уникально, прежде всего, тем, что служит основой наиболее чувствительных методов, активно разрабатываемых и применяемых для регистрации изменений диэлектрической проницаемости на границе раздела сред. Со времени обнаружения явления ППР интерес к нему возрастает и постепенно перемещается от фундаментальных исследований свойств и параметров материалов в сторону прикладных, развиваясь в материаловедческом, медицинском, химико-биологическом и других направлениях [114].

Плазмоны возбуждаются внешним излучением на поверхности металла, который граничит с диэлектриком (твердое вещество, жидкость или газ). Интерфейс с промежуточными диэлектрическими свойствами представляется в таком случае волноводом для плазмон-поляритонной поверхностной волны, резонансные характеристики которой чувствительны к малейшим изменениям внешней среды [113]. Следовательно, ППР может быть основой многих методик измерения адсорбции на поверхностях металлов и разных сенсоров вида “лаборатория на чипе”.

При возбуждении поверхностных плазмонов светом (например, в пленках, нанесенных на призму полного внутреннего отражения) должны соблюдаться законы сохранения энергии  $\hbar\omega_c = \hbar\omega_{\Pi}$  ( $\omega_c$  – угловая частота света,  $\omega_{\Pi}$  — угловая частота плазмона) и импульса

$hk_c = hk_{\text{пп}}$ , где  $k_c$  — волновой вектор света, а  $k_{\text{пп}}$  — волновой вектор плазмона.

Явление ППР можно наблюдать даже там, где оно слабо регистрируется с точки зрения традиционных методов [115]. Сравнительно новый метод регистрации оптически анизотропных эффектов базируется на поляризационной модуляции (ПМ) электромагнитного излучения [116]. В одном из вариантов реализации метода результатом измерения является параметр  $\rho$ , называемый поляризационной разностью коэффициентов отражения интенсивности ( $R$ ) излучений  $\rho = R_s^2 - R_p^2$ , для которых вектор электрического поля волны соответственно перпендикулярен ( $s$ ) и параллелен ( $p$ ) плоскости падения (оптической оси призмы). Повышенные обнаружительная и информационная способности этого параметра неоднократно продемонстрированы при исследовании разнообразных эффектов амплитудной и фазовой анизотропии [115, 117].

Хорошо известно, что явление отражения, в том числе внутреннего, в условиях которого наиболее удобно производить измерение ППР, является, в соответствии с формулами Френеля [118], в большой степени зависящим от состояния поляризации электромагнитной волны. Эти обстоятельства стимулируют использование метода ПМ в изучении наноразмерных кластерных пленок диоксида олова. Особенность такого типа объектов состоит в том, что в отличие от наноразмерных металлических пленок их свойства определяются не только состоянием поверхности образца, но и его объемными особенностями. Поэтому можно надеяться, что метод ПМ окажется информативным дополнением к такому широко распространенному методу исследования наноразмерных объектов, как атомно-силовая микроскопия.

Принято считать, что явление ППР характерно в основном для таких металлов, как серебро, золото, алюминий и медь, где диэлектрическая постоянная принимает в видимом диапазоне излучения отрицательный знак (показатель преломления меньше единицы) [119, 120]. Это действительно так, если иметь в виду, что наблюдение этого явления осуществляется посредством регистрации величины коэффициента отражения с помощью одной из распространенных оптических схем — геометрия Отто [121] или Кречмана [122].

Опыт использования метода ПМ показывает, что получаемые с его помощью характеристики параметра поляризационной разности  $\rho(\theta, \lambda, d, \dots)$  ( $\theta, \lambda, d$  – соответственно, угол падения света, длина волны, толщина пленки) являются многозначными и многовариантными по форме. В них содержатся сведения, как об оптических свойствах исследуемых объектов, так и об их морфологии и структуре.

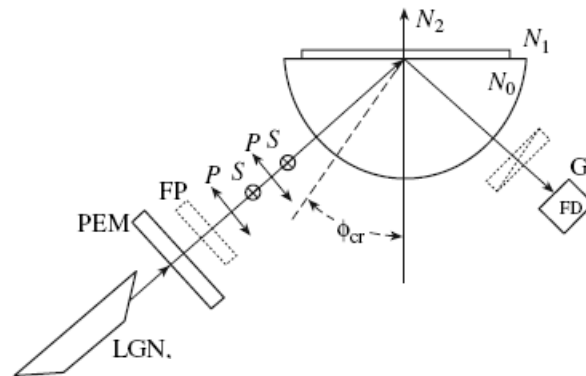
Особого внимания при этом заслуживают определенные преимущества использования пленок, состоящих из отдельных или контактирующих между собой частиц, по сравнению со сплошной пленкой. В частности, вследствие наличия кривизны поверхности у частиц происходит отмена запрета электронных переходов, связанного с различием волновых векторов при взаимодействии светового излучения и плазмонного возбуждения в пленках [123]. Более того, этот запрет как установлено ранее [117], снимается также и для исходного состояния поляризации излучения в том смысле, что не только р-поляризованное, но и s-поляризованное излучение относительно плоскости падения возбуждает в кластерной пленке ППР.

Известны исследования ППР в нанокompозитных пленках, представляющих собой металлические кластеры Al, Au, ITO в диэлектрической матрице оксидных материалов  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  [124]. В работах [58, 125] исследуемые наноструктурированные пленки оксида олова рассматриваются как нанокompозитные, представляющие собой кластеры дефектного, нестехиометрического оксида олова ( $\text{SnO}_x$ ) в диэлектрической матрице стехиометрического  $\text{SnO}_2$ .

### ***2.5.1. Техника эксперимента***

Наноструктурированная пленка двуокиси олова сформирована на стеклянном полуцилиндре в конфигурации Кречмана. В качестве подложки использовались стеклянные пластинки, которые с помощью контакта на иммерсионной жидкости (глицерине) фиксировались на стеклянном сегменте в форме полуцилиндра. Тем самым многократная смена исследуемых образцов обеспечивала воспроизводимость положения полуцилиндра относительно луча, а следовательно, и отсчета значения угла.

На рисунке 2.25 приведен один из вариантов оптической схемы с применением ПМ по способу [126] как для измерения характеристик внутреннего отражения, так и для измерения поляризационной разности коэффициентов отражения излучения s- и p-поляризаций.



**Рис. 2.25. Оптическая схема экспериментальной установки для измерения угловых характеристик поляризационной разности с применением модуляции поляризации:** *LGN* – гелий-неоновый лазер, *PEM* – фотоупругий модулятор поляризации, *FP* – фазовая пластинка, *p*, *s* – линейные поляризации, азимуты которых параллельны и перпендикулярны плоскости падения, *G* – призма Глана, *FD* – фотодетектор,  $\varphi_{cr}$  – критический угол полного внутреннего отражения,  $N_0, N_1, N_2$  – соответственно показатели преломления стекла, исследуемой пленки, воздуха

В качестве источника линейно поляризованного излучения использован гелий-неоновый лазер LGN-113 с фиксированными длинами волн 0.63 и 1.15 мкм, а в спектральном диапазоне длин волн 0.4-2 мкм – монохроматор МДР-4 с минимальной интенсивностью не менее  $10^{12}$  кв см<sup>2</sup>/с при ширине щели 0.1 мм. В обоих случаях азимут линейно поляризованного излучения составлял угол  $45^\circ$  относительно осей модулятора. Модулятор поляризации PEM – это динамическая фазовая пластинка, функционирование которой может осуществляться управляемым образом в двух режимах. В первом – как полуволновая пластинка – он меняет азимут поляризации линейно поляризованной волны с параллельного плоскости падения света на перпендикулярный дважды за период модуляции. Во втором – как четвертьволновая пластинка – он преобразует за период

линейную поляризацию в циркулярную. Устанавливаемая в этом случае после модулятора стационарная четвертьволновая фазовая пластинка преобразует излучение так, что азимут линейной поляризации меняется на ортогональный один раз за период.

Образцы (см. п. 2.1.4) располагались на отражающей поверхности призмы полного внутреннего отражения (полуцилиндра), изготовленного из плавленного кварца, показатель преломления которого  $n = 1,45$  определял критический угол  $\theta_{cr} = 42^\circ$ . Источником монохроматического поляризованного излучения являлась система из монохроматора МДР-4 с галогенной лампой КГМ-150 на входе и поляризатором на выходе. Измерялись коэффициенты внутреннего отражения излучений  $R_s^2$  и  $R_p^2$ , поляризованных перпендикулярно и параллельно (s- и p-поляризации соответственно) относительно плоскости падения света, а также их поляризационная разность  $\rho = R_s^2 - R_p^2$  в зависимости от угла падения света в одном случае и от длины волны в диапазоне  $\lambda = 400 - 1600$  нм в другом. Для их измерения использовалась ПМ, суть которой детально изложена в [115]. Роль модуляции в упомянутой работе состояла в поочередном облучении исследуемого образца s- и p-поляризованным излучением без изменения интенсивности электромагнитной волны. При этом частота модуляции была настолько низкой (50 кГц), что не влияла на частоту электромагнитной волны.

Модулятор поляризации располагался перед образцом и, функционируя в режиме динамической четверть волновой фазовой пластинки, преобразовывал циркулярно поляризованное излучение из стационарного состояния в периодически изменяющееся линейное. Азимуты поля волны были ориентированы параллельно и перпендикулярно оси полуцилиндра. В таком случае результат измерения, регистрируемый на частоте модуляции, является поляризационной разностью s- и p-функций, аргументами которых в данном случае являются длина волны (энергия) и угол отражения света. Целесообразность используемой методики заключается в том, что получаемый результат является физической разностью двух слагаемых. По этой причине он становится достоверным даже тогда, когда сигнал разности меньше уровня шума каждого из слагаемых. Особенно это важно при наличии долговременной нестабильности, которая, как правило, сопровождает процесс регистрации зависимостей  $R_s^2$  и  $R_p^2$  по отдельности. Кроме того, физическое в

данном случае вычитание экспериментальных функций, позволяет за счет «зачистки» (вычитания общих особенностей) повысить достоверность измерения усилением имеющихся незначительных отличий.

Добавление к оптической схеме линейного поляризатора позволяло использовать ее для измерения коэффициентов отражения  $R_p^2$  и  $R_s^2$ . Для этого он устанавливался после модулятора таким образом, чтобы его ось совпадала в одном случае с осью полуцилиндра, а во втором была перпендикулярна ей. Поляризатор играл роль окна, которое при установке вращением на угол  $90^\circ$  пропускало излучение s- или p-поляризации и обеспечивало при работающем модуляторе переменный сигнал на фотодетекторе. Идентификация s- или p-поляризации, обусловленная азимутом линейного поляризатора, производилась по соотношению величин сигналов, полученных при отражении излучения от полуцилиндра с чистой отражающей поверхностью. Во всем диапазоне углов меньше критического  $\theta < \theta_{cr}$  это соотношение удовлетворяет в соответствии с формулами Френеля условию  $R_s^2 > R_p^2$ .

Следует обратить внимание также на то, что измеряемые коэффициенты отражения характеризуют интенсивность излучения, абсолютная величина которого всегда является положительной. Однако, это замечание не касается параметра  $\rho$ , величина которого, в зависимости от соотношения определяющих его слагаемых, может принимать значения  $\rho < 0$ . Как будет видно в дальнейшем, это имеет место в случае «аномального» отражения при  $R_s^2 < R_p^2$ , проявляющегося в некоторых случаях в диапазоне углов больших критического  $\theta_{cr}$ . Поскольку измерения производились с использованием lock-in-нанольтметра, то положительный знак параметра  $\rho$  калибровался по соотношению  $R_s^2 > R_p^2$ , получаемому отражением от чистой поверхности полуцилиндра. Эта процедура производилась установкой в отмеченном измерительном приборе соответствующего значения фазы опорного сигнала, которым является переменное напряжение питания модулятора поляризации.

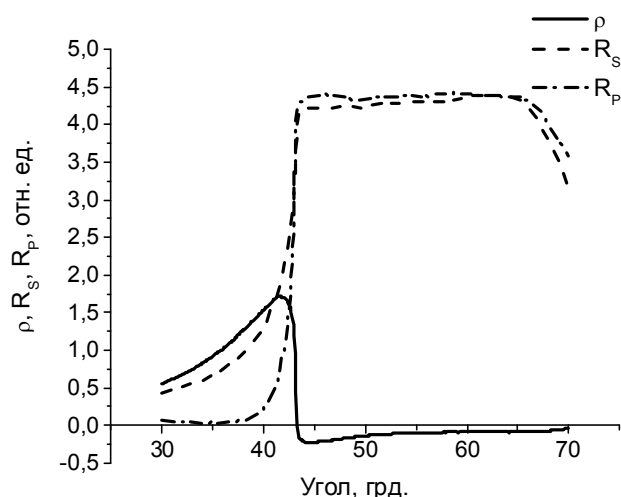
### ***2.5.2. Экспериментальные исследования поверхностно-плазмонного резонанса в пленках диоксида олова***

Результаты исследований анализируются и интерпретируются с использованием формул Френеля в виде уравнения, описывающего

зависимости коэффициентов отражения  $R_s^2$  и  $R_p^2$ , а, следовательно, и величины поляризационной разности  $\rho$  от угла падения света  $\theta$ . Это уравнение приведено в работе [115] и получено методом матричного преобразования формул Френеля для трехслойной модели: стекло – пленка – воздух, в которой кластерная пленка считается плоской и однородной с эффективными оптическими параметрами. Основанием для такого подхода служит, прежде всего, тот факт, что исследуемые пленки обладают, как свидетельствуют результаты АСМ-исследований, гладкой поверхностью с незначительной относительно толщины пленки шероховатостью. Что же касается такой особенности образцов как их структурная неоднородность, то, учитывая несоразмерность габаритов кластеров и длин волн используемых излучений, характеристика их диэлектрических свойств эффективными оптическими параметрами является оправданной.

Были исследованы два типа пленок: пленки, полученные из растворов содержащих  $\sim 0,03\%$  ПВА в качестве структурирующей добавки и  $1\%$  комплекса прекурсора  $\text{SnO}_2$  № 1, а также серия пленок, полученных из комплекса прекурсора № 2.

Все три характеристики ( $R_s$ ,  $R_p$  и  $\rho$ ) для одного из образцов, полученных из комплекса прекурсора № 1, представлены на рисунке 2.26 в относительных, но сопоставимых между собой величинах при длине волны сканирующего излучения  $\lambda=630$  нм.

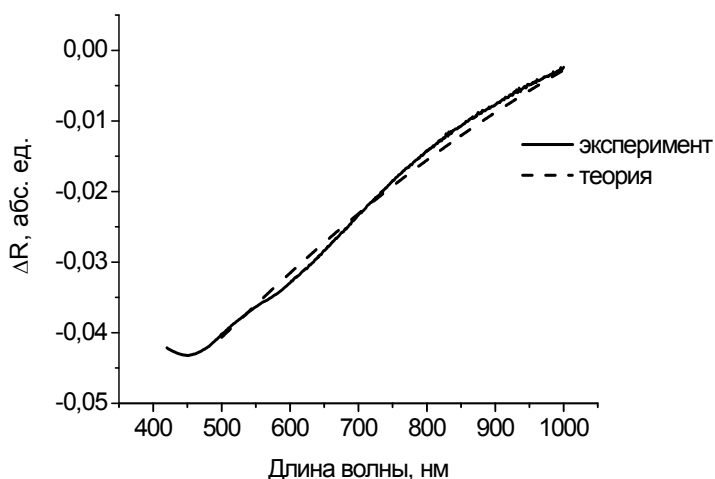


**Рис. 2.26.** Экспериментальные зависимости коэффициентов отражения  $R_s$  и  $R_p$  и их разности  $\rho$  от угла внутреннего отражения для образца, полученного из комплекса прекурсора № 1

Наибольший интерес представляет диапазон углов больше критического, где неравенство  $R_s$  и  $R_p$  свидетельствует о нарушенном полном внутреннем отражении, что возможно только при наличии в образце поглощения.

Так как отличие между  $R_s$  и  $R_p$  фиксируется на фоне больших сигналов, то неизбежно имеется довольно большая ошибка. Это неблагоприятное обстоятельство исключается в случае регистрации их поляризационной разницы, сигнал которой измеряется относительно нуля, следовательно, может быть усилен и достоверно зафиксирован. Таким образом, нарушение полного внутреннего отражения наиболее достоверно демонстрирует поляризационная разность  $\rho = R_s - R_p$ , которая меняет знак при угле равном критическому.

Для исследования оптических характеристик материала представляло интерес проследить за эволюцией параметра  $\rho$  при изменении длины волны света для фиксированного угла больше критического, что и было сделано в работе [125]. Экспериментальный результат при угле падения света  $46^\circ$  показан на рисунке 2.27 (сплошная линия) в сравнении с теоретическим результатом, полученным из расчетов на основе уравнений Френеля (штриховая линия).



**Рис. 2.27.** Зависимость поляризационной разности от длины волны света при фиксированном угле больше критического в пленках диоксида олова [127].

Подгоночными параметрами служили показатели преломления  $n$  и поглощения  $k$  пленки двуокиси олова. Как видно из рисунка, получено удовлетворительное совпадение экспериментального и теоретического результата в диапазоне длин волн 500-1000 нм. При

этом оказалось, что  $n$  и  $k$  линейно и однозначно зависят от длины волны:  $n = 1.28 + 0.000005\lambda$ ;  $k = 0.223 - \lambda/4700$ , где значение  $\lambda$  в нанометрах. Изменение  $n$  или  $k$  на  $5 \cdot 10^{-3}$  приводит к рассогласованию экспериментальных и теоретических данных. При изменении  $k$  теоретическая кривая проходит выше или ниже экспериментальной, а изменение  $n$  приводит к изменению наклона теоретической зависимости.

Полученные значения показателя преломления хорошо согласуются с данными авторов [80]. Величина показателя преломления отличается от литературных данных в сторону меньших значений. Это может быть связано со структурным несовершенством или фазовой неоднородностью полученных пленок, которые представляли собой двуокись олова с включениями воздуха. То есть, полученная в результате величина показателя преломления для таких образцов находится между значениями для пленки чистой двуокиси олова [60] (1,56) и для воздуха (1,003), а показатель преломления напрямую связан с плотностью упаковки в пленке [126]. Существование пор в исследуемых слоях следовало ожидать как результат использования полимеров при получении пленок, поскольку поры образуются при разложении полимера при отжиге.

Таким образом, все эти результаты свидетельствуют о значительной чувствительности метода для определения оптических параметров материала.

В маркировке исследованных образцов пленок диоксида олова, полученных с использованием полимеров из комплекса прекурсора № 2, символ Т означает содержание прекурсора, Р – содержание полимера в % в исходном растворе.

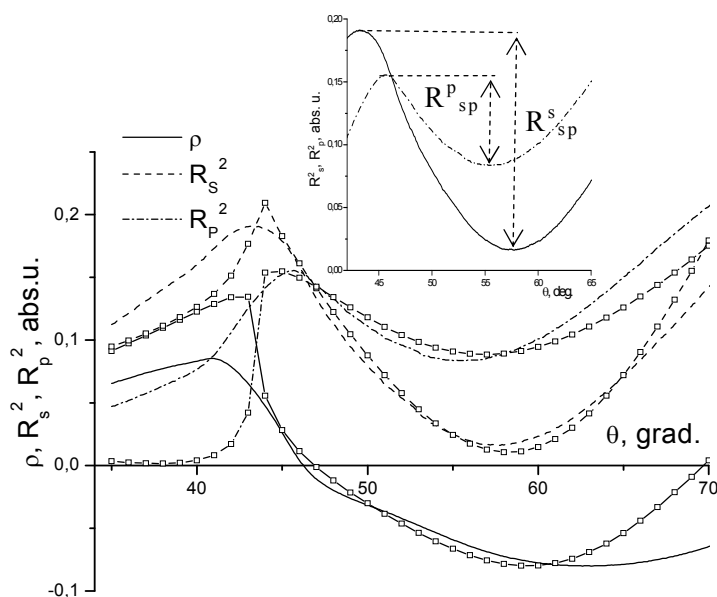
Таблица 2.4

**Толщина образцов диоксида олова, содержание прекурсора и полимера в исходном растворе для их получения**

Тип образца	Толщина d (нм)	Содержание ДХДАО в исходном растворе (%)	Содержание ПВА в исходном растворе (%)
T4.P1	230-400	4	1
T4.P0.5	420	4	0.5
T2.P0.1	350	2	0.1
T2.P2	160	2	2
T0.5.P0.1	80-100	0.5	0.1

Основные параметры образцов приведены в таблице 2.4. Здесь данные об усредненной по поверхности исследуемой площадки (1x1 мкм) толщине пленок получены из измерений методом АСМ с погрешностью, не превышающей 2% в указанном диапазоне.

Экспериментальные результаты исследований образцов, полученных из комплекса прекурсора № 2, в виде зависимостей коэффициентов отражения  $R_s^2$  и  $R_p^2$  и их поляризационной разности  $\rho$  от угла падения излучения приведены на рисунке 2.28 для образца Т4.Р1 в сопоставлении с результатом расчета [57]. Причина для выбора длины волны  $\lambda = 500$  нм будет понятна из дальнейшего обсуждения. Из более ранних работ по исследованию ППР методом ПМ известно, что характерным признаком наличия ППР в металлических однородных пленках оптимальной толщины является узкий по угловой зависимости и глубокий по амплитуде провал в функции  $R_p^2(\theta)$ .



**Рис. 2.28.** Экспериментальные (линии) зависимости коэффициентов внутреннего отражения  $R_s^2(\theta)$ ,  $R_p^2(\theta)$  и параметра  $\rho(\theta)$  в образце Т4.Р1 в сравнении с соответствующими расчетными (точки) характеристиками. Расчет выполнен при следующих значениях параметров:  $\lambda = 500$  нм; показатель преломления исследуемой пленки  $N = n + ik$ ;  $n = 1.61$ ;  $k = 0.1$ ;  $d_p = 290$  нм;  $d_s = 300$  нм. На вставке: зависимости величин  $R_s^2|_{sp}$  и  $R_p^2|_{sp}$  от угла падения света в образце Т4.Р1 иллюстрирующие различную степень резонансного взаимодействия [57].

Из рисунка видно, что характерные особенности ППР имеют место и на кривой  $R_s^2(\theta)$ , которая в диапазоне углов выше критического  $\theta > \theta_{cr} = 42^\circ$  содержит спад значений коэффициента отражения. Тот факт, что этот спад оказывается более протяженным по сравнению с аналогичной характеристикой однородных по толщине металлических пленок, не противоречит природе возникновения явления ППР в объектах сферической или близкой к ней формы [127].

Угол падения света  $\theta$  в данном случае следует отсчитывать не от поверхности пленки, а от плоскости, являющейся касательной к поверхности кластера и поэтому располагающейся относительно плоскости пленки под некоторым углом.

### ***2.5.3. Характеризация плазмонно-резонансных эффектов в пленках диоксида олова***

Значения показателей преломления и поглощения кластерных пленок диоксида олова в диэлектрике, необходимые для вычисления коэффициентов  $R_s^2$  и  $R_p^2$  и параметра  $\rho$ , были получены из условия совпадения результатов расчета и эксперимента, достигнутого методом многопараметрической подгонки. Это совпадение было получено с использованием некоего искусственного приема. Его суть состояла в том, что в указанном в [115] уравнении использованы модифицированные формулы Френеля. Физическая природа модификации базируется на том, что для кластерной пленки (в отличие от однородной) в s-поляризованной волне также имеется компонента поля, ориентированная в общем случае вдоль нормали к поверхности кластера. Учет этого обстоятельства выполнен формальным образом в виде разных толщин образца в направлениях поля волны с ортогональными азимутами. Применимость такого приближения не противоречит понятию анизотропии формы, речь о которой идет в [116]. Казалось бы, что увеличение подгоночных параметров за счет добавления еще одного неизвестного усложняет процесс согласования. Но опыт показал, что диапазон вариаций значений констант ограничивался несколькими единицами во втором знаке после запятой. Поэтому при известной толщине пленки подбором величин показателей преломления и поглощения в ограниченном диапазоне подгонка не составляла труда.

Полученные значения оптических констант находятся в согласии с данными, изложенными в [80]. Сравнение показателей преломления пленок двуокиси олова, полученных из комплекса прекурсора № 2 (высушенного в вакууме) показало, что эти пленки имеют более плотно упакованную структуру ( $n=1,61$ ) в отличие от пористых пленок ( $n=1,28$ ) из комплекса прекурсора № 1 (высушенного в воздухе).

Наблюдающееся расхождение угловых зависимостей коэффициентов  $R_s^2$  и  $R_p^2$  и параметра  $\rho$  есть следствие небольшой клиновидности пленки и ее неоднородности в пределах светового пятна, размер которого возрастает с увеличением угла. Кроме того, геометрическая форма кластеров в общем случае не является сферической, что требовалось бы отразить дополнительным условием, усложняющим расчеты. Тем не менее, наблюдающееся согласие расчетных и измеренных данных на рисунке 2.28 является достаточно удовлетворительным.

Из этого же рисунка следует необычный, с первого взгляда, вывод о том, что явление ППР в металлодиэлектрических кластерных пленках может быть зарегистрированным и в случае возбуждения поверхностных плазмонов неполяризованным излучением. Не трудно видеть, что отмеченная выше форма кластеров приводит к резонансному взаимодействию излучения с их электронной системой не только для параллельно поляризованного излучения, как в случае сплошных однородных металлических пленок, но и для s-поляризации. Более того, если учесть, что об интенсивности резонансного взаимодействия свидетельствует разница в экстремумах соответствующих ветвей поляризации, то из неравенства  $R_s^2|_{sp} > R_p^2|_{sp}$  (вставка на рисунке 2.28) следует, что форма кластеров и/или их диэлектрическое стехиометрическое окружение более соответствует по условиям возникновения ППР s-поляризации. Под этим условием имеется в виду соотношение, называемое условием фазового синхронизма [120]

$$\sqrt{\varepsilon_0} \sin\theta_{sp} = \sqrt{\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_1(\omega)}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1(\omega)}}, \quad (2.2)$$

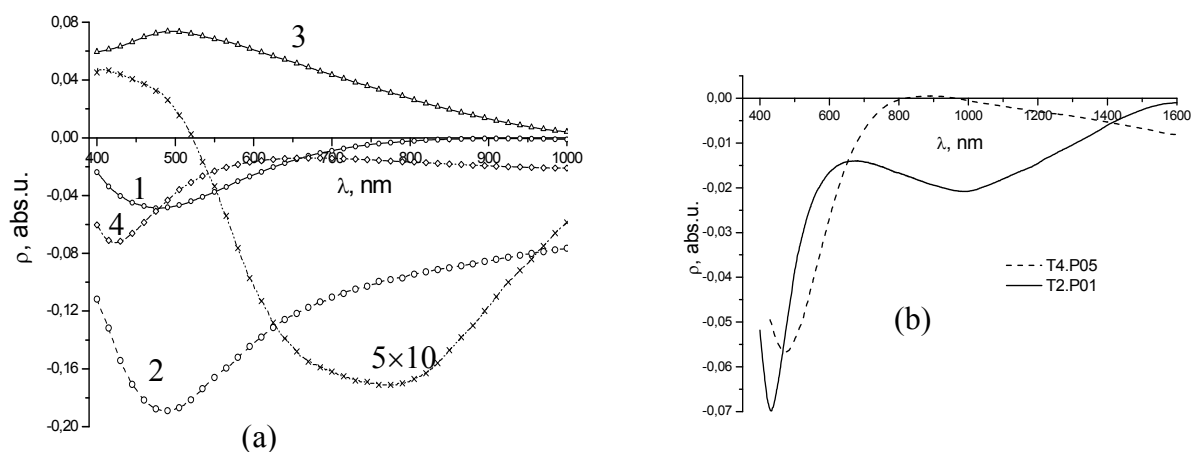
вытекающее из равенства волновых векторов возбуждающей и плазмонной волн. Здесь  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1(\omega)$ , и  $\varepsilon_2$  – реальные части комплексной диэлектрической проницаемости материала призмы, металлической пленки и внешней среды соответственно. Уравнение (2.2) выражает

равенство проекции волнового вектора излучения  $k_0$ , распространяющегося в призме под резонансным углом  $\theta_{sp}$  на металлическую пленку, и вектора  $k_{sp}$  плазмонной волны, распространяющейся вдоль поверхности. Обоснованность привлечения известного соотношения (2.2) состоит в том, что один из его параметров, а именно  $\theta_{sp}$ , будучи аргументом функции  $\rho(\theta)$ , иллюстрирует возможность возбуждения поверхностной плазмонной волны в широком диапазоне углов за счет неплоской поверхности кластеров.

О резонансном взаимодействии свидетельствуют также спектральные характеристики параметра  $\rho(\lambda)$  для образцов, отличающихся толщиной и концентрацией диоксида олова, приведенные на рисунке 2.29. Здесь сохранены абсолютные знаки параметра  $\rho$ , определяемые, в частности, для трех зависимостей отрицательным знаком соотношения  $\rho = R_s^2 - R_p^2$ , как реально измеряемые величины. Из рисунка 2.29,а становится понятной причина выбора длины волны для угловой зависимости параметра  $\rho(\theta)$ , изображенной на рисунке 2.28 для образца T4.P1. Видно (рис. 2.29,а), что в диапазоне излучений  $\lambda = 400-500$  нм на кривых  $\rho(\lambda)$  для всех образцов характерно наличие экстремума. При этом отрицательный знак характеристик свидетельствует об имеющем место соотношении  $R_s^2 < R_p^2$ , и, соответственно, о возбуждении поверхностных плазмонов как s-, так и p-поляризованным излучением, что согласуется с угловыми зависимостями на рисунке 2.28 как в случае кривых  $R_s^2$  и  $R_p^2$ , так и их поляризационной разности. Более того, величина и знак параметра  $\rho$  и положения экстремумов кривых находятся в определенной корреляции с толщиной образцов и количеством прекурсора  $\text{SnO}_2$  в исходных растворах.

Из сопоставления толщины образцов и количества прекурсора в исходном растворе с величиной и знаком поляризационной разности  $\rho$  следует, что увеличение концентрации прекурсора  $\text{SnO}_2$  приводит к уменьшению по шкале ординат амплитуды параметра  $\rho$ .

Следует обратить внимание, что данные образца T2.P2, согласующиеся с наблюдаемой тенденцией, приведены в увеличенном масштабе, без чего его характеристика практически сливалась бы с осью абсцисс. Корреляция величин концентрации прекурсора и резонансной частоты качественно соответствует



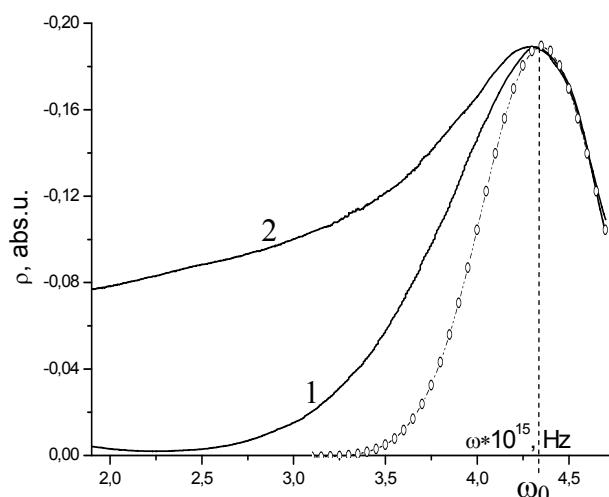
**Рис. 2.29, а** - спектральные зависимости поляризационной разности  $\rho(\lambda)$  для образцов T4.P0.5(1), T4.P1(2), T05.P0.1(3), T2.P0.1(4) и T2.P2(5), измеренные при угле падения  $55^\circ$ ; **б** – то же для образцов T4.P1 и T4.P0.5 в увеличенном диапазоне длин волн [57].

тенденции, согласно которой увеличение проводимости вещества приводит к увеличению резонансной частоты.

Резонансное взаимодействие в исследуемых пленках имеет особенность, о которой свидетельствуют зависимости на рисунке 2.29,б, представляющие собой кривые  $\rho(\lambda)$  для двух образцов в расширенном диапазоне длин волн. Одна из них демонстрирует экстремум при  $\lambda \cong 950$  нм, характерный для резонансного эффекта, а вторая вследствие ограниченности диапазона только тенденцию к возрастанию, которая, вне всякого сомнения, должна привести к экстремуму. Природа этих экстремумов будет установлена проведением соответствующего спектрального анализа.

На рисунке 2.30 приведены две кривые из рисунка 2.29, а именно  $\rho(\lambda)$  для образцов T4.P0.5 и T4.P1, которые пересчитаны в частотные зависимости  $\rho(\omega)$  и показаны в привычном для изображения резонансных явлений виде. Кроме того, для наглядности они нормированы к одинаковой величине экстремума.

Как видно, имеет место практически полное совпадение обеих характеристик в правой части от резонансной частоты  $\omega_0 = 4,3 \cdot 10^{15}$  Гц, что свидетельствует об общей природе явления в отмеченном диапазоне частот. В этих образцах при изготовлении

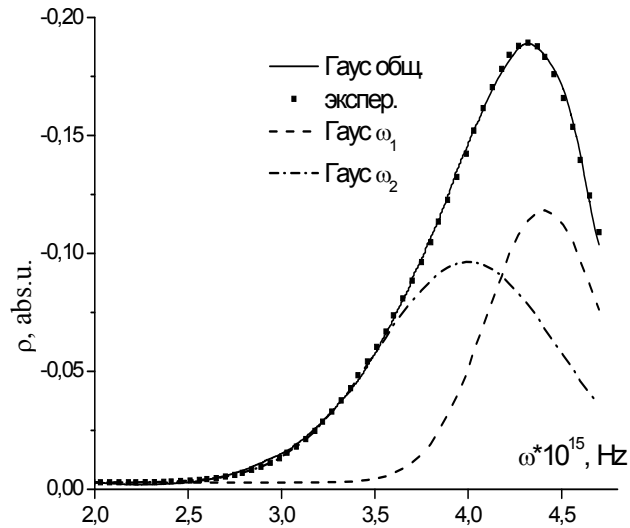


**Рис. 2.30. Зависимости параметра  $\rho$  образцов T4.P0.5 (кривая 1) и T4.P1 (кривая 2), пересчитанные из рис. 2.29,а как функция частоты и нормированные на одинаковую величину экстремума в сопоставлении с функцией нормального распределения Гаусса (точки) [57]**

закладывалось одинаковое количество прекурсора  $\text{SnO}_2$ , соответственно, есть основания связывать совпадение резонансных частот с одинаковым количеством взаимодействующих с волной центров. Поскольку этот диапазон частот находится вблизи области насыщения дисперсионной зависимости  $\omega(k)$ , описывающей явление резонанса, можно сделать вывод о том, что природа данного экстремума связана с локальным плазмонным резонансом на кластерных частицах.

Однако кривые 1 и 2 рисунка 2.30 являются более сложными, чем функция элементарного осциллятора, о чем свидетельствует явная асимметрия формы кривых относительно резонансной частоты  $\omega_0$  и, как следствие, несовпадение каждой из них с функцией нормального распределения (точки на том же рисунке) в диапазоне частот меньших  $\omega_0$ . Эти обстоятельства обусловили необходимость применения к первой из них процедуры аппроксимации, причем двумя функциями Гаусса, результат которой представлен на рис. 2.31.

Практически полное совпадение частотной зависимости параметра  $\rho$  для образца T4.P0.5, пересчитанной из соответствующей зависимости  $\rho(\lambda)$  на рисунке 2.29,а, с функцией нормального распределения Гаусса позволило определить главные параметры

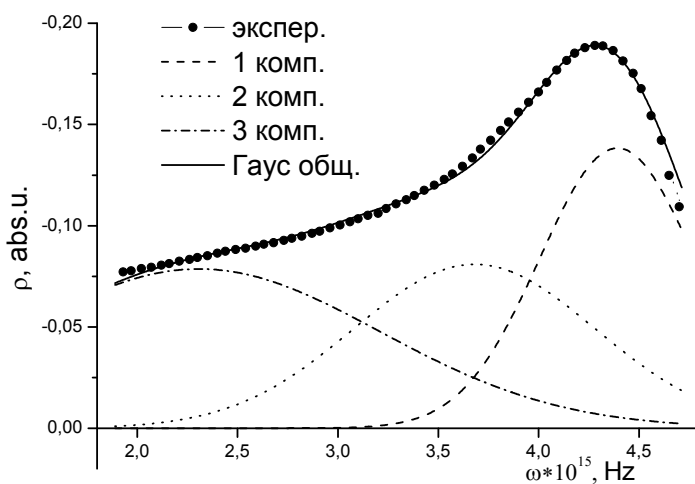


**Рис. 2.31. Частотная зависимость параметра  $\rho$  для образца T4.P0.5 (точки), пересчитанная из соответствующей зависимости  $\rho(\lambda)$  на рис. 2.29,а, в сопоставлении с функцией нормального распределения Гаусса (сплошная), разложенной на две компоненты [57]**

резонансов – частоту  $\omega$  и время  $\gamma$  релаксации волны. Представленный на рисунке 2.31 результат дает основание считать, что наблюдаемые две компоненты параметра  $\rho(\omega)$  обусловлены наличием в пленке двух групп кластеров, различающихся друг от друга размерами. Если принять, что время релаксации энергии локальных плазмонов определяется процессом рассеяния на поверхности, то значения параметров  $\omega_1 = 4.4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  и  $\gamma_1 = 1.67 \cdot 10^{-13} \text{ с}$  уместно связать с кластерами увеличенных размеров, а  $\omega_2 = 4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  и  $\gamma_2 = 1.02 \cdot 10^{-13} \text{ с}$  соответственно с группой кластеров меньших размеров.

Эта же процедура анализа была результативно применена ко второй, более сложной зависимости из рисунка 2.30. В образце T4.P1 кроме двух компонент, свойственных образцу T4.P0.5, в отмеченном диапазоне частот присутствует еще одно резонансное электромагнитное взаимодействие, а именно возбуждение в пленке плазмон-поляритонной волны, связанной с межкластерным диполь-дипольным взаимодействием [127]. Это взаимодействие иллюстрируется на рисунке 2.32 компонентой 3, которая в сумме (сплошная кривая) с остальными двумя гауссианами хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью (точки). Условия ее

возникновения и степень проявления зависят, в отличие от локального поверхностного резонанса, не только от общего количества взаимодействующих центров, но и от размеров, формы кластеров и расстояния между ними, о чем свидетельствует, например результаты работы [128].



**Рис. 2.32. Частотная зависимость параметра  $\rho$  для образца T4.P1 (точки), пересчитанная из соответствующей зависимости  $\rho(\lambda)$  рис. 2.29,а в сопоставлении с функцией нормального распределения Гаусса (сплошная), разложенной на три компоненты [57]**

Конкретным подтверждением этого факта является возбуждение поверхностной плазмон-поляритонной волны, проявляющееся в образовании резонансного экстремума спектральной характеристики параметра  $\rho(\omega)$  для образца T2.P0.1 (рис. 2.29,б) в окрестности длины волны  $\lambda = 980$  нм, и в тенденции кривой для образца T4.P0.5, которая с высокой вероятностью должна привести к резонансному экстремуму. Именно этот резонанс, отстоящий на достаточно большом расстоянии от локального в образцах T4.P0.5 и T2.P0.1, приближаясь по частоте к локальным (компоненты 1 и 2, рис. 2.32) в образце T4.P1 увеличивает амплитуду соответствующей кривой на рисунке 2.29,а.

Детальные причины происхождения отмеченных особенностей в спектральных характеристиках могут быть задачей отдельного исследования. Выяснению этих причин могут способствовать сведения о параметрах локального и поляритонного резонансов.

Такими сведениями являются полученные из функций Гаусса для трех компонент на рисунке 2.32, резонансная частота (Гц)  $\omega_1 = 4.38 \cdot 10^{15}$ ;  $\omega_2 = 3.67 \cdot 10^{15}$ ;  $\omega_3 = 2.3 \cdot 10^{15}$  и время релаксации колебания (с)  $\gamma_1 = 1 \cdot 10^{-15}$ ;  $\gamma_2 = 0.71 \cdot 10^{-15}$ ;  $\gamma_3 = 0.48 \cdot 10^{-15}$ .

#### ***2.5.4. Перспективные информационные возможности метода ПМ ППР***

Методика измерения параметров ППР с помощью поляризационной модуляции позволила получить оптические характеристики наноразмерных слоев двуокиси олова. Величина показателя преломления характеризует исследуемый объект как систему из наноразмерного диоксида олова с заметным количеством пор. Высокая чувствительность метода ПМ ППР для определения оптических параметров исследуемых слоев дает хорошие перспективы для использования его при детектировании газовых сред с использованием наноразмерных структур диоксида олова.

Исследования явления ППР в проводящих пленках диоксида олова позволили зафиксировать сильную реакцию параметра  $\rho$  на изменение, как оптических свойств пленок, так и параметров внешней среды. Поэтому перспективным представляется использование этих свойств не только в сенсорных приложениях, но и в физических задачах ближнего поля. Однако их решение возможно при соответствующем технологическом обеспечении и получении пленок с контролируемыми и воспроизводимыми параметрами.

Отрицательный знак поляризационной разности («аномальное» отражение)  $\rho = R_s^2 - R_p^2$  свидетельствует о металлической природе поглощения в пленках. Но величина диапазона отрицательных значений параметра  $\rho$  и форма его угловой зависимости при этом существенно отличаются для сплошных и кластерных пленок. Так, увеличенная протяженность указанного параметра в диапазоне углов больших критического связана исключительно с кластерной структурой вещества. Этот факт, подтвержден приведенными исследованиями, и может быть использован в процессах диагностики средства.

Использованная методика спектрального анализа позволяет, при соответствующем обосновании, решать одну из важнейших задач композитных наноматериалов – определять форму кластеров,

получать сведения о природе резонансов, их частотных и релаксационных параметрах, а также связанных с ними структурном и кристаллическом совершенстве исследованных образцов наноструктурированных пленок диоксида олова.

\*\*\*

Как показали материалы различных исследований, хорошо известный в электронике диоксид олова еще далеко не исчерпал своих возможностей в качестве перспективного материала электронной техники. Помимо классического применения в качестве газовых сенсоров резистивного типа, прозрачных электродов для солнечных батарей, катализаторов химических реакций, отражающих ИК излучение прозрачных покрытий, перспективным является применение их в оптических сенсорах, прозрачных электродах батарей для современных компьютерных гаджетов. Наноразмерные формы этого оксида, как и оксиды других переходных металлов, обладают новыми фундаментальными особенностями, такими, как эффект квантовых ограничений в комбинационном рассеянии, увеличение ширины запрещенной зоны, проявление фотолюминесценции в видимом диапазоне излучений при комнатной температуре, проявление размерных эффектов в явлении ППР. Сильная зависимость фундаментальных свойств наноразмерного диоксида олова от способа получения определяет необходимость его дальнейшего изучения с одной стороны и расширяет возможности его применения в качестве активных элементов принципиально новых электронных устройств.

### **Список использованной литературы**

1. D. S. Ginley, H. Hosono, D. C. Paine, 2010. Handbook of Transparent Conductors., Springer. New York. 535 p.
2. M. Batzill, U. Diebold. The surface and materials science of tin oxide. Progress in Surface Science, 79, (2005) 47-154.
3. V. Smyntyna, 2013. Semiconductor Materials for Gas Sensors. Nova Publishers. New York. 195 p.
4. V. Smyntyna, 2013. Electron and Molecular Phenomena on the Surface of Semiconductors. Nova Publishers. New York. 208 p.

5. J. Huang and Q. Wan, Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures, *Sensors* 9, (2009) 9903-9924; doi:10.3390/s9120990.
6. В. В. Кривецкий Направленный синтез материалов на основе нанокристаллического SnO<sub>2</sub> для повышения селективности газовых сенсоров: Автореф.дисс... канд.хим.наук: Москва, 2010. 26 с.
7. М. Н. Румянцева. Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Москва.- 2009. 46 с.
8. E. Comini, V. Guidi, C. Malag`u, G. Martinelli, Z. Pan, G. Sberveglieri, and Z. L. Wang, Electrical Properties of Tin Dioxide Two-Dimensional Nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004) 1882-1887.
9. А. З. Адамян, З. Н. Адамян, В. М. Арутюнян, А. О. Аракелян. Низкотемпературный высокочувствительный тенкопленочный сенсор водорода. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ* 9(41) (2006); А. З. Адамян, З. Н. Адамян, В. М. Арутюнян Золь-гель технологии получения чувствительных к водороду тонких пленок. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ* № 8(40) (2006) с. 50-55.
10. Chen-Sheng Yeh and Hui-Chi Chiu. Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Gas-Sensing of Alcohol. *J. Phys. Chem. C.*, 111, (2007) 7256-7259.
11. В. М. Хороших, В. А. Белоус. Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины. *ФП ФИП PSE*, , 7, (3), (2009) 223-238.
12. A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238, (1972) 37-38.
13. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Gratzel, Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, *Nature*, 395, (1998) 583-585.
14. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem.Rev.*, 95 (1995) 69-96.
15. M. Furuhashi, M. Fujiwara, T. Ohshiro, M. Tsutsui, K. Matsubara, M. Taniguchi, S. Takeuchi, and T. Kawai, Development of microfabricated TiO<sub>2</sub> channel waveguides. *AIP Advances* 1, (2011) 032102.
16. X. D. Wang, E. Graugnard, J.S. King, Zh. L. Wang, and Ch. J. Summers Large-Scale Fabrication of Ordered Nanobowl Arrays *NANO LETTERS*, 4, (11), (2004) 2223-2226.
17. T. P. Chou, Q. Zhang, B. Russo, and G. Cao Enhanced light-conversion efficiency of titanium dioxide dye-sensitized solar cells with the addition of indium-tin-oxide

- and fluorine-tin-oxide nanoparticles in electrode films *Journal of Nanophotonics*, 2, (2008) 023511
18. S. Chappel, S. G. Chen, and A. Zaban, TiO<sub>2</sub>-coated nanoporous SnO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells, *Langmuir* 18, (2002) 3336-3342
  19. T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzis, M. Kalbac, I. Lukes, and P. Falaras, Incorporation of innovative compounds in nanostructured photoelectrochemical cells, *J. Mater. Proc. Tech.* 161, (2005) 107-112 [doi:10.1016/j.jmatprotec.2004.07.014].
  20. D. Mergel, M. Schenkel, M. Ghebre, and M. Sulkowski, Structural and electrical properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sn films prepared by radio-frequency sputtering, *Thin Solid Films* 392, (2001) 91-97 [doi:10.1016/S0040-6090(01)01013-6].
  21. J. W. Bae, S. W. Lee, and G. Y. Yeom, Doped-fluorine on electrical and optical properties of tin oxide films grown by ozone-assisted thermal CVD, *J. Electrochem. Soc.* 154, (2007) D34-D37 [doi:10.1149/1.2382346].
  22. Th. Dittrich, E. A. Lebedev, and J. Weidmann, Electron drift mobility in porous TiO<sub>2</sub> (anatase), *Rap. Res. Notes* 165, (1998) R5-R6.
  23. С. В. Рябцев Электрофизические и оптические свойства различных наночастиц оксида олова, Автореф. дисс. ... докт. физ.-мат. наук, Воронеж, 2011. 46 с.
  24. J. Lin, Zh. Peng, Ch. Xiang, G. Ruan, Zh. Yan, D. Natelson, and J. M. Tour, Graphene Nanoribbon and Nanostructured SnO<sub>2</sub> Composite Anodes for Lithium Ion Batteries, *ACS Nano*, 2013, 7 (7), 6001–6006.
  25. G. Xia, N. Li, D. Li, R. Liu, Ch. Wang, Q. Li, X. Lü, J. S. Spendelow, J. Zhang and G. Wu. Graphene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Ternary Nanocomposites as a High-Performance Anode for Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (17), (2013) 8607–8614.
  26. T. P. Niesen, M. R. De Guire Review: deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions, *Solid State Ionics* 151 (2002) 61– 68.
  27. A. Hagemeyer, Z. Hogan, M. Schlichter, B. Smaka, G. Streukens, H. Turner, A. Jr. Volpe, H. Weinberg, K. Yaccato. High surface area tin oxide. *Applied Catalysis A: General*. 317 (2007) 139-148.
  28. В. В. Иванов, И. А. Сидорак, А. А. Шубин, Л. Т. Денисова. Получение порошков SnO<sub>2</sub> разложением термически нестабильных соединений. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies* 2, 3 (2010,) 189-213.
  29. В. С. Гриневич, В. В. Сердюк, В. А. Смынтына, Л. Н. Филевская. Физико-химический механизм формирования параметров газовых сенсоров на основе оксидных материалов. *Журнал аналитической химии*. 45,8, (1990) 1521 -1525.

30. Ю. Н. Савин, А. В. Толмачев. Нанокристаллы полупроводников в органических матрицах. Проблемы и перспективы нанотехнологии. Функциональные материалы для науки и техники. (2001) 250 - 279.
31. M. I. B. Bernardi, C. A. C. Feitosa, C. A. Paskocimas, E. Longo, C. O. Paiva-Santos. Development of metal oxide nanoparticles by soft chemical method. *Ceramics International*. 35 (2009) 463-466.
32. Т. Н. Фетисова. Физико-химические закономерности химического осаждения гидратированных оксидов металлов с использованием органических соединений. Автореф. дисс.... канд. хим. наук Самара. 2008. 26 с.
33. H. Fissan, M.K. Kennedy, F.E. Kruis. Nanoparticles from the gas phase as building blocks for electrical devices. Book of abstracts of International Symposium on "Nanoparticles: Technology and Sustainable Development", Taipei, Taiwan, September 9-10, (2002) 1-6.
34. J. Dixkens and H. Fissan. Development of an electrostatic precipitator of off-line particle analysis. *Aerosol Sci. Technol.* 30, (1999) 438-453.
35. B. Xia, I.W. Lenggoro and K. Okuyama, Novel route to nanoparticle synthesis by salt-Assisted Aerosol Decomposition, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 1579-1582.
36. G. L. Messing, S-C Zhang and G. V. Jayanthi. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 76(II), (1993) 2907-2926.
37. Р. Б. Васильев, С. Г. Дорофеев, М. Н. Румянцева, Л. И. Рябова, А. М. Гаськов, Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO<sub>2</sub> с варьируемым размером кристаллитов, *ФТП*, 40(1) (2006) 108-111.
38. Т. Н. Фетисова, В. Р. Миролюбов, С. Ф. Катышев. Получение нанокристаллических пленок SnO<sub>2</sub> методом химического осаждения. Материалы второй Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2007» 13 - 16 марта 2007 г., Новосибирск (2007) 252.
39. K. Ravichandran, G. Muruganatham, B. Sakthivel, P. Philominathan Nanocrystalline doubly doped tin oxide films deposited using a simplified and low-cost spray technique for solar cell applications. *J of Ovonic Research* 5(3) (2009) 63-69.
40. T. A. J. Kuhlbusch, S. Neumann; H. Fissan. Number Size Distribution, Mass Concentration, and Particle Composition of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>10</sub> in Bag Filling Areas of Carbon Black Production. *J of Occupational and Environmental Hygiene*, 1 (Is. 10) (2004) 660 – 671.
41. М. И. Ивановская, Д. А. Котиков, Д. Р. Орлик. Влияние структурно-химического состояния металлоксидных наноконпозитов на их газочувствительные свойства// Тезисы докладов Первой международной

- конференции «Сенсорная электроника и микросистемные технологии», Одесса 1-7 июня 2004г. (2004) 193.
42. B. Esfandyarpour, Sh. Mohajezadeh, A. A. Khodadadi, and M. D. Robertson. Ultrahigh-Sensitive Tin-Oxide Microsensors for H<sub>2</sub>S Detection. *IEEE Sensors Journal*, 4(4) (2004) 449-454.
43. А. С. Ильин, А. И. Максимов, В. А. Мошников, Н. П. Ярославцев. Внутреннее трение в полупроводниковых тонких пленках, полученных методом золь-гель технологии, *ФТП*, 39 (3) (2005) 300-304.
44. Ю. А. Щипунов. Нанокompозитные материалы, формируемые на матрицах из биополимеров по золь-гель технологии. Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007» 13 - 16 марта 2007 г., Новосибирск, (2007) 345.
45. S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo & P. F. Nealey, "Epitaxial Self-Assembly of Block Copolymers on Lithographically Defined Nanopatterned Substrates," *Nature* 424 (2003) 411-414.
46. L. N. Filevskaya, V. A. Smyntyna, V. S. Grinevich. Morphology of nanostructured SnO<sub>2</sub> films prepared with polymers employment. *Photoelectronics*. 15 (2006) 11-14.
47. A. G. Stepanov. A new general method for the preparation of bis(acetylacetonato)dihalogenotin(IV) by action of molecular oxygen on tin(II) halides in acetylacetone. *Journal of Organomet. Chem.* 361, 2 (1989) 157-159; *W. Dilthey. Ber. Deut. Chem. Ges.* 36, (1903) 923-930.
48. R. Ueda, Y. Kawasaki, T. Tanaka, R. Okawara. Organometal complexes: II. Organotin and organolead bis(acetylacetonates). *J. Organomet. Chem.* 5(2) (1966) 194-197.
49. G. T. Morgan, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.* 125 (1924) 372-381.
50. S. Ali Shahzadi and G.-X. Jin. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Bis(acetylacetonato)dichlorotin(IV). *J. Iranian Chem. Soc.* 3(4) (2006) 323-326.
51. Л. П. Борило Синтез и физико-химические закономерности формирования золь-гель методом тонкопленочных и дисперсных наноматериалов оксидных систем элементов III-V групп. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Томск. 2003. 46 с.
52. В. С. Гриневич, В. А. Смынтына, С. Н. Савин, Л. Н. Филевская, Б. Улуг, М. Х. Туркдемир, А. Улуг, С. Ялткая. Термогравиметрические исследования комплексов прекурсора для получения наноразмерных пленок двуокиси олова. *Сенсорная электроника и микросистемные технологии*, (2) (2011) 69-75.

53. В. Ulug, H.M. Türkdemir, A. Ulug, O. Büyükgüngör, M. B. Yücel, V. A. Smyntyna, V. S. Grinevich, L. N. Filevskaya. Structure, spectroscopic and thermal characterization of bis(acetylacetonato)dichlorotin(IV) synthesized in aqueous solution. *Ukrainian chemical journal.* 76(7) (2010) 12-17.
54. Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, С. Ю. Турищев, В. М. Кашкаров, Ю. А. Юраков, О. А. Чувенкова, А. В. Щукарев. XPS и XANES исследования нанослоев SnO<sub>x</sub>// Конденсированные среды и межфазные границы. 10 (2) (2008) 98—108.
55. M. Syllas, K. B. Miller, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 869, C. M. Shen, X. G. Zhang, H. L. Li., *Appl. Surf. Sci.* 240, (2005) 34-41.
56. V. S. Grinevych, V. A. Smyntyna, L. M. Filevska. Influence of a precursor properties on the surface morphology of nanoscale tin dioxide films. *Photoelectronics.* 21 (2012), 13-17.
57. V.S. Grinevich, L.S. Maximenko, I.E. Matyash, O.N. Mischuk, S.P. Rudenko, B. K. Serdega, V.A. Smyntyna, and L.N. Filevskaya. Polarization Characteristics of Surface Plasmon Resonance in SnO<sub>2</sub> Nanocluster Films. *Semiconductors*, 45 (11) (2011) 1467-1473.
58. V. S. Grinevich, L. M. Filevska, I. E. Matyash, L. S. Maximenko, O. N. Mischuk, S. P. Rudenko, B. K. Serdega, V. A. Smyntyna, B. Ulug. Surface plasmon resonance investigation procedure as a structure sensitive method for SnO<sub>2</sub> nanofilms. *Thin Solid Films* 522 (2012) 452–456.
59. Y. Matsushima, Y. Nemoto, T. Yamazaki, K. Maeda, T. Suzuki. Fabrication of SnO<sub>2</sub> particle-layer on the glass substrate using electrospray pyrolysis method and the gas sensitivity for H<sub>2</sub>, *Sensors and Actuators B: Chemical* 96, (1-2) (2003) 133-138.
60. M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, Dependence of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> particle size on synthesis route *Journal of Non-Crystalline Solids* 303 (2002) 270–280.
61. И. Е. Грачева Полупроводниковые сетчатые наноструктурированные композиты на основе диоксида олова, полученные золь-гель методом для газовых сенсоров. Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. Наук. Санкт-Петербург. 2009. 26 с.
62. T. A. Witten, L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation a cinetical critical phenomena. *Phys. Rev. Lett.* 47(19) (1981)1400-1403.
63. R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, G. R. Wilkinson, Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO<sub>2</sub>. *J. Phys. C Solid State Phys.* 4 (1971) 2421-2431. doi:10.1088/0022-3719/4/15/027.

64. C. Meier, S. Luttjohann, V. G. Kravets, H. Nienhaus, A. Lorke, P. Ifeacho, H. Wiggers, Ch. Schulz, M. K. Kennedy and F. E. Kruis. Vibrational and defect states in SnO<sub>x</sub> nanoparticles, *J. of Appl. Phys.* 99 (2006) 113108.
65. K. N. Yu, Y. Xiong, Y. Liu, and C. Xiong, Microstructural change of nano-SnO<sub>2</sub> grain assemblages with the annealing temperature *Phys. Rev. B* 55 (1997) 2666–2671.
66. A. Direguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vil`a, and J. R. Morante *J. of Appl. Phys.* 90(3) (2001) 1550-1557, DOI: 10.1063/1.1385573.
67. Y.-K. Liu, Y. Dong, G. H. Wang Low frequency and abnormal Raman spectrum in SnO<sub>2</sub> Nanorods. *Chan.Phis.Lett.*, 21(1) (2004) 156-159.
68. W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen. Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *J. Phys. D: Appl.Phys.*, 33 (2000) 912–916.
69. Т. О. Буско, О. П. Дмитренко, Н. П. Кулиш, Н. М. Белый, Н. В. Витюк, А. М. Еременко, Н. П. Смирнова, В. В. Шлапацкая. Оптические свойства радиационно-сенсibilizированных пленок TiO<sub>2</sub> со структурой анатаза. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* 92(2) (2008) 43-47.
70. J. C. Parker, R. W. Siegel. Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 57(9) (1990) 943–945.
71. U. Balachandran, N. G. Eror. Raman spectra of titanium dioxide // *J. Sol.stat.chem.*, 42 (1982) 276–282.
72. D. Bersani, P. P. Lottici. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 72(1) (1998) 912–916.
73. S. Kelly, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz. Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO<sub>2</sub> aerogels. *J.Phys. Chem. B.* 101 (1997) 2730–2734.
74. В. М. Вайнштейн, В. И. Фистуль. Широкозонные окисные полупроводники. *Итоги науки и техники. Серия: Электроника и ее применение.* 4,. (1973) 108-152..
75. С. И. Рембеза, Т. В. Свистова, Е. С. Рембеза, О. И. Борсякова. Микроструктура и физические свойства тонких плёнок SnO<sub>2</sub>. *ФТП*, 35 (7) (2001) 796-799.
76. Г. П. Скорняков, Т. П. Суркова, В. И. Соколов, С. И. Мартынова, Т. П. Чукина. Оптические и электрические свойства легированных пленок двуокиси олова. В кн. *Оптические исследования полупроводников.* 1980. Свердловск, Уральский центр АН СССР, с.90-93.
77. *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices.* L. L. Kasmersky (Ed.), 1980. Materials Science Series. Academic Press. New York. 294 p.
78. В. Ф. Агекян, А. Ю. Серов, Н. Г. Философов. Излучение света кристаллами двуокиси олова. *Физика и техника полупроводников.* 48(4), (2014) 458-461

- 79.R. Saniz, H. Dixit, D. Lamoen, and B. Partoens. Quasiparticle energies and uniaxial pressure effects on the properties of SnO<sub>2</sub>. *App. Phys. Lett.* 97, (2010) 261901.
- 80.M. Anastasescu, M. Gartner, S. Mihaiu, C. Anastasescu, M.Purica, E. Manea, M. Zaharescu. Optical and structural properties of SnO<sub>2</sub>-based sol-gel thin films. *Proc. Int. Semiconductor Conf. (Sinaia, 2006) IEEE*, 1, (2006) 163-166.
- 81.Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials, *J Electrochem. Soc.*, 123 (10) (1976) 333-346.
- 82.J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Stat. Sol.*, 15 (1966) 627-637
- 83.C. Kilic, A. Zunger, Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO<sub>2</sub>, *Phys. Rev.Lett.*, 88(9-4) (2002) 095501-095505
- 84.P. Barbarat, S. F. Matar, G. LeBlevenec. First-principles investigations of the electronic, optical and chemical bonding properties of SnO<sub>2</sub>. *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2547–2550.
- 85.C. D. Canestraro, L. S. Roman, and C. Persson, Polarization dependence of the optical response in SnO<sub>2</sub> and the effects from heavily F doping. *Thin Solid Films* 517 (2009) 6301-6304.
- 86.W. G. Aulbur, L. Jönsson, and J. W. Wilkins, Quasiparticle Calculations in Solids, *Solid State Phys.* 54 (1999) 1-218.
87. M. Calatayud, J. Andres, A. Beltran. A theoretical analysis of adsorption and dissociation CH<sub>3</sub>OH on the stoichiometric SnO<sub>2</sub>(110) surface. *Surf. Sci.*, 430, (1999) 213–222.
- 88.L. A. Errico. Ab initio FP-LAPW study of the semiconductors SnO and SnO<sub>2</sub> *Physica B: Condensed Matter*, 389,1, (2007) 140–144.
- 89.M. A. Maki-Jaskari,; T. T. Rantala. Theoretical study of oxygen-deficient SnO<sub>2</sub>(110) surfaces. *Phys. Rev.B, Phys. Rev. B* 65, (2002) 245428-8.
- 90.J. Robertson, K. Xiong, S. Clark. Band gaps and defect levels in functional oxides *J. Thin Solid Films*, 496 (2006) 1–7.
- 91.K. G. Godinho, A. Walsh, and G. W. Watson. Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 439–448.
- 92.Landolt-Börnstein, 1983. New Series, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III: Crystal and Solid State Physics, Subvolume f: Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II, Ed. O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin. 407 p.
- 93.D. Maestre, J. Ramirez-Castellanos,; P. Hidalgo, A. Cremades, J. M. Gonzalez-Calbet, J. Piqueras, Study of defects in sintered SnO<sub>2</sub> by high resolution transmission electron microscopy and cathodoluminescence *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007), 1544–1548.

94. F. Ming, T. Xiaoli, C. Xueli, Z. Lide, L. Peisheng, J. Zhi. Impurity induced formation of  $\text{Sn}^{2+}$  ions in  $\text{SnO}_2$  and the photoluminescence property. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, (2007) 7648–7651.
95. E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman. An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J. Comput. Chem.*, 28, (2007) 899–908.
96. В. М. Зайнуллина, В. П. Жуков, В. Н. Красильников, М. Ю. Янченко, Л. Ю. Булдакова, Е. В. Поляков. Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойства анатаза, допированного ванадием и углеродом. *Физика твердого тела*. 52(2) (2010) 253-261.
97. M. I. B. Bernardi, E. J. H. Lee, P. N. Lisboa-Filho, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela.  $\text{TiO}_2$  Thin Film Growth Using the MOCVD Method. *Materials Research*, 4(3) (2001) 223-6.
98. R. G. Egdell, S. Erickson, W. R. Flavell. Oxygen deficient  $\text{SnO}_2(110)$  and  $\text{TiO}_2(110)$ -a comparative study by photoemission, *Solid State Commun.* 60 (1986) 835-838.
99. S. Munnix, M. Schmeits. Electronic structure and point defects on oxide surfaces, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 4136-4144.
100. Н. Н. Еремин. Атомистическое компьютерное моделирование кристаллической структуры и свойств минералов, их дефектов и твердых растворов. Автореферат дисс... докт. хим. наук. Москва – 2009. 46 с.
101. П. Кубелка. 1978. Спектроскопия отражения (Теория, методы, техника). Мир. Москва. 351 с.
102. V. A. Smyntyna, L. N. Filevskaya, V. S. Grinevich. Surface and optical properties of tin dioxide nano-films influenced by the initial solution composition. *Photoelectronics* 17, (2008) 4-9.
103. В. Ф. Воронцов, И. Хевеши, Л. Нанаи. 1980. Оптические свойства полупроводников. Одесса. 128 с.
104. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics, *Surface Science Reports*, 38, (2000) 1-126.
105. В. Т. Агекян. Сложный спектр экситонно-примесных комплексов в дефектных кристаллах двуокиси олова. *Письма в ЖЭТФ*, 29(8) (1979) 475-479.
106. K. J. Button, C. G. Fonstad, W. Debrodt. Determination of the electron masses in stannic oxide by submillimeter cyclotron resonance, *Phys. Rev. B* 4, (1971) 4539-4542.
107. Н. Р. Кулиш, В. П. Кунец, М. П. Лисица, Н. И. Малыш. Эволюция спектров поглощения при переходе от объемных к квантово-размерным кристаллам  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ . *УФЖ*. - 37(8) (1992) 1141-1146.

108. L. N. Filevskaya, V. A. Smyntyna, V. S. Grinevich Surface and optical properties of nano SnO<sub>2</sub> films for sensor electronics. International Meeting EVROSENSORS XX, September 2006 Goteborg, Sweden. – T2A-P9.
109. В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман, 1988. Люминесценция полупроводников, «Вища школа», Киев- Одесса. 198 с.
110. А. Н. Зейдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, В. А. Славный, Е. Я. Шрейдер. 1977. Таблицы спектральных линий. М., изд-во “Наука”, с. 679.
111. Р. В. Витер, В. А. Сминтына, Н. Г. Евтушенко, Л. Н. Филевская, В. В. Курков, Исследование адсорбционно-кинетических характеристик тонких плёнок SnO<sub>2</sub>. Фотоэлектроника, 11 (2002), с.109-113., V. Golovanov, T. Rantala, V. Lantto, Rehybridization at (110) faces of SnO<sub>2</sub>. Photoelectronics, 10 (2001) 80-83.
112. А. М. Ховив, В. А. Логачева, О. В. Новикова. Особенности оксидирования пленок олова в условиях пониженного и атмосферного давления кислорода при воздействии ИК-излучения. ВЕСТНИК ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация 1 (2004) 101-106.
113. А. Ю. Никитин. Теория резонансных оптических эффектов на периодически-модулированных границах проводящих сред: Дисс... канд. физ.-мат. наук: Инст. радиофиз. и эл. Харьков, 2005. 26 с.
114. J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors: review. Sensors Actuators B, 54, (1999), 3-15.
115. Л. И. Бережинский, Л. С. Максименко, И. Е. Матяш, С. П. Руденко, Б. К. Сердега. Поляризационно-модуляционная спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса. Оптика и спектроскопия, 105 (2), (2008) 281-289.
116. S.N. Jaspersen, S.E. Schnatterly, An Improved Method for High Reflectivity Ellipsometry Based on a New Polarization Modulation Technique, The review of scientific instruments, 40 (6), (1969) 761.
117. Л. И. Бережинский, О. С. Литвин, Л. С. Максименко, И. Е. Матяш, С. П. Руденко, Сердега. Б. К. Размерные эффекты внутреннего отражения кластерных пленок золота в модуляционно-поляризационном представлении, Оптика и спектроскопия, 107 (2), (2009) 281-286.
118. M. Born, E. Wolf. 1999. Principles of Optics (Cambridge, Cambridge University Press. London, 952 p.
119. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред. Под ред. В. М. Аграновича и Д. Л. Миллса . 1985. Наука. Москва. 525 с.

120. Н. Л. Дмитрук, В. Г. Литовченко, В. Л. Стрижевский. 1989. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. Наукова думка. Киев. 525 с.
121. A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection *Z. Physik.* 216, (1968). 398-410.
122. E. Kretschman, The determination of the Optical Constants of Metals by Excitation of Surface Plasmons *Z. Physik.* 241, (1971). 313-324.
123. Е. А. Виноградов, Т. А. Лескова, А. П. Рябов. Радиационные поверхностные плазмо-поляритоны, *Оптика и спектроскопия*, 76 (2), (1994) 311-322.
124. S. Singh and B D Gupta. Simulation of surface plasmon resonance based fiber optic sensor for gas sensing in visible range using films of nanocomposites, *Meas. Sci. Technol.* 21 (2010) 115202 (8 p.).
125. В. К. Serdega, I. E. Matyash, L. S. Maximenko, S. P. Rudenko, V. A. Smyntyna, V. S. Grinevich, L. N. Filevskaya, B. Ulug, A. Ulug, B. M. Yucel. Optical constants detection in tin dioxide nano-size layers by surface plasmon resonance investigation. *Semiconductors*, 45, (3) (2011) 316-319.
126. L.-J. Meng and M. P. dos Santos, *Thin Solid Films* 226, 22 (1993); D. Mergel, D. Buschendorf, S. Eggert, R. Grammes and B. Samset, *Thin Solid Films* 371, (2000). 218-224.
127. А. Б. Евлюхин. Сечения рассеяния поверхностных плазмон-поляритонов наночастицей в дипольном приближении, *Письма в ЖЭФ*, 31 (19), (2005) 14-17.
128. А. С. Шалин, С. Г. Мойсеев. Оптические свойства наноструктурных слоев на поверхности подстилающей среды. *Оптика и спектроскопия*. 106(6) (2009) 1004-1013.

# *РАЗДЕЛ III*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ КРАСИТЕЛЕЙ**

*И. К. Дойчо*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к изучению неравновесных процессов в красителях связан со способностью растворов этих сложных органических соединений, обладающих развитой системой сопряжённых связей, интенсивно поглощать энергию электромагнитного излучения в видимой, ближней инфракрасной и ближней ультрафиолетовой областях спектра и изменять его спектральный диапазон. Эти свойства делают красители подходящей активной средой для жидкостных лазеров [1], важное преимущество которых, по сравнению с твердотельными лазерами [2], состоит в том, что жидкостная активная среда не подвержена характерным для твёрдых тел повреждениям кристаллической структуры, влияющим на когерентность излучения. По сравнению с газовыми лазерами превосходство жидкостных лазеров состоит в том, что в жидкой активной среде концентрация активных атомов значительно выше, чем в газе. Кроме того, указанную концентрацию в жидких средах можно легко изменять, что даёт возможность плавной перестройки частоты излучения в довольно широком спектральном диапазоне. Такой перестраиваемый источник узкополосного излучения оптического диапазона при высокой когерентности этого излучения можно с успехом применять как при изучении химических реакций и молекулярной диссоциации, так и в качестве источника возбуждения люминесценции, а также для разделения изотопов [3]. Разделение изотопов при помощи лазеров на красителях основано на том, что эти лазеры могут быть настолько точно настроены на заданную длину волны, что излучение может селективно возбуждать атомы одного из изотопов, не воздействуя на атомы другого изотопа. Затем возбуждённые атомы ионизируются с помощью независимого источника излучения и отделяются от нейтральных атомов в электростатическом поле.

Кроме использования в качестве активной среды для перестраиваемых лазеров, красители весьма перспективны как

люминофоры [4]. Основными параметрами любого люминофора являются выход люминесценции, её спектр и время затухания. Выход люминесценции сильно зависит от концентрации активатора и неконтролируемых примесей, являющихся тушащими центрами. Потому необходима особая чистота исходных веществ, которой в органическом красителе добиться значительно легче, чем в обычных неорганических кристаллических кристаллофосфорах. В кристаллофосфорах существует несколько сортов центров люминесценции и тушения. Этим обусловлен тот факт, что, после поглощения энергии возбуждения, возникновению свечения в них предшествуют различные процессы переноса, наличие которых приводит к ещё большей зависимости параметров люминесценции от энергетической структуры люминофора. В люминофорах на красителях, в отличие от кристаллофосфоров, реализуется механизм внутрицентральной люминесценции, при котором все процессы от поглощения энергии возбуждения до испускания квантов света происходят в пределах одного и того же центра люминесценции. Кроме того, органические красители более стойки к различным облучениям, в частности, электронному, а потому люминофоры на их основе используются в экранах электронно-лучевых трубок. Сравнительно большое послесвечение позволяет использовать люминофоры на красителях для индикации стрелок приборов.

При возбуждении красителя внешним источником возможны два вида излучения: либо краситель флуоресцирует, образуя широкие (до  $10^3 \text{ см}^{-1}$ ) бесструктурные полосы одновременно с возбуждением, либо он фосфоресцирует. Во втором случае в зависимости от времени задержки и послесвечения можно рассматривать запаздывающую флуоресценцию и фосфоресценцию [5]. В соответствии с правилом Стокса краситель излучает на волнах, более длинных, чем те, на которых происходит возбуждение, а разница между энергиями возбуждения и излучения растрчивается на нагревание системы. Поскольку красители являются молекулярными кристаллами, в которых прочные ковалентные связи действуют только внутри молекул, а сами молекулы взаимодействуют за счёт слабых ван-дер-ваальсовских сил, имеющих дипольное и дисперсионное происхождение, а также за счёт водородных связей, то механизм их люминесценции не обязательно является рекомбинационным: весьма вероятным является мономолекулярное излучение. Спектры излучения определяются составом молекулы, её структурой,

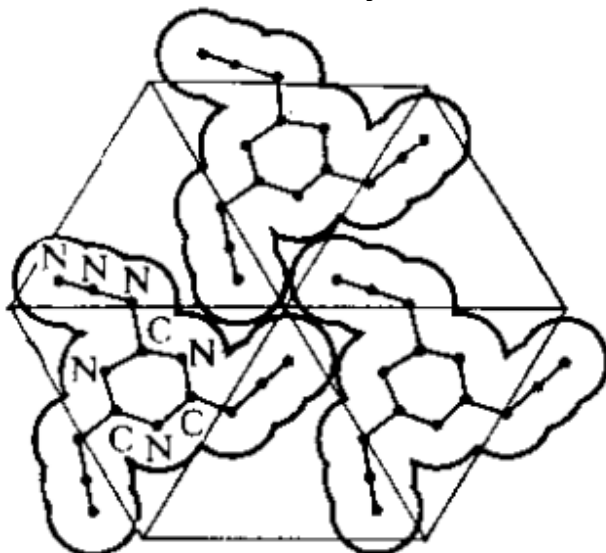
характером химической связи и взаимодействием с окружающими её атомами и молекулами (т.е., с наводимыми ими полями). Чисто электронных спектров, возникающих за счёт изменения энергии электронов в молекуле, обычно не наблюдается, т.к. в молекулярных кристаллах всегда имеют место электронно-колебательные взаимодействия [6]. Вынужденное излучение возникает как следствие переходов между различными колебательными подуровнями, которые представляют собой широкие сплошные полосы энергий, первого возбуждённого и основного синглетных электронных состояний.

Поскольку молекулы красителей взаимодействуют со средой, в которой они находятся, её свойства могут оказывать существенное влияние на центры люминесценции в красителях [7]. Известно [8], что вне растворов красители не светятся, поскольку без взаимодействия с молекулами растворителя в системе не возникает колебательных подуровней, а значит, нет и переходов между ними. Помещение красителя в органический растворитель приводит к возникновению большого количества ван-дер-ваальсовых и водородных связей, обеспечивающих электронно-колебательное взаимодействие, и, в зависимости от свойств растворителя, возникает более или менее интенсивное свечение. Присутствие в окружающей среде донорных и акцепторных газов влияет на параметры как излучения, так и поглощения [9-11], и, таким образом, определённые типы красителей могут быть перспективны для создания газовых датчиков, применимых для уменьшения экологических рисков, благодаря контролю за концентрацией вредных веществ в атмосфере на предприятиях, где такие вещества изготавливаются, используются или попадают в отходы. Взаимодействие с окружающей средой осуществляется преимущественно через поверхность и его можно усилить путём развития поверхности за счёт квантоворазмерного эффекта [12-13], возникающего при диспергировании частиц активного вещества до нанометрового диапазона. Указанной миниатюризации можно достичь, насыщая раствором красителя пористое вещество с соответствующим размером пор [14-15].

### ГЛАВА 3.1. СТРУКТУРА КРАСИТЕЛЕЙ

Красители представляют собой сложные высокомолекулярные соединения: ароматические углеводороды и их производные, гетероциклические соединения, комплексные соединения атомов металлов с органическими лигандами и т.п. Красители являются типичными молекулярными кристаллами, т.е. кристаллами, которые образованы молекулами, связанными силами межмолекулярного взаимодействия. Это, главным образом, ван-дер-ваальсовы силы и водородная связь. Внутри молекул атомы соединены более прочными ковалентными связями, поэтому термообработки молекулярных кристаллов, а также полиморфные переходы в них происходят без нарушения целостности молекул. Молекулы красителей располагаются так, чтобы максимально заполнить пространство, с учётом их симметрии [16]. Укладку при этом определяют ван-дер-ваальсовы силы с энергией связи  $\approx 1-3$  ккал/моль [17]. Максимальное заполнение пространства молекулами произвольной формы достигается за счёт того, что «выступы» одних молекул (обычно, это атомы водорода) входят в углубления или промежутки соседних, что способствует возникновению обычных или винтовых осей симметрии, либо плоскостей скольжения. Таким образом, можно говорить о симметрии молекулярного кристалла. Обычно она невысокая и, в зависимости от точечной симметрии отдельной молекулы красителя, такой кристалл может относиться к триклинной (голоэдриа  $C_i$ , тип решётки Бравэ  $\Gamma_t$ ), моноклинной (голоэдриа  $C_{2h}$ , тип решётки Бравэ  $\Gamma_m$  или  $\Gamma_m^b$ ) либо ортогональной (голоэдриа  $D_{2h}$ , тип решётки Бравэ  $\Gamma_o$ ,  $\Gamma_o^b$ ,  $\Gamma_o^v$  или  $\Gamma_o^f$ ) сингонии. Существует универсальная система атомно-ионных радиусов для любого типа связей, которая, фактически соответствует радиусам внешних электронных оболочек атомов [18]. При слабой ван-дер-ваальсовской связи эта система описывает касание атомов соседних молекул в красителе (рис. 3.1), и значение кристаллохимических радиусов в этом случае находится в пределах 0.15-0.20 нм. «Выступы» одной молекулы (обычно, атомы водорода) связаны с «выступами» другой (обычно, атомами кислорода или азота) водородными связями. Для всех типов связей на основе экспериментальных данных построены соответствующие таблицы длины связи и энергии её ионизации [18].

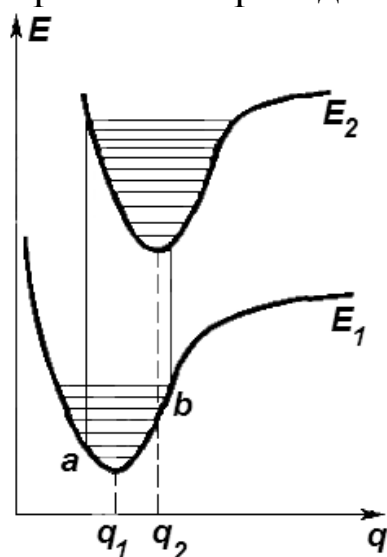
Главная трудность при изучении молекулярных кристаллов связана с тем, что в них имеют место электронно-колебательные взаимодействия, а значит, для них оказываются неприменимыми основные постулаты приближения зонной структуры (прежде всего, приближение Борна-Оппенгеймера), и, таким образом, невозможным оказывается привычное описание излучательных процессов в рамках



*Рис. 3.1. Укладка молекул типичного молекулярного кристалла [16]*

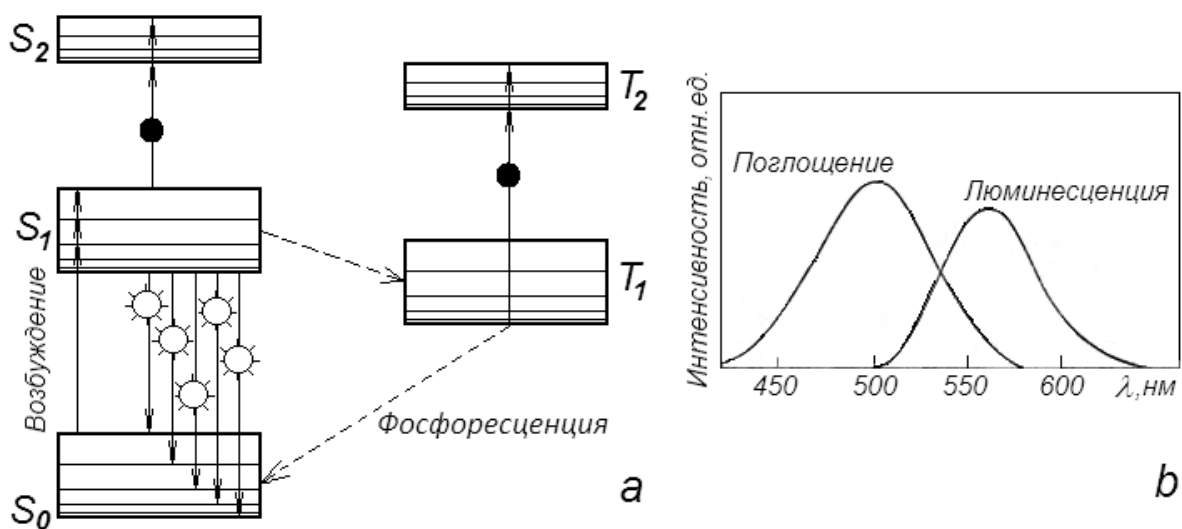
зонной теории. Спектры поглощения, испускания или рассеяния, возникающие при квантовых переходах молекул из одного энергетического состояния в другое, определяются составом молекулы, её структурой, характером химической связи и взаимодействием с внешними полями (а значит, с окружающими её атомами и молекулами). Вынужденное излучение возникает как следствие переходов между различными колебательными подуровнями первого возбуждённого и основного синглетных электронных состояний молекулы. При этом электронно-колебательный спектр молекулярного кристалла сильно отличается как от чисто электронного, так и от чисто колебательного, поскольку эквипотенциальные поверхности и соответствующие им системы колебательных уровней различных электронных состояний могут существенно отличаться друг от друга. Однако основные особенности колебательной структуры поддаются как качественному, так и количественному анализу, основанному на принципе Франка-Кондома. Согласно этому принципу, при колебательном движении атомные ядра замедляются вблизи поворотных точек конфигурационной диаграммы, а между ними движутся значительно

быстрее. Под действием внешнего возбуждения поглотительный и излучательный электронные переходы между основным и первым возбуждённым синглетными электронными состояниями молекулы происходят столь быстро, что за время перехода ядра остаются в тех же поворотных точках. При этом наиболее вероятным является вертикальный переход, но изменение колебательного квантового числа остаётся неопределённым (т.е. любым). На рис. 3.2 это продемонстрировано для случая двухатомной молекулы, для которой конфигурационная диаграмма основного состояния представлена кривой  $E_1$ , а возбуждённого – кривой  $E_2$ . Поворотные точки находятся в позициях  $a$  и  $b$  на конфигурационной диаграмме основного состояния. Им соответствует электронно-колебательная полоса  $q_1q_2$ . В случае многоатомных молекул, каковыми являются красители, при электронном переходе одновременно изменяются квантовые числа нескольких колебаний. В связи с чем для каждого колебания возможны серии полос, соответствующие различным значениям квантовых чисел остальных колебаний. Если многоатомная молекула симметрична, то все её колебательные уровни должны быть инвариантны всем операциям группы симметрии. Таким образом, при разрешённом электронном переходе тип симметрии колебательного уровня энергии не изменяется, а вращательная структура полосы определяется типом соответствующего электронного перехода.



**Рис. 3.2. Образование электронно-колебательной полосы для двухатомной молекулы в соответствии с принципом Франка-Кондова [17] (пояснение в тексте)**

Широкий спектр флуоресценции модельного красителя можно объяснить с помощью приведенной на рис 3.3а схемы энергетических уровней типичной молекулы красителя. Переходы между её синглетными ( $S_0$ ,  $S_1$  и  $S_2$ ) и триплетными ( $T_1$  и  $T_2$ ) состояниями маловероятны, поскольку эти группы состояний преобразуются по разным неприводимым представлениям голоэдриии. При поглощении потока возбуждающих фотонов молекулы переходят из основного состояния  $S_0$  в первое возбужденное состояние  $S_1$ . Затем происходит быстрый безызлучательный переход в наинизшее из уровней состояния  $S_0$ . Люминесценция возникает при переходе между уровнем, расположенным вблизи дна состояния  $S_1$ , и некоторым промежуточным колебательно-вращательным подуровнем состояния  $S_0$ , которых в состояниях  $S_0$  и  $S_1$  содержится множество. На рис. 3.3а они условно показаны отдельными линиями, но их настолько много и они расположены настолько близко, что разделить вклады отдельных переходов в спектр фотолюминесценции невозможно. Конечно, с помощью специальных компьютерных программ (напр., Origin 7) любой спектр можно представить в виде некоторого числа «элементарных» составляющих, но в нашем случае вклады этих составляющих в интегральный спектр всё равно останутся экспериментально неразличимыми. Очевидно, что за счёт всех этих переходов возникающая линия излучения окажется весьма широкой.



**Рис. 3.3. Схема энергетических уровней типичной молекулы красителя (а) и характерные спектры его поглощения и люминесценции (b) [8] (пояснения в тексте)**

Триплетные состояния  $T_1$  и  $T_2$  не участвуют непосредственно в люминесценции, но в случае осуществления маловероятных запрещённых интеркомбинационных переходов  $S_1 \rightarrow T_1$  молекулы будут накапливаться в состоянии  $T_1$ , поскольку соответствующий фосфоресценции переход  $T_1 \rightarrow S_0$  также является запрещённым. Потому, как только в состоянии  $T_1$  накопится достаточное количество молекул, вместо излучения произойдёт поглощение на разрешённом переходе  $T_1 \rightarrow T_2$ . Кроме того, имеется вероятность дополнительного поглощения, связанного с переходами в более высокие синглетные состояния ( $S_1 \rightarrow S_2$ ), которая для некоторых красителей может оказаться довольно высокой. Эти поглощательные переходы могут сильно уменьшать эффективность люминесценции, и их вероятность следует учитывать, выбирая, например, конкретный краситель при разработке перестраиваемых лазеров [1-2]. Характерные спектры поглощения и люминесценции такого модельного красителя показаны на рис. 3.3б. Видно, что и тот, и другой имеют гауссову форму, и при этом кривая поглощения занимает голубой и зелёный участки спектра, а кривая люминесценции сдвинута по отношению к ней в сторону длинных волн и охватывает жёлтую и оранжевую область.

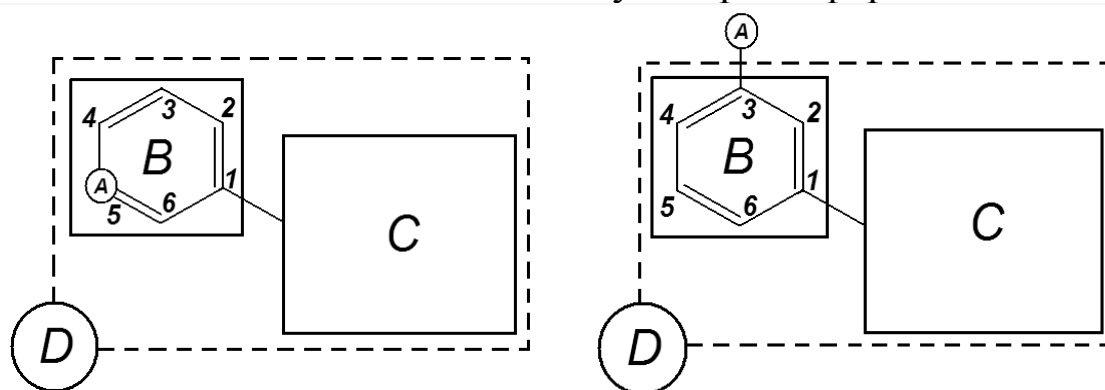
Другим важным фактором, влияющим на эффективность люминесценции красителя, является взаимодействие между отдельными молекулами красителя при повышении его концентрации в растворе. В этом случае имеет место явление агрегирования, т.е. образование молекулярных скоплений (кластеров). Наличие агрегаций влияет на развитость и состояние поглощающей поверхности и, таким образом, за счёт изменения локализации и зарядки электронных состояний приводит к самопассивации красителя, что должно существенно понизить выход люминесценции [19-20]. В зависимости от структуры молекул красителя они при агрегировании либо выстраиваются в цепочки (так называемые *H*-агрегации), либо образуют некие полимолекулярные структуры (так называемые *J*-агрегации). Если минимальные *H*-агрегации представляют собой упорядоченные молекулярные димеры, наличие которых может даже увеличить интенсивность фотолюминесценции за счёт уменьшения вероятности переходов  $S_1 \rightarrow S_2$  (см. рис. 3.3а), то образование длинных молекулярных цепочек, а также *J*-агрегаций, приводит к уменьшению вероятности излучательных переходов  $S_1 \rightarrow S_0$ , т.е. к уменьшению эффективности свечения за счёт

взаимодействия между молекулами красителя и агрегациями, а также между молекулами красителя внутри скоплений [6].

Таким образом, очень важно установить возможность управлять процессом агрегирования в красителе, в особенности контролировать соотношения между количествами образующихся *H*- и *J*-агрегаций. Процессы агрегирования для красителей разного химического состава протекают по-разному, с преимущественным образованием того или иного типа агрегаций. Кроме концентрации раствора процесс агрегирования определяется развитостью и состоянием поглощающей поверхности, особенностями локализации и заряда состояний, т. е. эффектами, связанными с квантовыми ограничениями в системе.

В настоящем разделе особое внимание уделено красителям на основе комплексов четырёхвалентного олова. Такой выбор не случаен, поскольку известно [21], что указанные красители наиболее чувствительны к газовому составу окружающей среды, а значит, могут использоваться для создания газовых датчиков, применимых для экологического контроля. Это – большая группа красителей, с похожей структурой, и различающихся лишь некоторыми деталями строения молекулы. Таким образом, появляется возможность исследовать влияние этих деталей на оптические свойства красителей. Типичная структура молекулы красителя указанной группы схематически показана на рис. 3.4. Она состоит из собственно молекулы (*D*), условно обозначенной пунктирной рамкой, которая, в свою очередь, содержит координационный узел (*C*) с лигандом, проявляющим различную дентатность, и гидразидный фрагмент (*B*), представляющий собой просто бензольное кольцо с заместителем (*A*). Заместитель может быть никотиноильного либо бензоильного типа. В первом случае некоторая азотная группа оказывается встроенной непосредственно в бензольное кольцо (т. е., фактически происходит замещение атома углерода на азот), а во втором случае один из атомов водорода в какой-то из позиций гидразидного фрагмента замещён гидроксильной группой или какой-то из азотных групп. Наличие заместителей обоих типов приводит к перераспределению зарядов внутри координационного узла для обеспечения электронейтральности. Изомерные красители, различающиеся только положением заместителя (*A*) относительно гидразидного фрагмента

(B), называют красителями с различной таутомерной формой. Положение заместителя в данной таутомерной форме обозначают

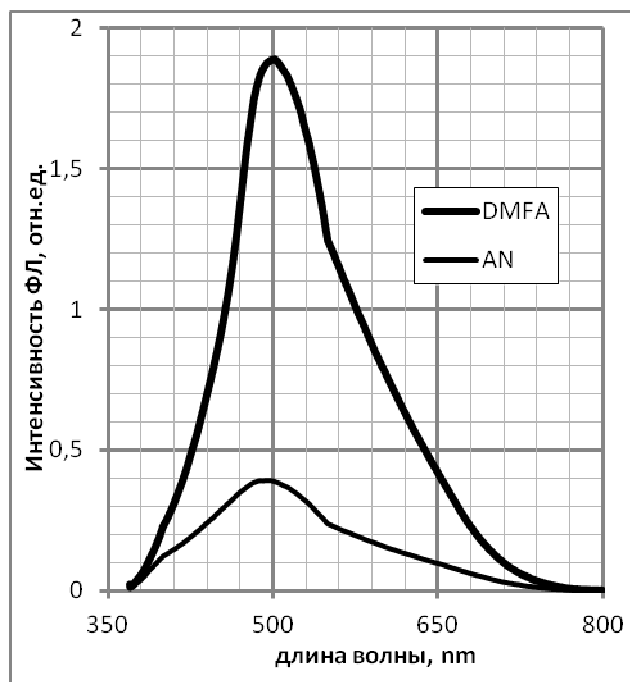


**Рис. 3.4.** Схема строения молекулы красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова с заместителем никотиноильного типа (слева) и бензоильного типа (справа): A – заместитель, B – гидразидный фрагмент, C – координационный узел

цифрой. За «1» принимается атом гидразидного фрагмента (B), из которого направлена связь, соединяющая его с координационным узлом (C). Таким образом, в положении «1» не может быть замещения: это разрушило бы молекулу. Остальные положения обозначаются числами натурального ряда по возрастанию от «2» до «6» против часовой стрелки. На схеме (рис. 3.4) заместитель в красителе никотиноильного типа изображён в положении «5», а в красителе бензоильного типа – в положении «3».

Как указывалось выше, свечение красителей является следствием переходов между электронно-колебательными подуровнями, система которых возникает в растворах. Люминесценция указанной системы должна зависеть от свойств растворителя, в частности от его поглощающей способности. В химии полимеров для приготовления растворов красителей традиционно [22] используется два вида органических растворителей: диметилформамид  $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$  (в дальнейшем DMFA) и ацетонитрил  $\text{CH}_3\text{CN}$  (в дальнейшем AN). Серия исследований спектров люминесценции растворов различных красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова в указанных растворителях показала, что спектры свечения во всех случаях имеют характерную гауссоподобную форму с одним максимумом. Причём, ширина спектра и положение максимума

люминесценции конкретного красителя не зависят от растворителя. Растворитель существенно влияет только на интенсивность люминесценции, что, по-видимому, связано с неодинаковой поглощающей способностью указанных растворителей. В качестве примера на рис. 3.5 сравниваются спектры фотолюминесценции красителя *дигидроксил-тетрадиметиламинобензальдегида* 2-OH{SnCl<sub>4</sub>OH}, растворённого в DMFA и в AN. Видно, что в DMFA



**Рис.3.5. Сравнение спектров люминесценции красителя 2-OH{SnCl<sub>4</sub>OH} в разных растворителях**

указанный краситель люминесцирует почти в пять раз интенсивнее. Такой результат типичен для всех изучавшихся в главах 3.3 и 3.4 настоящего раздела красителей, что явилось основанием для использования в дальнейших исследованиях только растворителя DMFA.

## ГЛАВА 3.2. ПОРИСТОЕ СИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО КАК МАТРИЦА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КРАСИТЕЛЕЙ

Как указано выше, на оптические свойства красителей можно влиять за счёт эффектов, связанных с квантовыми ограничениями в системе. Чтобы добиться указанных эффектов, необходимо чтобы размеры частиц красителя находились в нанометровых пределах. Для

этого раствор красителя следует поместить в матрицу с колончатой структурой, т.е., содержащую сквозные пустоты нанометровых размеров. Эта матрица должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1) быть достаточно твёрдой и механически прочной, чтобы формировать частицы, а не чтобы частицы, произвольно разрастаясь, формировали её каркас;
- 2) состоять из достаточно химически инертного вещества, чтобы не разрушать краситель, вступая с ним в химическую реакцию;
- 3) не люминесцировать в той же области спектра, что и вещество, частицы которого в ней формируются.

Силикатное пористое стекло наилучшим образом удовлетворяет указанным требованиям, как можно заключить из целого ряда работ [12-13, 23-26].

Технология получения силикатного пористого стекла подробно описана в фундаментальной монографии [27]. Не вдаваясь в технологические детали, можно сказать, что суть её состоит в следующем. Шихту для варки двухфазного натрие-боро-силикатного стекла, доведенную до температуры плавления смеси (порядка  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), начинают адиабатически медленно охлаждать. Поскольку температура плавления кварцевого стекла существенно выше, чем натрие-боратного, то в качестве температуры, при которой происходит разделение фаз, выбирают такую, при которой силикатная фаза просто сильно нагрета, а натрие-боратная фаза ещё плавится, образуя крупные пузыри, формирующие силикатный каркас. При этой температуре,  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , расплав из-за его вязкости выдерживают несколько сотен часов, пока обе фазы взаимно не растворятся друг в друге, после чего его медленно охлаждают до комнатной температуры. Полученное двухфазное стекло представляет собой достаточно крупные (до сотен нанометров) участки взаимно переплетённых силикатной и натрие-боратной фаз. Кроме различия в температурах плавления, эти фазы являются ещё и неодинаково химически стойкими. Специально приготовленным травителем на основе плавиковой, азотной и ледяной кислот удаётся полностью вытравить натрие-боратную фазу, практически никак не воздействуя на силикатную фазу. При этом остаётся силикатный каркас со сквозными пустотами (или колончатой структурой) на месте вытравленной натрий-боратной фазы. В натрий-боратной фазе за счёт взаимного растворения находились очень мелкие,

пескообразные частицы кварца, которые после её вытравливания выпадают внутрь образовавшихся пустот (пор) и называются остаточным силикагелем. Остаточный силикагель химически идентичен силикатному каркасу и отличается от него только мелкодисперсностью. Приготовленное таким образом пористое стекло называют стеклом типа *C*.

Для того чтобы сформировать в матрице более мелкие поры, следует при охлаждении двухфазного стекла выбрать в качестве температуры разделения фаз более низкую температуру, несколько ниже температуры плавления натрие-боратной фазы, но близкую к ней (около  $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). В результате выдерживания при такой температуре так же в течение сотен часов натрие-боратная фаза образует достаточно мелкие пузырьки, и, после охлаждения до комнатной температуры двухфазное стекло будет представлять собой мелкие (порядка десятков нанометров) участки взаимно переплетённых силикатной и натрие-боратной фаз. После вытравливания нестойкой натрие-боратной фазы вышеописанным способом, образуется достаточно мелкопористое силикатное стекло, тоже содержащее остаточный силикагель. Приготовленное таким образом пористое стекло называют стеклом типа *A*.

Наличие в порах остаточного силикагеля может быть в зависимости от характера поставленной задачи как полезным, так и вредным. Наличие силикагеля в порах уменьшает их эффективный размер, т. е. делает стекло более мелкопористым, но при этом уменьшает количество свободного места для формирования наночастиц; улучшает адсорбционные свойства стекла, но ухудшает его механические свойства, поскольку во влажной среде силикагель набухает, что приводит к механическим деформациям пластины [28-30]. Силикагель может пассивировать поверхность образующихся частиц красителя, препятствуя процессу агрегирования [23, 31].

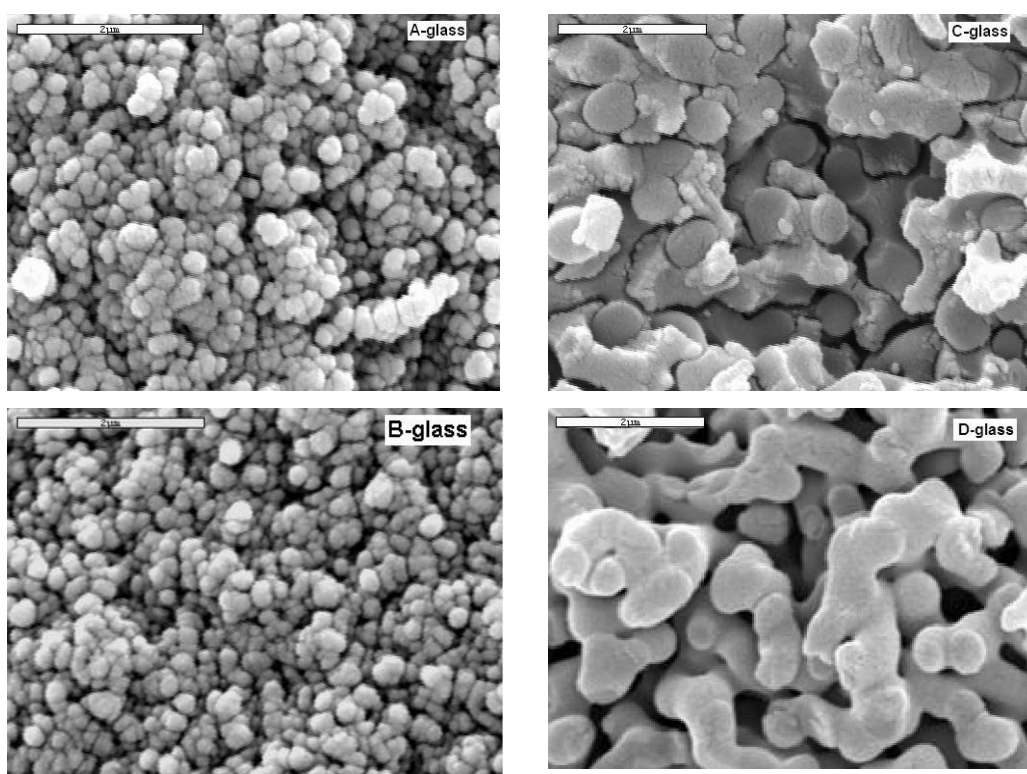
Для случаев, когда присутствие силикагеля нежелательно, авторами [27] разработана технология выщелачивания. Готовое пористое стекло подвергается травлению в щелочном травителе на основе едкого кали. Этот травитель, взаимодействуя с поверхностью кремнезёма, растворяет остаточный силикагель, практически не воздействуя на стенки каркаса пористого силикатного стекла. Обработанное таким образом стекло типа *A* называют стеклом типа *B*, а стекло типа *C* – стеклом типа *D*.

Описанную технологию можно кратко свести к таблице 3.1.

## Условия создания пористых стёкол разных типов

	Низкая температура разделения фаз исходного стекла– 490 °С	Высокая температура разделения фаз исходного стекла– 650 °С
Тип стекла после вытравливания нестойкой фазы	<i>A</i>	<i>C</i>
Тип стекла после выщелачивания	<i>B</i>	<i>D</i>

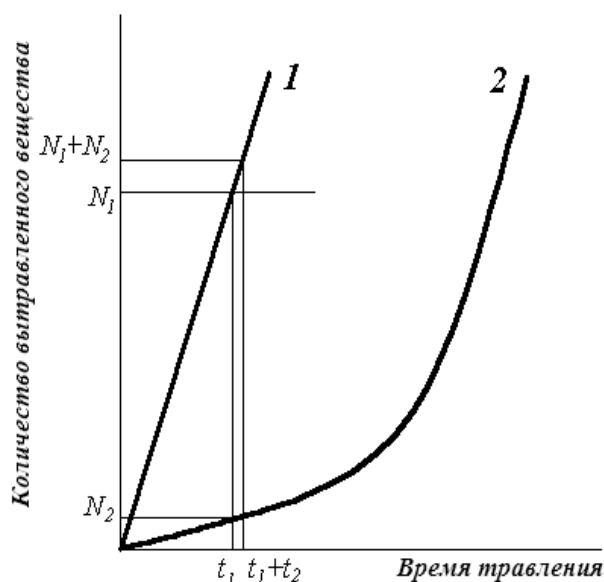
Результаты исследований структуры стёкол всех четырёх типов с помощью электронного микроскопа приведены на рис. 3.6. Хорошо видно, что стёкла типа *A* и *B* являются мелкопористыми. Зёрна остаточного кремнезёма на всех изображениях выглядят более светлыми. Эти светлые участки хорошо видны на изображениях, соответствующих стёклам *A* и *C*, не подвергавшимся выщелачиванию.



*Рис. 3.6. Электронно-микроскопические изображения четырёх типов силикатного пористого стекла A, B, C и D*

В работах [32-33], посвящённых изучению использования адсорбционных свойств пористого стекла для биологического протезирования, обнаружено, что стекла типа **B** и **D**, подвергшиеся выщелачиванию, всё равно содержат небольшое количество остаточного силикагеля, который назван вторичным. На изображении, соответствующем стеклу **B** можно заметить несколько светлых участков, а для стекла **D** их не видно, но, как будет следовать из дальнейшего, какое-то малое количество вторичного силикагеля в этом типе стекла обязательно присутствует.

Чтобы понять механизм образования вторичного силикагеля, была разработана следующая модель. Поскольку по своему химическому составу стенки силикатной матрицы ничем не отличаются от остаточного силикагеля, а лишь по-другому структурированы, щелочной травитель будет не просто растворять остаточный кремнезём, но и подтравливать стенки самой матрицы, образуя при этом новый кремнезём, который и является вторичным. Он ни по составу, ни по структуре не отличим от остаточного («первичного»), а потому термины «остаточный» и «вторичный» в литературе, обычно, взаимозаменяемы. Преимущественно «вторичным» является силикагель, присутствующий в матрицах типа **B** или **D**. Процессы вытравливания остаточного силикагеля и подтравливания стенок матрицы идут с неодинаковой скоростью из-



**Рис.3.7.** Модель выщелачивания пористого стекла [27]: 1 – скорость вытравливания остаточного кремнезёма; 2 – скорость подтравливания силикатного каркаса

за различной развитости поверхности этих образований. На рис. 3.7 кривая 1 описывает процесс вытравливания кремнезёма, а кривая 2 – процесс подтравливания матрицы.

Кривая 2 более пологая в области малых времён травления и имеет переменную крутизну. Это обусловлено тем, что в процессе подтравливания поверхность каркаса развивается и скорость его разрушения увеличивается. Чем больше длительность травления, тем больше крутизна кривой 2 приближается к крутизне кривой 1. Если положить, что линии  $N_1$  соответствует начальное количество кремнезёма в матрице, то для его вытравливания необходимо время  $t_1$  (рис. 3.7). Но за это время за счёт подтравливания матрицы образуется  $N_2$  нового, вторичного кремнезёма, и для его вытравливания понадобится время  $t_2$ , за которое снова образуется новый кремнезём. Следовательно, вторичный кремнезём никогда не удастся вытравить полностью: он будет образовываться снова и снова, вплоть до полного растворения образца. Этот механизм справедлив как для стекла типа *A*, так и для стекла типа *C*. Таким образом, когда говорят о стёклах *B* и *D*, речь всегда идёт не об освобождении их от кремнезёма, а лишь об обеднении их кремнезёмом.

У пористого стекла любого типа есть две главные характеристики: пористость и распределение пор по размерам. Пористость обычно определяют гравиметрическим методом, по уносу массы. Готовое двухфазное стекло взвешивают на прецизионных торсионных весах до ( $m_0$ ) и после ( $m_1$ ) вытравливания нестойкой натрий-боратной фазы (а для стёкол типов *B* и *D* ещё и после выщелачивания). Тогда пористость  $\eta$  определяется по формуле [34-35]

$$\eta = \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \times 100\%.$$

Из-за разницы молекулярных масс натрий-боратной ( $\text{Na}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3$ ) и силикатной фаз ( $\text{SiO}_2$ ), определённая пористость для различных стёкол лежит в пределах 60÷80% [34]. В некоторых случаях целесообразно определять пористость в объёмных процентах, т.е. не по уносу массы, а по уносу объёма. В этом случае значение величины пористости составляет 50÷65 об.%. Здесь бóльший объём молекул натрие-боратной фазы компенсируется менее плотной упаковкой молекул силикатной фазы [35]. Пористость, определённая в

объёмных процентах, непосредственно связана с развитостью внутренней поверхности пористого стекла, которая для стандартного образца, размерами  $20 \times 15 \times 0.5 \text{ мм}^3$ , может составлять десятки квадратных метров [27].

Для определения распределения пор по размерам традиционно используют метод проникающей ртутной порозиметрии, для которого разработаны достаточно дорогостоящие, громоздкие и небезопасные в использовании приборы – порозиметры [36]. Этот метод основан на вдавливании ртути в поры образца при различных давлениях. Заполнение пор ртутью при различном давлении, требует определенного времени для достижения равновесия. Это время будет зависеть от внешнего диаметра пор и от формы и сложности пористой структуры. Ускорение и замедление насосной системы сбалансированы таким образом, что обеспечивают постоянное давление на образец в процессе проникновения ртути в поры одинакового размера, и это балансирование управляется специальным детектором уровня ртути. Считается, что метод проникающей ртутной порозиметрии достаточно эффективно позволяет получать надежную информацию о распределении пор по размерам, по объему и вычислять развитость внутренней поверхности (удельную поверхность) пористого вещества. Тем не менее, следует указать на ряд существеннейших недостатков этого метода, не позволяющих эффективно пользоваться им в лабораторных условиях, и заставивших нас разработать другой, более трудоёмкий, но избавленный от указанных недостатков способ определения спектров распределения пор по размерам.

Во-первых, метод проникающей ртутной порозиметрии – это разрушающий, типично тестовый метод промышленного контроля за свойствами продукции, поставленной на поток. Поскольку из подвергшихся контролю образцов полностью выгнать проникшую в образец ртуть не удастся, они подлежат утилизации после окончания измерений, а оставшиеся паспортизируются, как идентичные им. Однако из-за множества случайных факторов при производстве пористых стёкол конкретные образцы не обязательно будут соответствовать указанным паспортным данным.

Во-вторых, метод проникающей ртутной порозиметрии в случае пористого стекла гарантированно даёт завышенный результат. Из-за значительных размеров молекул ртути нижний предел измерений ограничивается  $10 \text{ нм}$  и поры меньшего размера не фиксируются.

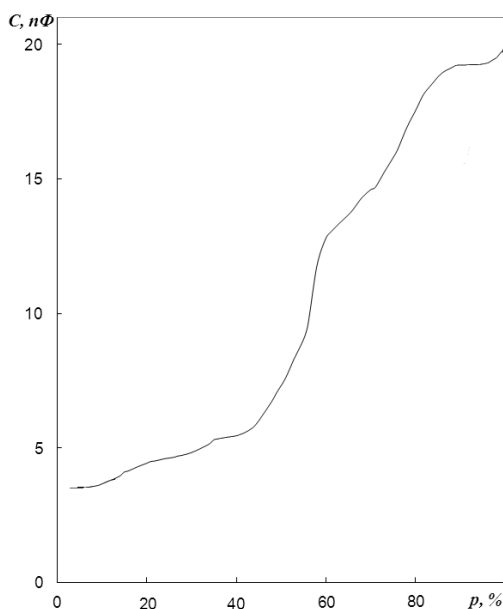
Кроме того, при приближении к нижнему пределу измерений давление, под которым в образец загоняется ртуть, должно быть повышено до  $1500-1600 \text{ кг/см}^2$ , тогда как предел прочности кварцевого стекла не превышает  $1100 \text{ кг/см}^2$  [23]. Таким образом, тонкие перегородки между отдельными порами могут сломаться, и метод вместо нескольких маленьких пор зафиксирует одну, большую, хотя в нетестируемых, паспортизованных образцах останется несколько маленьких пор, а не одна, большая.

Исходя из невозможности избавиться от указанных недостатков, в работе [37] отказались от метода проникающей ртутной порозиметрии и на основе теории Дубинина о капиллярном испарении из мезопор пористых систем с приближённым учётом влияния абсорбционного поля на равновесное капиллярное испарение и влияния кривизны менисков абсорбированной жидкости на поверхностное натяжение [38] разработали метод адсорбции-десорбции воды для вычисления распределения пор по размерам в пористом стекле. Разработанный метод не требует использования агрессивных или ядовитых жидкостей или газов, таких как бензол, толуол, ртуть и т.д., хотя все они (за исключением ртути) могут быть использованы как рабочее вещество. Для задачи измерения распределения пор по размерам в пористом стекле в качестве рабочего вещества была выбрана обычная вода, которая предпочтительна благодаря малому эффективному размеру молекулы (около  $0,23 \text{ нм}$ ). Это позволяет получать спектры распределения пор по размерам для стёкол с очень мелкими порами. Метод основан на зависимости диэлектрической проницаемости пористых сред от концентрации включений в исходной матрице [39], каковыми в нашем случае является жидкая вода или её пары в порах. Изменяя концентрацию воды в порах методом молекулярной конденсации, можно по изменению электрической ёмкости образца оценить размеры пор.

Исследуемая матрица представляет собой трёхкомпонентную систему из силикатного пористого стекла, воздуха и воды, содержащихся в порах. При этом вклад пористого каркаса в диэлектрическую проницаемость матрицы не изменяется в процессе измерений, тогда как взаимное соотношение вкладов воздуха и воды зависит от задаваемых термодинамических условий. Помещая образец в герметичную камеру и изменяя влажность атмосферы в ней, можно изменять ёмкость образца, которая, в зависимости от

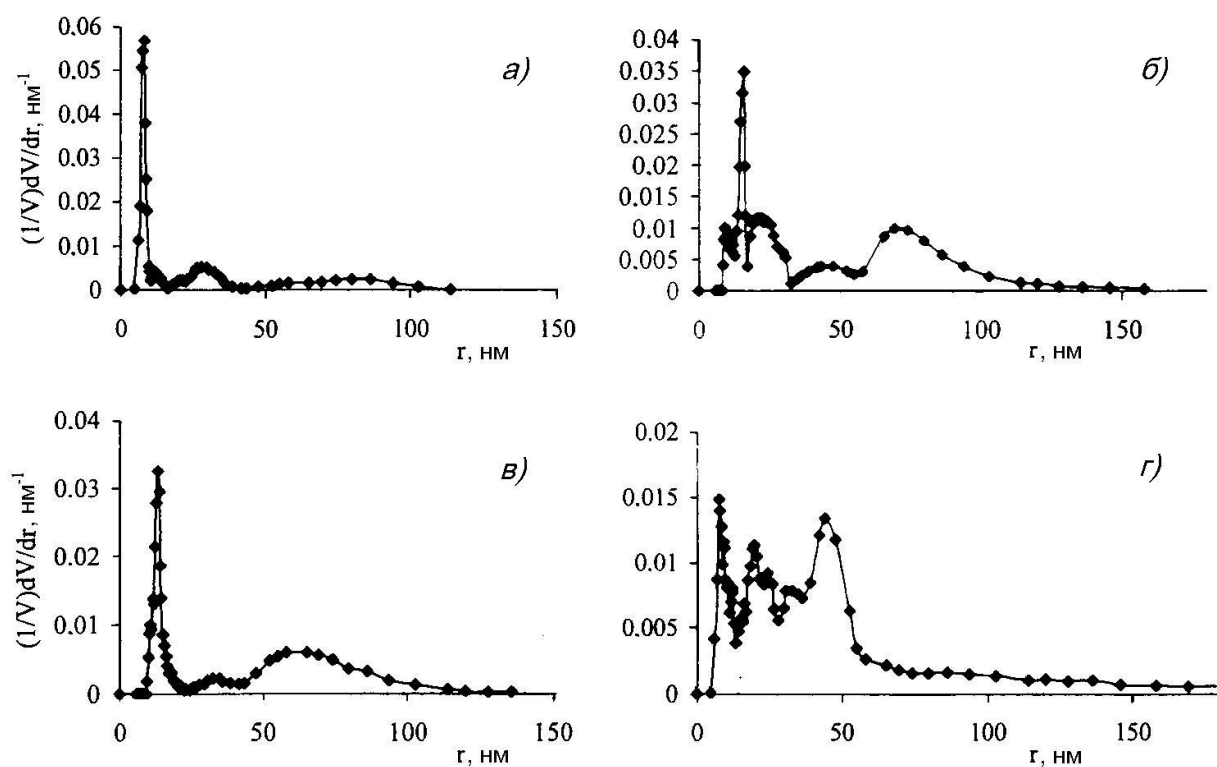
распределения пустот в матрице, будет при адсорбции-десорбции воды в порах изменяться по-разному. Таким образом, экспериментально определяя зависимость ёмкости образца от влажности окружающей среды, можно, используя несложный математический аппарат из работы Дубинина [38] или уравнения Долимора и Хилла [40], получить информацию о распределении пор в нём по размерам.

Процесс измерений должен быть изотермическим: отклонение температуры в камере в течение всего измерения не должно превышать  $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вначале влажность  $p$  атмосферы внутри камеры доводится до  $100\%$ , а затем при непрерывном и очень точном (до  $0,001\text{ нФ}$ ) измерении ёмкости  $C$  производится очень медленное (в течение 48 часов) высушивание камеры до  $5\div 6\%$  относительной влажности. На рис. 3.8 представлена характерная изотерма десорбции  $C = f(p)$  для модельного пористого вещества с двумя фракциями пор. Каждой из этих фракций соответствуют пологие участки изотермы (на рис. 3.8 это  $19\text{ нФ}$  и  $5.5\text{ нФ}$ ). Как подробно описано в [41-42], при десорбции каждому из этих участков соответствует освобождение от адсорбата пор конкретного диаметра, который можно определить с помощью специальной градуировочной кривой.



**Рис. 3.8. Характерная изотерма десорбции воды из модельного пористого вещества с двумя фракциями пор, полученная при условиях, описанных в тексте [41]**

Подобные изотермы были построены [29] для всех типов стёкол, электронно-микроскопические изображения которых приведены на *рис. 3.6*, и рассчитанные по ним распределения пор по размерам для каждого из них представлены на *рис. 3.9*. Из рисунка видно, что сравнительно мелкие, как и достаточно крупные поры характерны для всех видов стёкол. Сравнение спектров распределения пор по размерам для стёкол типа *A* и *C* показывает, что они очень похожи, но для более крупнопористого стекла *C* спектры сдвинуты, как целое, в сторону бóльших радиусов и доля более крупных (с радиусами свыше *50 нм*) пор увеличивается. Из этого следует, что поры в этих типах стёкол, независимо от превалирующего размера, одинаково сильно забиты силикагелем. После выщелачивания силикагеля спектры обеднённых стёкол *B* и *D* сильно отличаются от спектров стёкол типа *A* и *C*: в них появляется значительно больше мелких фракций и разброс по радиусам увеличивается. По-видимому, это связано с освобождением от силикагеля мелких пор различного размера, которые ранее были им забиты и воспринимались, как одинаковые. Особенно ярко это выражено для стёкол типа *D*, поскольку в более крупнопористом стекле типа *C* изначально содержалось больше силикагеля.



**Рис. 3.9. Спектры распределения пор по размерам для разных типов стёкол [29]: а) – стекло типа *A*; б) – стекло типа *B*; в) – стекло типа *C*; г) – стекло типа *D***

Главным недостатком разработанного метода является продолжительность измерений при их обязательной непрерывности [37, 41].

### ГЛАВА 3.3. КВАНТОВОРАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Поскольку для молекулярных кристаллов, каковыми являются красители, волновой вектор не является хорошим квантовым числом, по которому можно однозначно классифицировать электронные состояния системы, то нельзя говорить о таких традиционных для полупроводников проявлениях эффекта квантовых ограничений, как спрямление зон или расширение запрещённой зоны. Эти эффекты являются следствием принципа неопределённости Гейзенберга и теоремы Блоха, а, как указывалось выше, постулаты зонной теории неприменимы к молекулярным кристаллам, и само понятие зонной структуры становится неопределённым.

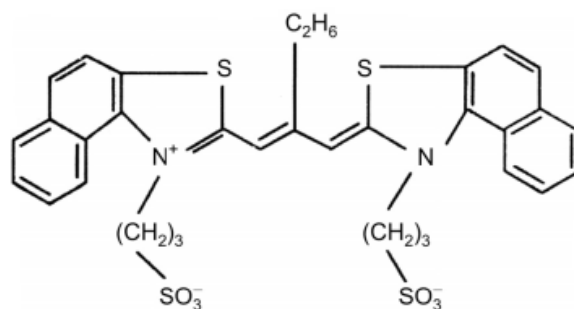
Разумеется, методом эмпирической сильной связи [43] можно рассчитать энергетические уровни отдельной молекулы красителя. Процесс такого расчёта был бы достаточно громоздким, поскольку для высокомолекулярных соединений, каковыми являются красители, нельзя ограничиться взаимодействием между ближайшими соседями, а, из-за сложного расположения связей, трёхцентровые интегралы взаимодействия между атомами нельзя было бы разложить на двухцентровые взаимодействия  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Кроме того, ван-дер-ваальсово взаимодействие между молекулами пришлось бы учитывать отдельно. Особым образом пришлось бы учитывать взаимодействие молекул красителя со стенками матрицы и с силикагелем. В результате всё равно не получилось бы зон, а получились бы полосатые спектры, подобные изображённому на рис. 3.3, но с конкретными значениями соответствующих энергетических зазоров. Описанные расчёты не принесли бы никакой новой информации, поскольку указанные энергетические зазоры всё равно получаются за счёт подгонки эмпирических параметров сильной связи [44] под энергетические положения пиков оптического поглощения или люминесценции соответствующих красителей. Они стали бы оправданными, если бы на их основе можно было предсказывать неизвестные свойства ансамбля наночастиц красителя

в пористой матрице. Пока подобных работ нам неизвестно, и описанные расчёты могли бы стать предметом отдельного большого исследования, которое выходит за рамки настоящей работы и, возможно, будет предпринято в дальнейшем.

Принимая во внимание вышесказанное, в настоящем исследовании не делается акцент на квантовомеханических расчётах, и квантоворазмерные эффекты изучаются эмпирически по их экспериментальным проявлениям. Таких проявлений можно отметить два. Во-первых, внутри пор пористой матрицы не могут сформироваться наночастицы, превышающие их размер. А поскольку молекулы красителя представляют собой достаточно крупные образования, достигающие размеров  $2\text{ нм}$  и более, тогда как самые мелкие поры в силикатном пористом стекле, как видно из рис. 3.9, имеют порядок размеров  $5\text{ нм}$ , то ясно, что внутри матрицы будут размещаться отдельные молекулы или очень небольшое количество молекул красителя и агрегирование будет весьма маловероятным. Во-вторых, поверхности даже тех наночастиц, которые сформируются внутри крупных фракций пор, окажутся со всех сторон загрязнены силикагелем, который содержится в порах, в особенности в стёклах типов *A* и *C*. Эти частицы остаточного кремнезёма будут играть роль «панировочных сухарей» в кулинарии, что тоже будет препятствовать образованию агрегаций. В результате действия указанных факторов люминесцентные свойства системы могут существенно изменяться. Может возникнуть люминесценция, там, где её раньше не было, либо ранее слабое свечение может усилиться. Кроме того, в результате взаимодействия наночастиц красителя со стенками матрицы и частицами силикагеля возможны сдвиги пиков люминесценции в ту или иную область спектра, а также, изменение формы самих спектров. К тому же, за счёт блокировки центров свечения люминесценция может и вовсе исчезнуть.

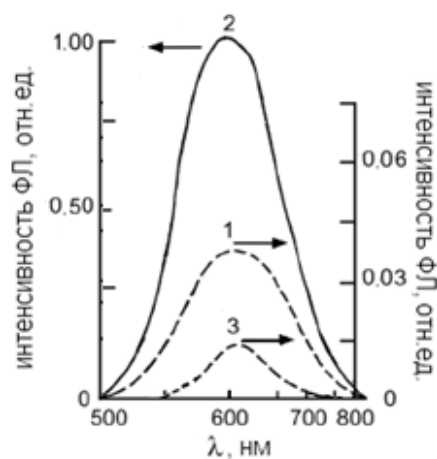
Для экспериментальной проверки проявления квантоворазмерных эффектов при фотолюминесценции красителей в работе [45] было проведено исследование взаимодействия их молекул и агрегаций в пористых стёклах разного типа. В качестве объекта исследования был выбран краситель, структура молекулы которого изображена на рис. 3.10. Это пиридиновая соль дибензоэтилтиокарбоцианин-эбетана, максимум спектра люминесценции которой в растворе смеси изопропилового и поливинилового спиртов с процентным соотношением 3:100 и

концентрацией  $5 \times 10^{-4}$  гМоль/л при 77 °К находится при 600 нм. Был выбран именно этот краситель, поскольку при повышении концентрации раствора он образует преимущественно нелюминесцирующие J-агрегации [46]. В связи с этим на его примере можно проследить изменения люминесцентных свойств ансамбля наночастиц красителя вследствие квантово-размерного эффекта при насыщении указанным красителем силикатных пористых стёкол всех четырёх типов.



**Рис. 3.10. Структура молекулы типичного J-агрегирующего красителя**

Интенсивность фотолюминесценции ансамбля наночастиц, образовавшегося в результате насыщения красителем пористых матриц, для разных типов стёкол изменялась по-разному. Если в пористых стёклах типов *A* и *C* она возросла более чем на порядок, то в пористом стекле типа *B* ослабла почти втрое, а в стекле типа *D* люминесценция практически исчезла (рис. 3.11). Таким образом, использование пористого стекла типа *A* или *C* в качестве матрицы, формирующей наночастицы, привело к образованию фотолюминесцентных димеров J-агрегирующих красителей, что в обычных условиях затруднено. В наиболее мелких порах наночастицы красителей могли образоваться в виде отдельных молекул. Фактически можно говорить о проявлении квантоворазмерного эффекта в виде образования H-агрегаций в J-агрегирующем красителе. При этом, поскольку стёкла типов *A* и *C* различаются преимущественным размером пор и, как видно из рис. 3.11, спектры люминесценции ансамбля образовавшихся в них наночастиц совпадают, можно сделать вывод, что в данном случае преимущественный размер пор в матрице не играет существенной

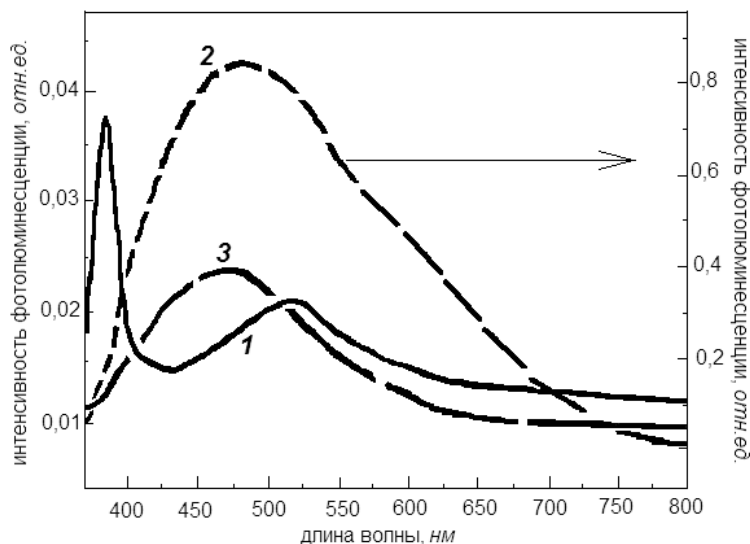


**Рис. 3.11. Спектры люминесценции пиридиновой соли дибензоэтил-тиокарбонцианинэбетана: 1 – в растворе; 2 – в стекле типа *A* или *C*; 3 – в стекле типа *B***

роли, если внутри пор содержится достаточное количество остаточного силикагеля. Для стёкол, обеднённых силикагелем, преимущественный размер пор оказывается более существенным. Видно, что для матрицы типа *B*, в которой имеется только небольшое количество вторичного силикагеля, но достаточно мелких пор (рис. 3.9, б), люминесценция ослабевает, но сохраняется, что, по-видимому, связано с частичным *J*-агрегированием красителя в крупных фракциях пор. В случае матрицы типа *D*, содержащей преимущественно крупные поры (рис. 3.9, г) и небольшое количество силикагеля, происходит полное *J*-агрегирование красителя и фотолюминесценция практически исчезает.

Этот вывод подтвердился и при исследовании [47] совсем непохожих на красители наноразмерных трубок  $\text{TiO}_2$ , свойства и структура которых обсуждаются в следующем разделе настоящей книги. На рис. 3.12 представлены спектры фотолюминесценции наноразмерных трубок  $\text{TiO}_2$  на воздухе *1*, и изменение спектров фотолюминесценции этих же трубок после внедрения их из полимерного геля в поры пористых силикатных стёкол типа *A* (кривая *2*) и типа *B* (кривая *3*).

Как указано в предыдущей главе, эти стёкла изготавливаются в едином технологическом процессе из одинакового сырья и различаются лишь практическим отсутствием остаточного силикагеля в стекле типа *B*, в результате процедуры выщелачивания.

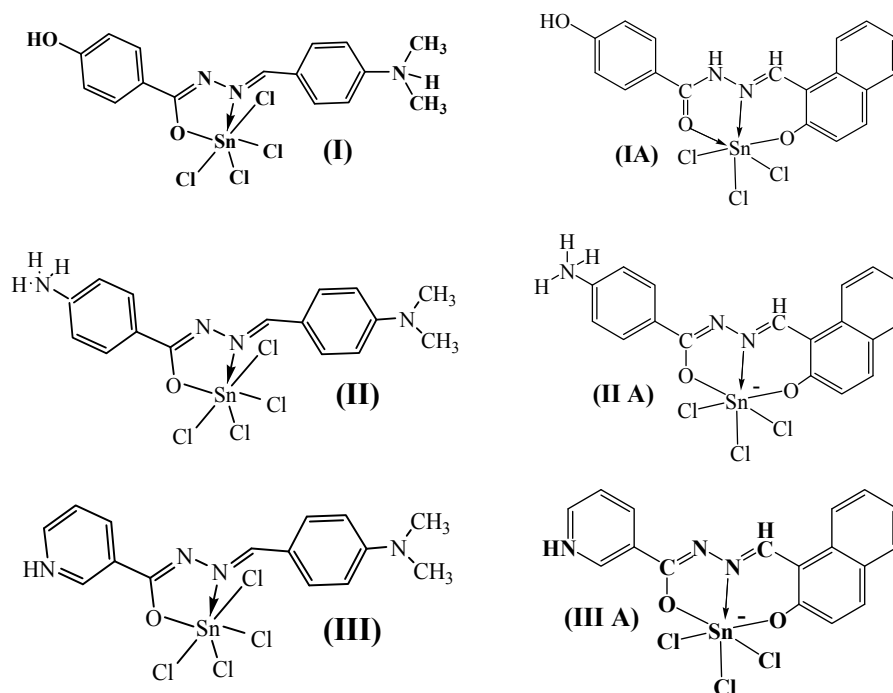


**Рис. 3.12. Спектры фотолюминесценции наноразмерных трубок  $TiO_2$  [47]: 1 – на воздухе, 2 – внутри пор стекла типа *A*, 3 – внутри пор стекла типа *B***

Как видно из рис. 3.9, эта процедура, кроме удаления остаточного силикагеля из пор, приводит к некоторому перераспределению пор по размерам, в особенности, в области малых радиусов. Тем не менее, в обоих типах стёкол имеется достаточное количество пор большого размера для размещения в них значительного числа нанотрубок. Из рис. 3.12 видно, что интенсивность фотолюминесценции нанотрубок на воздухе и внутри пор стекла типа *B* практически не изменяется, в то время как внутри пор стекла типа *A* она возрастает почти на 2 порядка. Такой результат может быть связан с присутствием остаточного силикагеля внутри пор стекла типа *A*. Частицы силикагеля покрывают поверхность наноразмерных трубок и препятствуют контакту между ними. А поскольку, как показано в работе [48], центры свечения нанотрубок находятся на их поверхности, то в люминесценции участвуют поверхности всех трубок. На воздухе трубки, соприкасаясь, пассивируют поверхности друг друга и образуют подобие мицелл. При этом в люминесценции участвуют только центры люминесценции на поверхности «внешних» трубок. Внутри крупных пор стекла типа *B* трубки ведут себя, как на воздухе, и тоже агрегируют, а незначительное усиление люминесценции в этом случае связано с трубками, проникшими в самые мелкие поры. В них они попадают поодиночке и им не с чем агрегировать.

Вышеприведенные результаты свидетельствуют об очень существенной роли остаточного силикагеля в порах матрицы при образовании ансамбля наночастиц. Исходя из этого, стекла типа **B** и **D** были исключены из рассмотрения и в дальнейших исследованиях в качестве матрицы использовались только стекла типа **A**, предпочтительность которых по сравнению со стеклами типа **C** определяется их мелкопористостью (рис. 3.6).

Чтобы проследить влияние деталей строения молекулы на оптические свойства красителей, целесообразно изучить спектры фотолюминесценции группы красителей с похожей структурой. Как уже указывалось в **Главе 1**, такую группу представляют собой красители на основе комплексов четырёхвалентного олова. Структура молекул этой группы веществ приведена на рис. 3.4. При этом координационные узлы могут быть двух типов: тетрадиметиламинобензальдегид  $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$  и ди-гидроксиафтаальдегид  $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$ . Эти координационные узлы различаются проявляемой дентантностью лиганда, который в случае  $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$  имеет цвиттер-ионное строение с отрицательным зарядом, делокализованным по фрагменту  $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ , а в случае  $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$  отрицательный заряд сконцентрирован на участке  $\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$  (см. структурные формулы, изображённые на рис. 3.13) [49]. Гидразидные фрагменты молекул красителей также были двух типов: бензоильного и никотиноильного (см. рис. 3.4 и пояснения к нему в тексте **Главы 1**). Бензоильные гидразидные фрагменты содержали заместители двух типов: гидроксильную группу  $\text{OH}$  или аминную группу  $\text{NH}_3$ . Элемент  $\text{NH}^+$  никотиноильного гидразидного фрагмента, равно как и оба вида заместителей в бензоильном гидразидном фрагменте могли находиться в положениях «2», «3», «4», «5» и «6» (рис. 3.4) относительно бензоильного кольца, образуя 5 различных таутомерных форм. Отметим, что  $\text{NH}^+$  обозначает не ион с неопределённой валентностью азота, а условно показывает, что, за счёт замещения 4-валентного углерода на 3-валентный азот, в замещённом участке бензоильного кольца возникает избыточный положительный заряд, который компенсируется отсутствием водорода внутри координационного узла; т.е. молекула красителя с никотиноильным заместителем является диполем. Таким образом, исследовались 30 различных красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова.



**Рис. 3.13. Структурные формулы исследовавшихся красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова:**

**(I)** с бензоилгидразонным гидразидным фрагментом и гидроксильным заместителем;

**(II)** с бензоилгидразонным гидразидным фрагментом и аминовым заместителем;

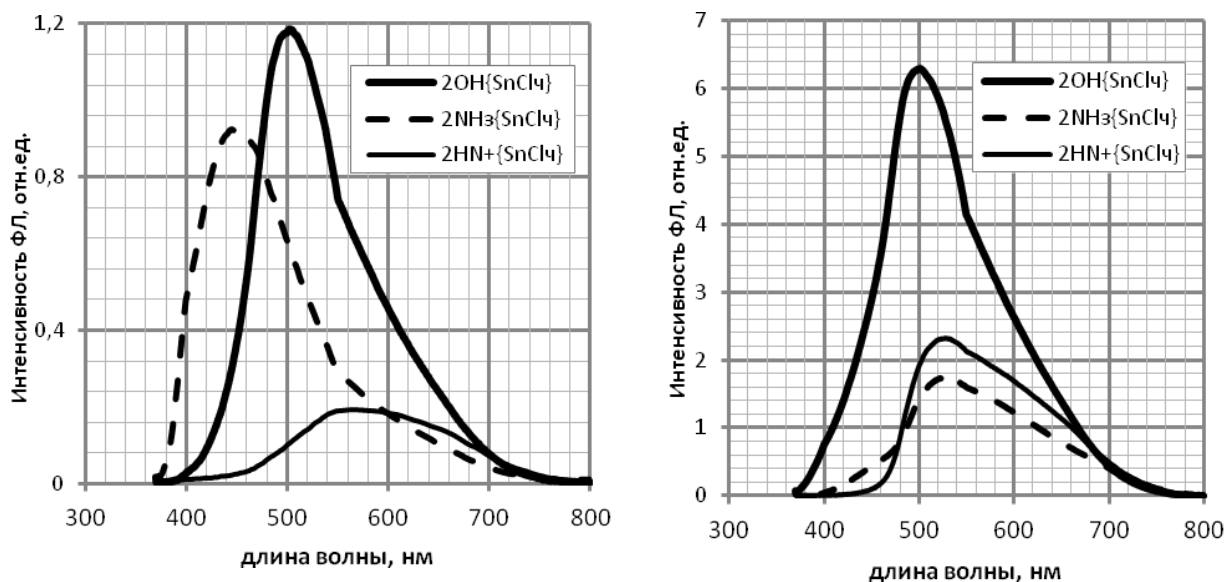
**(III)** с никотиноилгидразонным гидразидным фрагментом.

Красители с координационными узлами типа  $\{SnCl_3O_2N\}$  помечены индексом *A*, а с координационными узлами типа  $\{SnCl_4ON\}$  не имеют индекса

На рис. 3.13 изображены структурные формулы 6-ти из них с положением заместителей в бензоилгидразонном гидразидном фрагменте «4» и с положением элемента  $NH^+$  никотиноилгидразонного гидразидного фрагмента «5». Для исследования квантоворазмерного эффекта спектры фотолюминесценции растворов этих комплексов в диметилформамиде (DMFA) с концентрацией  $1 \times 10^{-3}$  г-моль/л сравнивались со спектрами матриц пористого силикатного стекла типа *A*, пропитанных этими же растворами. При этом, для обеспечения сравнимости результатов по интенсивности, установка при каждом измерении калибровалась по интенсивности люминесценции люминофора минерального происхождения типа ЛДП-2мА, отличающегося постоянством свечения и полным

отсутствием деградации. Ширина щели монохроматора равно как и пределы усиления сигнала поддерживались постоянными, и, таким образом, можно утверждать, что полученные спектры сопоставимы в относительных единицах, если за единичную интенсивность люминесценции принять люминесценцию люминофора. Выяснено [49], что спектры фотолюминесценции для всех красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова имеют один максимум и различаются лишь интенсивностью свечения и положением этого максимума. В квантовой химии спектры, сохраняющие положение максимума при изменении структуры или концентрации светящегося вещества, называют **гиперхромными**, сдвиг максимума в сторону низких энергий называется **батохромным**, а в сторону высоких энергий – **гипсохромным** [50]. На рис. 3.14 приводятся спектры фотолюминесценции для трёх красителей на основе комплексов, молекулярные структуры которых максимально схожи между собой. У всех у них одинаковый координационный узел  $\{SnCl_4ON\}$  и одинаковая таутомерная форма «2» и различаются они только заместителем. Спектры, обозначенные толстой или прерывистой линией, записаны для красителей с заместителями бензоильного типа OH или  $NH_3$ , соответственно, а спектр, обозначенный тонкой линией, относится к красителю с заместителем никотиноильного типа  $NH^+$ . Левая часть рис. 3.14 соответствует растворам указанных красителей в DMFA, а правая – ансамблю их наночастиц в пористой матрице. Из рисунка видно, что за счёт квантово-размерного эффекта одинаковые красители в пористой матрице люминесцируют существенно интенсивнее, чем в растворе. Наиболее интенсивное свечение в обоих случаях имеет место при наличии в гидразидном фрагменте красителя гидроксильного заместителя, но при этом спектры оказываются гиперхромными. Интенсивность свечения красителей с азотосодержащими заместителями несколько меньше, но при этом при переходе от раствора к наночастицам наблюдается батохромный сдвиг спектра для бензоильного заместителя и гипсохромный сдвиг спектра для никотиноильного заместителя. Такой эффект, по-видимому, связан с характерными для соединений, содержащих азот, окислительно-восстановительными процессами [51].

Принимая во внимание, что, как видно из сравнения спектров на рис. 3.14, они во всех случаях имеют сходную форму, при дальнейшем



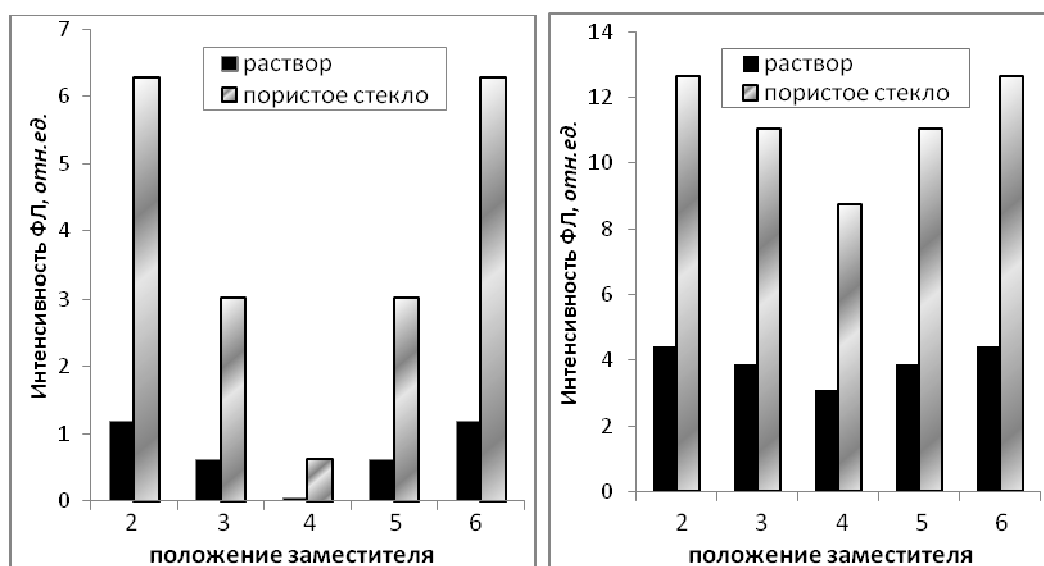
**Рис. 3.14. Спектры фотолюминесценции некоторых красителей с похожей структурой молекулы в растворе DMFA (слева) и в виде ансамбля наночастиц в пористом стекле (справа)**

анализе зависимости фотолюминесценции красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова от структуры комплекса сравнивались не сами спектры, а гистограммы, соответствующие интенсивности и положению максимума спектра. Следует напомнить, что наличие нитиноильного заместителя в гидразидном фрагменте соответствует замещению углерода в бензольном кольце на азот, а при бензоильном замещении атом водорода в бензольном кольце заменяется некоторой группой атомов. В обоих случаях для сохранения электронейтральности отдельной молекулы происходит некоторая перестройка атомов координационного узла (см. рис. 3.13). Поскольку для изомерных красителей, различающихся таутомерной формой, координационный узел не изменяется, гистограммы спектров люминесценции указанных красителей строились в зависимости от их таутомерной формы. При исследовании таких гистограмм удаётся лучше проследить зависимость спектров фотолюминесценции красителей от структуры молекулы, поскольку в этом случае изменяется только один параметр её строения.

На рис. 3.15 приведены гистограммы зависимостей интенсивности фотолюминесценции красителей с гидроксильным (**ОН**) заместителем бензоильного типа от его положения в таутомерной форме. В левой части рисунка результаты приведены для красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$ , а в правой – для

красителя с координационным узлом  $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$ . Видно, что интенсивность свечения ансамбля наночастиц красителя во всех случаях больше, чем в его растворе. Краситель с координационным узлом  $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$  светится интенсивнее, как в растворе, так и в пористой матрице, но при переходе от раствора к ансамблю наночастиц интенсивность свечения для красителя с координационным узлом  $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$  усиливается почти вшестеро, тогда как для красителя с координационным узлом  $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$  лишь примерно втрое.

Проследить за изменением положения максимума интенсивности свечения красителей с гидроксильным ( $\text{OH}$ ) заместителем бензоильного типа от его положения в таутомерной форме можно из гистограмм, приведенных на рис. 3.16. Здесь тоже результаты для

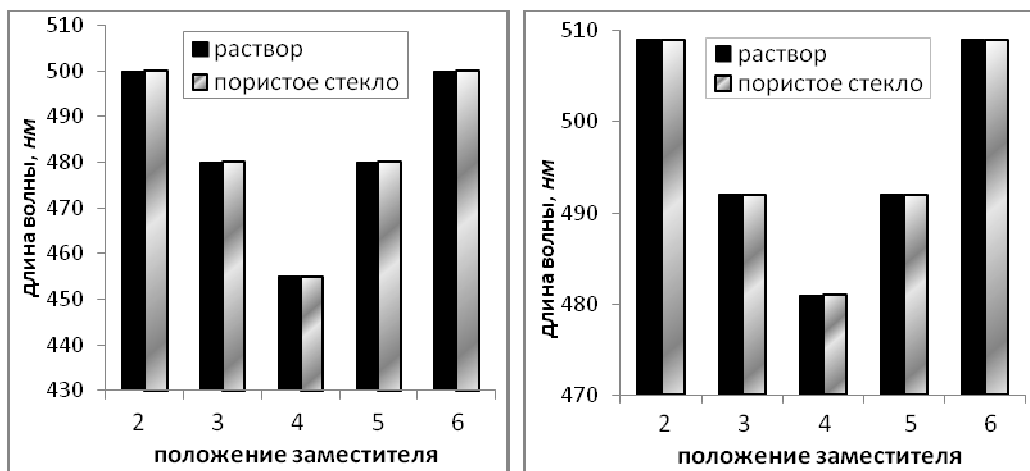


**Рис. 3.15.** Зависимость интенсивности фотолюминесценции красителя с координационным узлом  $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$  (слева) и  $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$  (справа) от положения заместителя бензоильного типа  $\text{OH}$  в таутомерной форме

красителя с координационным узлом  $\{\text{SnCl}_4\text{ON}\}$  приведены в левой части рисунка, а для красителя с координационным узлом  $\{\text{SnCl}_3\text{O}_2\text{N}\}$  – в его правой части.

Из рисунка видно, что, для красителей с гидроксильным ( $\text{OH}$ ) заместителем бензоильного типа, все спектры фотолюминесценции при переходе от раствора к ансамблю наночастиц являются гиперхромными независимо от таутомерной формы и координационного узла. Отметим также, что длина волны излучения

для каждой таутомерной формы изменяется при изменении координационного узла незначительно. Во всех случаях энергия излучения данной таутомерной формы красителей на основе

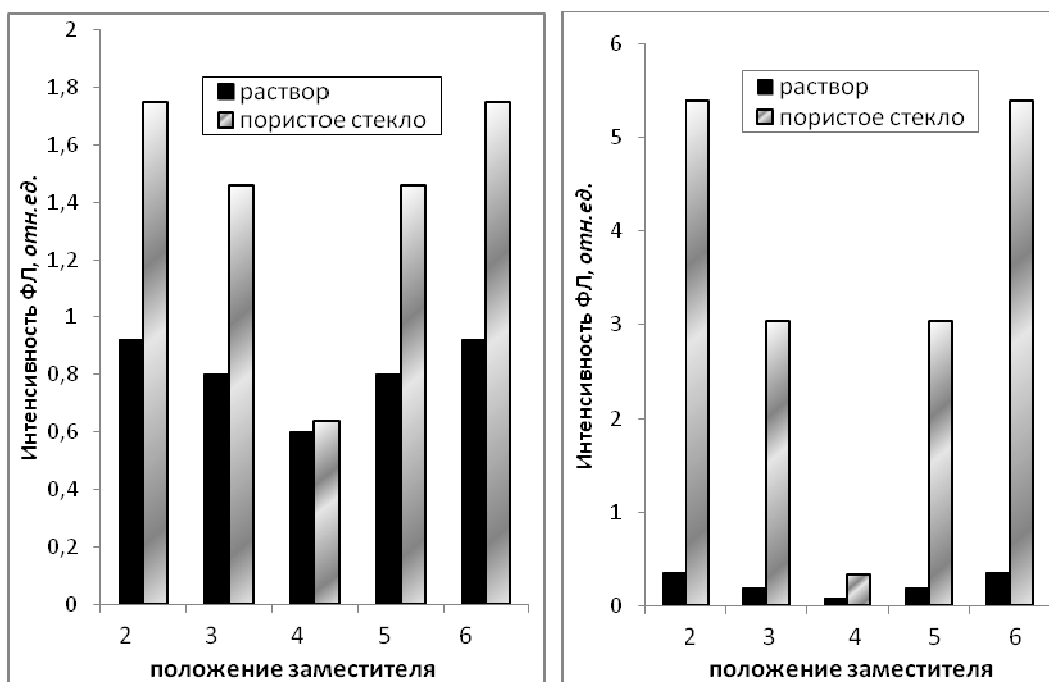


**Рис. 3.16. Зависимость положения максимума фотолюминесценции красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$  (слева) и  $\{SnCl_3O_2N\}$  (справа) от положения заместителя бензоильного типа  $OH$  в таутомерной форме**

ди-гидроксинафтаальдегида  $\{SnCl_3O_2N\}$  несколько меньше, чем на основе тетра-диметиламинобензальдегида  $\{SnCl_4ON\}$ . Кроме того, из гистограмм можно заключить, что максимальную энергию имеет излучение красителей с таутомерной формой «4», в которой заместитель наиболее удален от координационного узла.

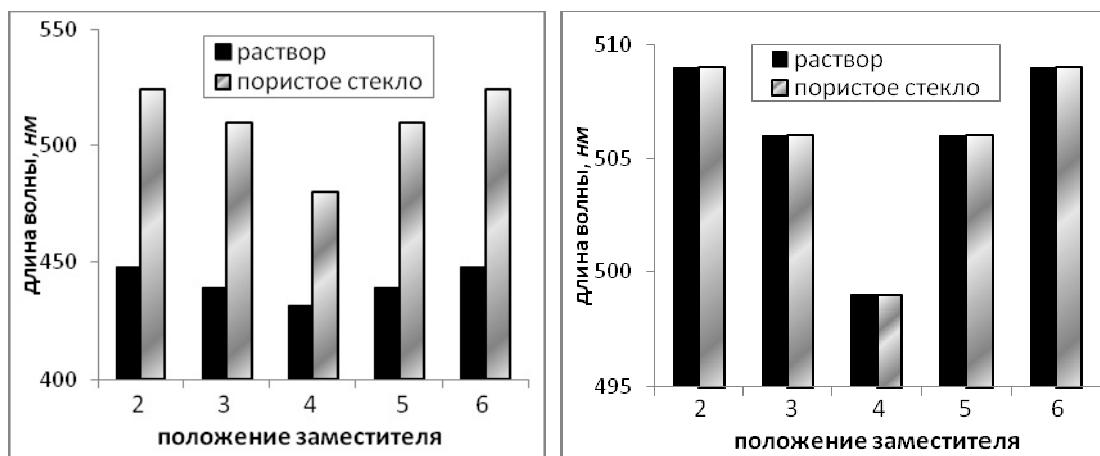
Гистограммы зависимостей интенсивности фотолюминесценции красителей с аминовым ( $NH_3$ ) заместителем бензоильного типа от его положения в таутомерной форме приводятся на рис. 3.17. Здесь, как и ранее, в левой части рисунка результаты приведены для красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$ , а в правой – для красителя с координационным узлом  $\{SnCl_3O_2N\}$ . Для аминового заместителя прослеживается та же закономерность, что и для гидроксильного: интенсивность свечения ансамбля наночастиц красителя в пористом стекле больше, чем в его растворе, независимо от таутомерной формы. Свечение красителя с координационным узлом  $\{SnCl_3O_2N\}$  в растворе примерно в 2.5 раза слабее, чем с такой же таутомерной формой, но с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$ . При переходе от раствора к ансамблю наночастиц интенсивность свечения для красителя с координационным узлом  $\{SnCl_3O_2N\}$  усиливается почти на порядок, тогда как для красителя с координационным узлом

$\{SnCl_4ON\}$  меньше, чем вдвое (а для таутомерной формы «4» практически не изменяется).



**Рис. 3.17. Зависимость интенсивности фотолюминесценции красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$  (слева) и  $\{SnCl_3O_2N\}$  (справа) от положения заместителя бензоильного типа  $NH_3$  в таутомерной форме**

Исследование изменения положения максимума интенсивности свечения красителей с аминовым ( $NH_3$ ) заместителем бензоильного типа от его положения в таутомерной форме на основе гистограмм, приведенных на рис. 3.18 (слева – результаты для красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$ , а справа – с координационным узлом  $\{SnCl_3O_2N\}$ ), показывает, что для красителей с аминовым ( $NH_3$ ) заместителем бензоильного типа при переходе от раствора к ансамблю наночастиц в случае координационного узла  $\{SnCl_4ON\}$  для всех таутомерных форм происходит батохромный сдвиг спектров фотолюминесценции, в то время как в случае координационного узла  $\{SnCl_3O_2N\}$  они остаются гиперхромными. При этом длина волны излучения при изменении таутомерной формы для случая координационного узла  $\{SnCl_3O_2N\}$  изменяется незначительно (в пределах 10 нм). Такой же эффект имеет место и для красителей с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$  в растворе. Однако при переходе к ансамблю наночастиц в этом случае длина волны излучения при

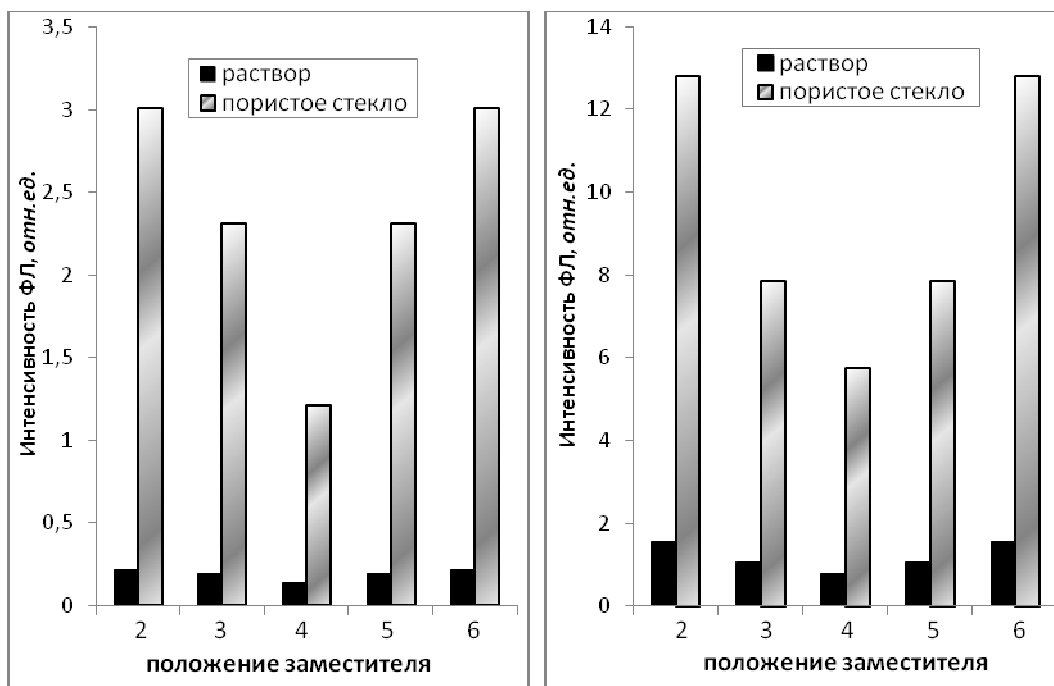


**Рис. 3.18. Зависимость положения максимума фотолюминесценции красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$  (слева) и  $\{SnCl_3O_2N\}$  (справа) от положения заместителя бензоильного типа  $NH_3$  в таутомерной форме**

изменении таутомерной формы изменяется существеннее (до 50 нм). Для этого заместителя максимальную энергию также имеет излучение красителей с таутомерной формой «4», в которой заместитель наиболее удален от координационного узла.

Несколько по-иному ведут себя красители с аминовым ( $HN^+$ ) заместителем никотиноильного типа. Как видно из рис. 3.19 (слева – результаты для красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$ , а справа – с координационным узлом  $\{SnCl_3O_2N\}$ ), гистограммы зависимостей интенсивности фотолюминесценции красителей с таким заместителем от его положения в таутомерной форме для обоих узлов очень похожи. В обоих случаях интенсивность свечения в растворе для разных таутомерных форм изменяется слабо, а при переходе от раствора к ансамблю наночастиц интенсивность излучения увеличивается почти на порядок (для таутомерной формы «4» несколько меньше). Разница лишь в том, что красители на основе ди-гидроксиафтаальдегида  $\{SnCl_3O_2N\}$  светятся почти вчетверо интенсивнее, чем на основе тетра-диметиламинобензальдегида  $\{SnCl_4ON\}$ .

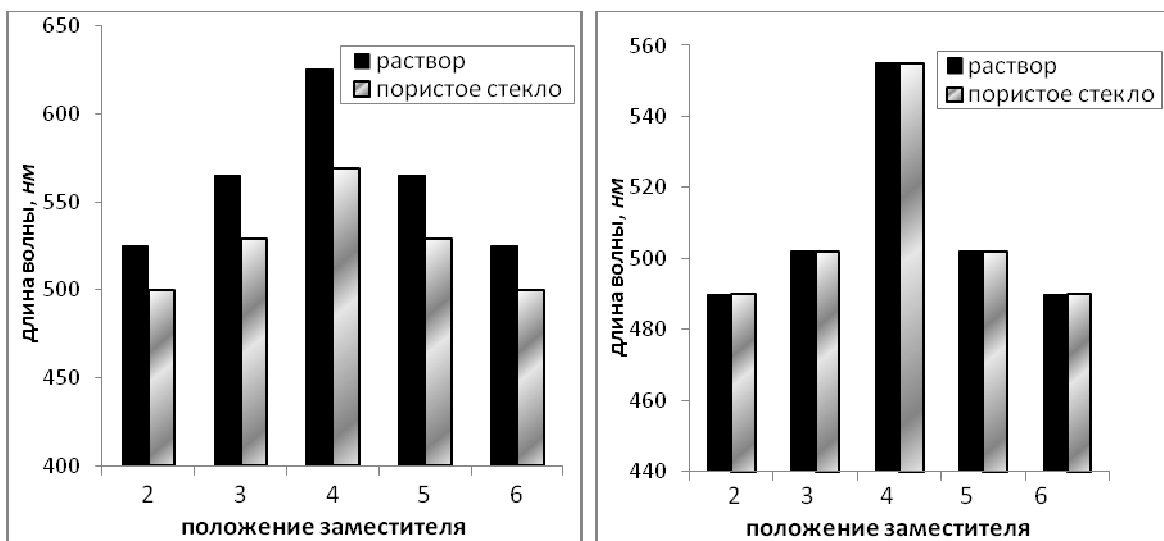
Весьма существенное отличие в зависимостях спектров фотолюминесценции красителей с аминовым ( $HN^+$ ) заместителем никотиноильного типа от его положения в таутомерной форме по сравнению с аналогичными спектрами красителей с бензоильным заместителем прослеживается из гистограмм изменения положения максимума интенсивности свечения красителей с таким заместителем



**Рис. 3.19.** Зависимость интенсивности фотолюминесценции красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$  (слева) и  $\{SnCl_3O_2N\}$  (справа) от положения заместителя никотиноильного типа  $HN^+$  в таутомерной форме

в разных таутомерных формах. Эти гистограммы изображены на рис. 3.20, где слева, как обычно – результаты для красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$ , а справа – с координационным узлом  $\{SnCl_3O_2N\}$ . В отличие от красителей с заместителями бензоильного типа, для красителей с никотиноильным заместителем при удалении заместителя от координационного узла (независимо от его типа) энергия излучения уменьшается, и, таким образом, для таутомерной формы «4» она оказывается наименьшей. Кроме того, при переходе от раствора к ансамблю наночастиц для красителей на основе тетра-диметиламинобензальдегида  $\{SnCl_4ON\}$  для всех таутомерных форм имеет место гипсохромный сдвиг спектров фотолюминесценции, в то время как для красителей на основе ди-гидроксиафтаальдегида  $\{SnCl_3O_2N\}$  спектры остаются гиперхромными независимо от таутомерной формы.

Анализ гистограмм, приведенных на рис. 3.15-3.20, позволяет сделать ряд обобщений.



*Рис. 3.20. Зависимость положения максимума фотолюминесценции красителя с координационным узлом  $\{SnCl_4ON\}$  (слева) и  $\{SnCl_3O_2N\}$  (справа) от положения заместителя никотиношльного типа  $HN^+$  в таутомерной форме*

Во-первых, за счёт квантово-размерного эффекта, возникающего в результате взаимодействия наночастиц красителя со стенками матрицы и частицами силикагеля, интенсивность фотолюминесценции ансамбля наночастиц красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова, созданного в пористом силикатном стекле, независимо от типа их координационного узла и таутомерной формы всегда превышает интенсивность свечения соответствующего раствора. Природа возникновения свечения ансамбля наночастиц в порах пористого стекла такая же, как и в растворе (см. **Главу 1**). Интенсивность фотолюминесценции при этом возрастает благодаря ничтожной вероятности возникновения агрегаций.

Во-вторых, для таутомерных форм всех красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова как в растворе, так и в случае ансамбля наночастиц, имеет место инвариантность спектров фотолюминесценции относительно направления отсчёта позиций атомов в гидразидном фрагменте по, либо против часовой стрелки. Другими словами, таутомерные формы с заместителями в положениях «2» и «6» либо «3» и «5» оказываются эквивалентными. Этот вывод на первый взгляд кажется тривиальным, поскольку в бензольном кольце все связи эквивалентны. Тем не менее, за счёт возможных внутримолекулярных водородных связей указанные таутомерные формы не обязаны быть эквивалентными. Полученные

результаты показывают, что внутримолекулярные водородные связи не образуются в изучавшихся комплексах ни для каких координационных узлов, таутомерных форм и заместителей.

В-третьих, интенсивность свечения увеличивается при приближении заместителя в гидразидном фрагменте к координационному узлу для всех таутомерных форм как в растворе красителя, так и в ансамбле его наночастиц. Этот эффект можно считать прямым следствием инвариантности таутомерных форм относительно направления отсчёта позиций атомов в гидразидном фрагменте. Действительно, в результате отсутствия внутримолекулярных водородных связей таутомерные формы с заместителями в положении «2» и «6» оказываются эквивалентными, что ведёт к возникновению в молекуле красителя дополнительной вращательной симметрии. Это приводит к появлению в системе дополнительных электронно-вращательных уровней, пригодных для излучательного перехода.

Для объяснения зависимости энергии излучения красителя от положения заместителя в таутомерной форме следует предположить наличие в системе двух конкурирующих механизмов. Один связан с взаимодействием заместителя с координационным узлом, а другой обусловлен степенью свободы заместителя относительно бензольного кольца гидразидного фрагмента. Вспомним, что при замещении никотиноильного типа заместитель встраивается в бензольное кольцо гидразидного фрагмента, замещая в нём углерод. При этом никаких дополнительных степеней свободы у заместителя не возникает. За счёт взаимодействия заместителя с координационным узлом излучается некоторая энергия, которая тем больше, чем ближе к координационному узлу находится заместитель. В связи с этим на гистограмме, изображённой на рис. 3.20, таутомерным формам с ближайшим к координационному узлу заместителем «2» (или «6») соответствует максимальная энергия излучения, а таутомерной форме с наиболее удалённым от координационного узла заместителем «4» соответствует минимальная энергия, как видно из положения максимума спектров фотолюминесценции.

В случае бензоильного замещения маленький атом водорода в бензольном кольце гидразидного фрагмента замещается громоздкой группой атомов, которая может колебаться относительно бензольного кольца. Чем дальше от координационного узла располагается заместитель бензоильного типа, тем меньше он с ним

взаимодействует, и тем больше электронно-колебательных состояний, пригодных для излучательного перехода возникает в системе, что, как видно из гистограмм, изображённых на рис. 3.16 и рис. 3.18, с лихвой компенсирует потери, связанные с удалением заместителя от координационного узла. Таким образом, при бензоильном замещении максимальная энергия излучения соответствует таутомерной форме с максимально удалённым от координационного узла заместителем «4».

В заключение отметим, что исследование спектров фотолюминесценции разных таутомерных форм ансамблей наночастиц красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова и сравнение их со спектрами свечения соответствующих растворов позволило зафиксировать косвенное проявление квантово-размерного эффекта в виде повышения интенсивности фотолюминесценции и сдвига её пиков. Наличие указанного сдвига, кроме того, зависит от природы координационного узла.

#### **ГЛАВА 3.4. ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОЧАСТИЦ КРАСИТЕЛЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ НАСЫЩАЮЩЕГО МАТРИЦУ РАСТВОРА**

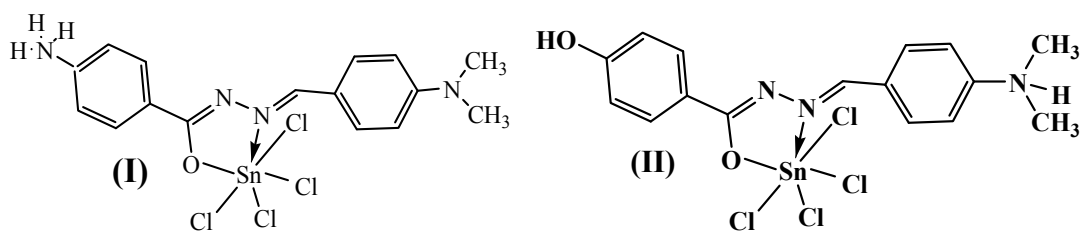
Для формирования ансамбля наночастиц красителя следует пропитать соответствующим раствором в диметилформамиде (DMFA) пористое силикатное стекло подходящего типа, которое, благодаря своей колончатой (губкообразной) структуре и отсутствию люминесценции в той же области спектра, что и краситель, будет играть роль своеобразной «пробирки» нанометровых размеров. Для того чтобы формирующиеся частицы действительно были нанометровыми, стекло должно быть достаточно мелкопористым. Кроме того, поскольку речь идёт о насыщении пористого стекла раствором, лучше, если внутри пор будет содержаться достаточное количество силикагеля, что улучшит абсорбционные свойства стекла. Как следует из **Главы 2** настоящего раздела, указанные свойства присущи силикатному пористому стеклу типа *A*.

Обычно процесс насыщения длится 10-12 часов и окончание его можно зафиксировать по визуальным изменениям в системе: изначально матовое пористое стекло становится прозрачным. После

окончания пропитки образец подвергается низкотемпературному отжигу, что необходимо для обеспечения достаточно равномерного пространственного распределения наночастиц в стекле. При этом, кроме улучшения абсорбционных свойств матрицы на этапе пропитки, силикагель выполняет ещё одну важную функцию, а именно, обволакивая возникшие наночастицы красителя со всех сторон, он препятствует их агрегированию в крупных порах, что, как известно [6, 19-20], привело бы к обесцвечиванию красителя.

Количество возникающих в порах наночастиц должно зависеть от концентрации пропитывающего стекло раствора [52]. Поскольку даже в мелкопористом стекле всегда имеется какое-то количество очень крупных пор (см. рис. 3.9), то при низкой концентрации пропитывающего раствора на их стенках образуется много мелких частичек красителя (типа росы), слиянию которых будут препятствовать окружающие их частицы силикагеля. При достаточно высокой (близкой к предельной) концентрации пропитывающего раствора мелких частичек в крупных порах окажется так много, что они будут сливаться в агрегации уже на этапе своего образования [45-46] и частицы силикагеля не смогут помешать этому процессу, а будут обволакивать уже возникшие агрегации.

Прежде чем изучать фотолюминесценцию ансамбля наночастиц красителя в матрице, необходимо исследовать зависимость спектров люминесценции этого красителя от его концентрации в растворе [53]. Для исследования было выбрано два красителя на основе комплексов четырёхвалентного олова: 4-амин-бензоилгидразон тетрадиметиламинобензальдегида (в дальнейшем, краситель (I)) и 4-гидроксил-бензоилгидразон тетрадиметиламинобензальдегида (в



**Рис. 3.21. Структурные формулы красителей, для которых исследовалась зависимость люминесценции от концентрации насыщающего матрицу раствора: краситель (I) – 4-амин-бензоилгидразон тетрадиметиламинобензальдегида, краситель (II) – 4-гидроксил-бензоилгидразон тетрадиметиламинобензальдегида**

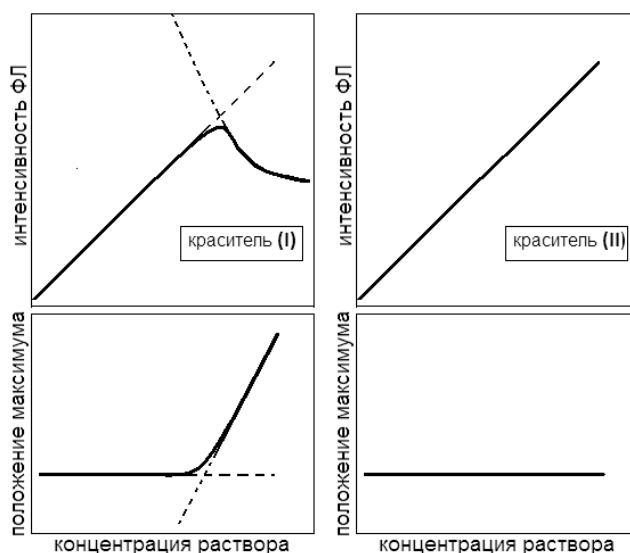
дальнейшем, краситель (II)), структурные формулы которых изображены на рис. 3.21. Видно, что оба вещества очень сходны по строению: у них одинаковая таутомерная форма «4», одинаковый тип замещения (бензоильный) и одинаковый координационный узел (для красителя (II) он отличается «лишним» атомом водорода, что обеспечивает сохранение электронейтральности молекулы). Различаются они заместителем: в красителе (I) он аминовый, а в красителе (II) – гидроксильный.

Исследование концентрационных зависимостей спектров фотолюминесценции растворов красителя (I) и красителя (II) в ДМФА показало, что в обоих случаях при низких концентрациях интенсивность свечения возрастает линейно с ростом концентрации. При приближении концентрации к её предельному значению оба красителя начинают вести себя по-разному. Для красителя (I) наблюдается эффект концентрационного гашения и интенсивность фотолюминесценции начинает уменьшаться почти по параболе. Здесь имеют место два конкурирующих процесса: излучения и поглощения света, которые, согласно принципу Франка-Кондома, происходят одновременно. При низкой концентрации раствора с её ростом увеличивается количество центров излучательной рекомбинации и интенсивность свечения возрастает. При достаточно высокой концентрации раствора процесс поглощения излучённого света раствором, по-видимому, начинает превалировать (см. напр. [50]), что и приводит к концентрационному гашению. Это предположение подтверждается концентрационной зависимостью положения максимума фотолюминесценции: при низких концентрациях спектр гиперхромный, а при высоких – имеет место батохромный сдвиг, который вполне согласуется с предположением о превалировании процесса поглощения, поскольку высокоэнергетичные кванты света всегда поглощаются в первую очередь.

Для красителя (II) при высокой концентрации раствора интенсивность свечения продолжает линейно возрастать и никакого концентрационного гашения не происходит. Однако здесь вряд ли имеет место какая-то структурная связь с заместителем. По-видимому, для этого красителя предельная концентрация раствора достигается раньше, чем начинают превалировать процессы поглощения. Это предположение также подтверждается концентрационной зависимостью положения максимума фотолюминесценции: спектр при любой концентрации остаётся

гиперхромным. Сказанное можно проиллюстрировать приведенной на рис. 3.22 моделью, которая качественно передаёт ход соответствующих кривых (потому вдоль осей не указаны конкретные единицы измерений), а параметры реальных спектров фотолюминесценции растворов красителей (I) и (II) хорошо укладываются на модельные кривые.

Для экспериментального исследования влияния концентрации насыщающего раствора на фотолюминесценцию ансамбля наночастиц красителя в пористой матрице, в работе [53] пористые силикатные стёкла типа А пропитывались растворами красителя (I) и красителя (II) пяти концентраций ( $10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  и  $10^{-3}$  гМоль/л). Первая концентрация может считаться достаточно низкой, а

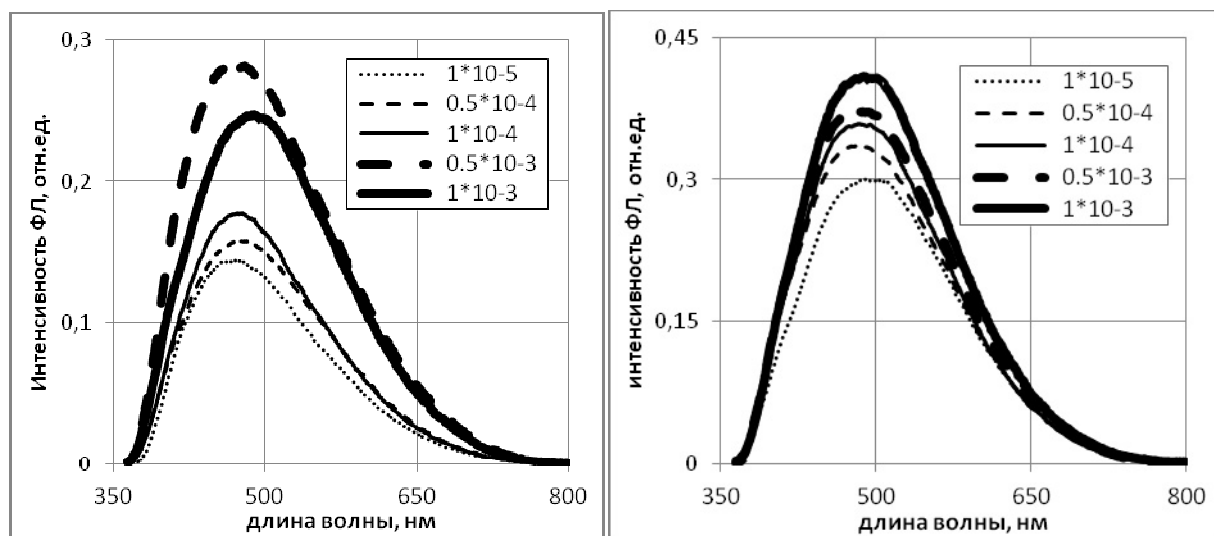


**Рис. 3.22. Модельная концентрационная зависимость параметров фотолюминесценции красителя в растворе:**

*при низких концентрациях оба вида красителей ведут себя схожим образом, но для красителя (II) параболы, соответствующая концентрационному гашению, лежит за пределами рисунка*

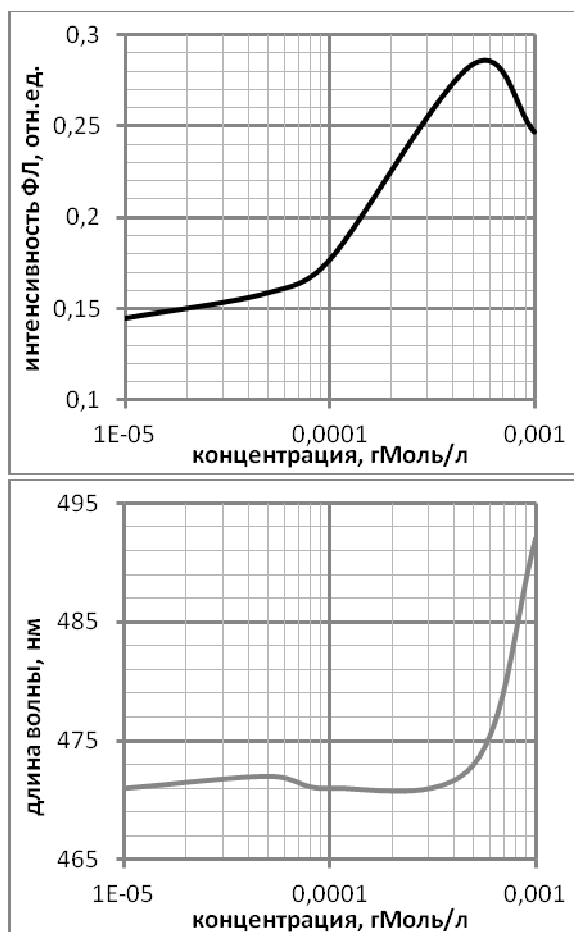
последняя близка к предельной концентрации раствора (для разных красителей её значения неодинаковы, но близки). Группы спектров для различных концентраций красителя (I) и красителя (II) приведены на рис. 3.23. Для обоих красителей спектры имеют сходную форму с одним максимумом при всех концентрациях насыщающего раствора. Для красителя (II) с гидроксильным заместителем бензоильного типа интенсивность свечения при любых концентрациях насыщающего раствора больше, чем для красителя (I)

с аминовым заместителем бензоильного типа. Это вполне согласуется с закономерностями, выявленными в предыдущей главе. Максимумы интенсивности свечения во всех случаях расположены достаточно



**Рис. 3.23. Спектры фотолюминесценции ансамбля наночастиц красителя (I) (слева) и красителя (II) (справа) в пористой матрице при разных концентрациях насыщающего раствора**

близко друг от друга, но, если для красителя (II) спектр фотолюминесценции при всех концентрациях насыщающего раствора остаётся практически гиперхромным, то для красителя (I) при максимальной концентрации насыщающего раствора имеет место небольшой, но заметный батохромный сдвиг. Этому сдвигу соответствует падение интенсивности фотолюминесценции. На рис. 3.24 приведена экспериментальная зависимость параметров фотолюминесценции ансамбля наночастиц красителя (I) в матрице силикатного пористого стекла от концентрации насыщающего раствора. Верхняя часть рисунка соответствует зависимости интенсивности свечения, а нижняя его часть – зависимости положения её максимума от концентрации раствора. Сравнение рис. 3.24 с левой частью рис. 3.22 показывает, что они достаточно хорошо согласуются. Из верхней части рис. 3.24, где изображена концентрационная зависимость интенсивности свечения ансамбля наночастиц, видно, что в отличие от модели на рис. 3.22, при низких концентрациях насыщающего раствора возрастание интенсивности



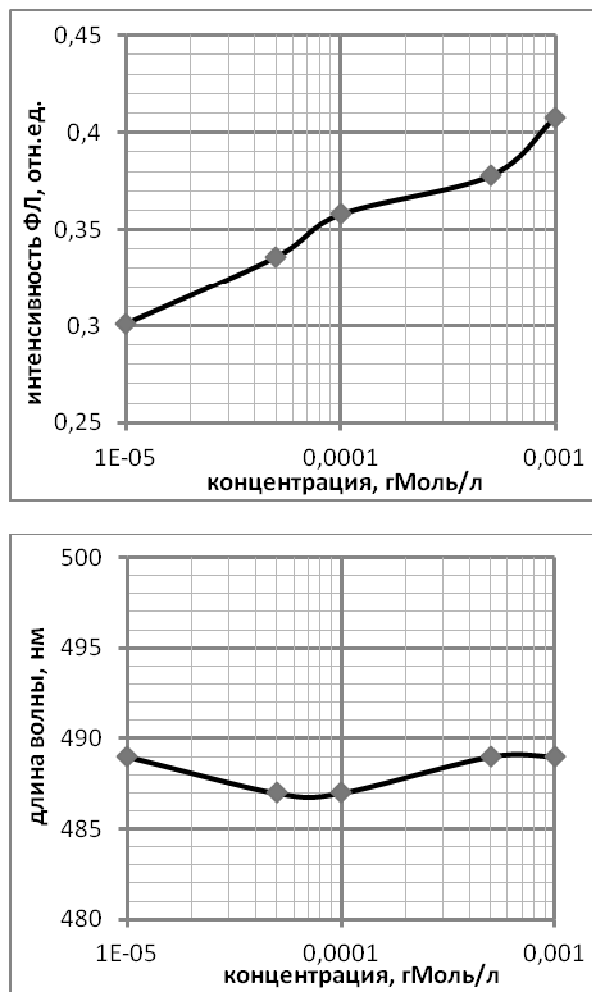
**Рис. 3.24. Экспериментальная концентрационная зависимость интенсивности свечения ансамбля наночастиц красителя (I) в матрице силикатного пористого стекла (вверху) и положения её максимума (внизу)**

идет не по линейному, а по «кусочно-линейному» закону, что, видимо, связано неоднородностью заполнения пор фракций разных размеров в пористом стекле (см. рис. 3.9) при формировании наноразмерных частиц красителя. При небольших концентрациях насыщающего раствора молекул красителя в поры попадает немного и они либо поодиночке проникают в самые мелкие поры, либо оседают на стенках более крупных пор в виде «росы». Интенсивность фотолюминесценции при этом медленно увеличивается с ростом концентрации. Когда концентрация насыщающего раствора достигает «средних» значений, идут похожие процессы, но количество молекул красителя возрастает, а значит возникает больше центров излучательной рекомбинации внутри пор, и интенсивность свечения с ростом концентрации возрастает быстрее (см. напр. [54]). Таким образом, зависимость интенсивности фотолюминесценции от концентрации насыщающего раствора при малых концентрациях в

отличие от раствора оказывается нелинейной. При концентрациях насыщающего раствора, приближающихся к предельной, как и в случае раствора, интенсивность люминесценции уменьшается. Но это связано не с концентрационным гашением, а с тем, что в этом случае оказываются заполненными самые крупные (порядка сотен нанометров) поры. В них эффект квантовых ограничений не проявляется, а силикагель пассивирует поверхность молекул красителя лишь частично. Потому большая часть красителя, оказавшегося в крупных порах, ведёт себя, как в растворе, т.е. наблюдается уменьшение интенсивности фотолюминесценции, которая стремится к значению, характерному для раствора. Этот процесс также сопровождается интенсивным поглощением квантов света с высокой энергией (как видно из нижней части рис. 3.24), что приводит к дополнительному падению интенсивности свечения красителя.

Может возникнуть вопрос, куда делся свет, излучавшийся наночастицами красителя, попавшими в мелкие поры. Этот вопрос был бы правомерен, если бы матрица сначала была насыщена раствором низкой концентрации, а затем концентрация стала бы плавно повышаться. Но в настоящем исследовании разные матрицы насыщались растворами каждой концентрации по отдельности. А потому, при приготовлении раствора высокой концентрации агрегации в нём возникали раньше, чем происходило насыщение матрицы (см. напр. [6, 31, 45]), и в мелких порах формировалось значительно меньше наночастиц.

Совсем иначе ведёт себя гидроксилосодержащий краситель (II), концентрационные зависимости параметров фотолюминесценции которого приведены на рис. 3.25. Сравнение рис. 3.25 с правой частью рис. 3.22 также свидетельствует о корреляции модельного спектра фотолюминесценции для раствора красителя (II) с экспериментальным спектром ансамбля его наночастиц. Для ансамбля наночастиц также имеют место отклонения зависимости интенсивности фотолюминесценции от линейности, связанные с неравномерностью заполнения пор разных размеров молекулами красителя. При этом при высоких концентрациях насыщающего раствора не наблюдается уменьшения интенсивности свечения, поскольку и в растворе концентрационного гашения не было. Это подтверждается отсутствием батохромного сдвига спектров,



**Рис. 3.25.** Экспериментальная концентрационная зависимость интенсивности свечения ансамбля наночастиц красителя (II) в матрице силикатного пористого стекла (вверху) и положения её максимума (внизу)

характерного при превалировании в системе процессов поглощения. Спектр фотолюминесценции, как следует из нижней части рис. 3.25, при увеличении концентрации насыщающего раствора остаётся практически гиперхромным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Фотолюминесценция красителей возможна не только в растворах, но и в сухом состоянии, если их сформировать в виде ансамбля наночастиц внутри мелкопористой матрицы пористого силикатного стекла, содержащей остаточный силикагель в порах. При этом роль силикагеля состоит в том, что частицы силикагеля, проникая между молекулами и димерами, препятствуют их агрегированию, приводящему к обесцвечиванию красителя. Т.е., за счёт выбора подходящей матрицы удаётся управлять процессом образования агрегаций красителя. Таким образом, интенсивность фотолюминесценции ансамбля наночастиц красителя в пористой матрице подходящего типа всегда оказывается больше, чем в соответствующем растворе.
2. Спектры фотолюминесценции таутомерных форм красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова как в растворе, так и в виде ансамбля наночастиц инвариантны относительно направления отсчёта позиций атомов в гидразидном фрагменте по, либо против часовой стрелки независимо от координационного узла. При этом интенсивность свечения таутомерных форм возрастает при приближении заместителя, независимо от его природы, к координационному узлу, что связано с возникновением, благодаря указанной инвариантности, дополнительных электронно-вращательных состояний, пригодных для излучательного перехода. Вместе с тем, изменение энергии излучения таутомерных форм зависит и от типа заместителя, и от его природы, и от координационного узла.
3. Для всех концентраций пропитывающих пористую матрицу растворов красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова спектры фотолюминесценции образующихся ансамблей наночастиц имеют один максимум и различаются лишь интенсивностью свечения и положением его пика. При этом, как в растворе, так и для ансамбля наночастиц при увеличении концентрации раствора вначале наблюдается рост интенсивности фотолюминесценции, а при приближении к пределу растворимости имеет место её падение, связанное с превалированием процесса поглощения фотонов над процессом их

излучения. Это подтверждается тем, что рост интенсивности сопровождается гиперхромностью спектра, а её падение – батохромным сдвигом.

4. Спектры люминесценции красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова с гидроксильным заместителем при переходе от раствора красителя к ансамблю его наночастиц остаются гиперхромными. В то же время наличие аминного заместителя при переходе от раствора к ансамблю наночастиц приводит к батохромному сдвигу спектра при бензоилгидразонном типе заместителя либо к гипсохромному сдвигу при никотиноилгидразонном типе заместителя. Этот эффект, по-видимому, связан [51] с типичными для соединений азота окислительно-восстановительными процессами, отсутствующими в комплексах с гидроксильным заместителем. Таким образом, при необходимости изменить цвет свечения красителя на основе комплексов четырёхвалентного олова целесообразно насыщать матрицу пористого стекла раствором красителя с аминным заместителем.
5. Поскольку для формирования ансамблей наночастиц красителей на основе комплексов четырёхвалентного олова использовалась матрица только одного типа, а именно, пористое силикатное стекло типа *A*, поры которого содержат остаточный силикагель, препятствующий агрегированию, то при исследовании спектров фотолюминесценции таутомерных форм дисперсность пор матрицы по размерам никак не влияла на результат: фактически матрица вела себя, как будто в ней имелись поры только одного размера со средним диаметром около *30 нм*. Однако, исследование параметров фотолюминесценции ансамблей в зависимости от концентрации насыщающего матрицу раствора показало, что распределение пор в матрице по размерам всё-таки проявляется в виде «кусочной линейности» возрастания интенсивности свечения при небольших концентрациях раствора. На рис. 3.24 особенно наглядно видно наличие, по крайней мере, двух фракций пор в матрице, диаметром *20 нм* и *50 нм* (см. также рис. 3.9, а).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает свою признательность:  
ведущему научному сотруднику Лаборатории некристаллических сред Одесского национального университета имени И. И. Мечникова **ст. науч. сотр. Гевелюку С. А.** за предоставленные экспериментальные материалы,  
заведующей лабораторией стекла института физики Вроцлавского университета технологий (Польша) **проф. Рышякевич-Пасек Е.** за предоставленные образцы пористых стёкол и электронно-микроскопические измерения,  
заведующему кафедры физики твёрдого тела и твердотельной электроники Одесского национального университета имени И. И. Мечникова **проф. Птащенко А. А.** и доценту кафедры общей химии и полимеров Одесского национального университета имени И. И. Мечникова **доц. Шматковой Н. В.** за ценные консультации и плодотворное обсуждение результатов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безродный В. И., Деревянко Н. А., Ищенко А. А., Карабанова Л. В., Лазер на красителях на основе полиуретановой матрицы, Журнал технической физики, 71 (7) (2001) 72-78.
2. Альдег Г. Р., Долотов С. М., Колдунов М. В., Кравченко Я. В., Маненков А. А., Пачико Д. П., Пономаренко Е. В., Резниченко А. В., Роскова Г. П., Цехомская Т. С., Композиты «микропористое стекло»-«полимерный наполнитель»: новый материал для твердотельных лазеров на красителях, Квантовая электроника, 30 (11) (2000) 954-958.
3. Карлов Н. В., Прохоров А. М., Лазерное разделение изотопов, Успехи физических наук, 118 (1976) 583-609.
4. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М., 1984. Органические люминофоры, 2 изд. Наука, Москва. 168 с.
5. Dietz F.J., Zum Stand der Theorie der spektralen Sensibilisierung, J.Signal AM, 6 (4-5) (1978) 245-266, 341-361.
6. Тюрин А. В., Чурашов В. П., Жуков С. А., Манченко Л. И., Левицкая Т. Ф., Свиридова О. И., Взаимодействие молекулярных красителей и

- полимолекулярных образований, Оптика и спектроскопия, 104 (1) (2008) 97-103.
7. Zhu S., Zheng H., Lian S., Xu J., Fluorescence quenching method for the determination of sodium dodecyl sulphate with near-infrared hydrophobic dye, *Spectrochimica Acta (A)*, 60 (13) (2004) 3173-3179.
  8. Теренин А. Н., 1967. Фотоника молекул красителя, Наука, Ленинград., 616 с.
  9. Вашпанов Ю. А., Смынтына В. А., 2005. Адсорбционная чувствительность полупроводников, Астропринт, Одесса., 216 с.
  10. Смынтына В. А., 2008. Электронно-молекулярные явления на поверхности полупроводников: плёнки селенида и сульфида кадмия, Астропринт, Одесса., 368 с.
  11. Ptashchenko O. O., Ptashchenko F. O., Gas sensors on *p-n* junctions: problems and prospects, *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем (Матеріали XIII Міжнародної конференції, 2011, Івано-Франківськ, Україна)*, 1 (2011) 74-75.
  12. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Mak V. T., Zhukov S. A., Photoluminescence and structural properties of nano-size CdS inclusions in porous glasses, *Photoelectronics*, 16 (2007) 75-79.
  13. Rysiakiewicz-Pasek E., Polańska J., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Mak V. T., Zhukov S. A., The photoluminescent properties of CdS clusters of different size in porous glasses, *Optica Applicata*, XXVIII (1) (2008) 93-100.
  14. Алимов О. К., Басиев Т. Т., Орловский Ю. В., Осико В. В., Самойлович М. И., Преобразование люминесценции лазерных красителей в вынужденное излучение в опаловой матрице, *Квантовая электроника*, 38 (7) (2008) 665-669.
  15. Тюрин А. В., Берков Ю. А., Жуков С. А., Левицкая Т. Ф., Гевелюк С. А., Дойчо И. К., Ришякевич-Пасек Э., Люминесценция красителей в пористом стекле, *Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (Тези доповідей 3-ої Міжнародної науково-технічної конференції, 2008, Одеса, Україна)*, (2008) 109.
  16. Китайгородский А. И., 1971. Молекулярные кристаллы, Наука, Москва., 424 с.
  17. Pertsin A. J., Kitaigorodsky A. I., 1987. The atom-atom potential method. Application to organic molecular solids, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-NewYork., 397 p.
  18. Herman F., Skillman S., 1963. Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall Inc., New Jersey. 438 p.

19. Леоненко И. И., Александрова Д. И., Егорова А. В., Антонович В. П., Аналитическое применение эффектов тушения люминесценции, *Методы и объекты химического анализа*, 7 (3) (2012) 108-125.
20. Кузнецов К. А., Лаптинская Т. В., Мамаев Ю. Б., Генерация третьей гармоники в *J*-агрегированных красителях в полимерной матрице, *Квантовая электроника*, 34 (10) (2004) 927-929.
21. Бордовский В. А., Жаркой А. Б., Кастро Р. А., Марченко А. В., Свойства и структура полимерных материалов, включающих четырёхвалентное олово, *Известия РГПУ им. А. И. Герцена*, 38 (2007) 41-50.
22. Rossi U. D., Daehne S., Reisfeld R., Photophysical properties of cyanine dyes in sol-gel matrices, *Chemical Physics Letters* 251 (5-6) (1996) 259-267.
23. Мешковский И. К., 1998. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц, Санкт-Петербург., 332 с.
24. Rysiakiewicz-Pasek E., Zalewska M., Polacska J., Optical Properties of CdS-doped Porous Glasses, *Optical Materials*, 30 (5) (2008) 777-779.
25. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Ptashchenko O. O., Rysiakiewicz-Pasek E., Zhukov S. O., Luminescence kinetics peculiarities of porous glasses with CdS inclusions, *Photoelectronics*, 17 (2008) 43-47.
26. Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Ptashchenko O. O., Rysiakiewicz-Pasek E., Tolmachova T. N., Tyurin O. V., Zhukov S. O., Photoluminescence features of AgBr nanoparticles formed in porous glass matrixes, *Optica Applicata*, 40 (2) (2010) 323-332.
27. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В., 1991. Двухфазные стёкла: структура, свойства, применение, Наука, Ленинград., 276 с.
28. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K., Relative changes of porous glass dimensions in humid ambiance, *Journal of Porous Materials*, 7 (2000) 465-467.
29. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Lishchuk D. V., Prokopovich L. P., Safronsky E. D., Rysiakiewicz-Pasek E., Roizin Ya. O., Linear extension of porous glasses with modified internal surface in humid environment, *Optica Applicata*, 30 (4) (2000) 605-611.
30. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Prokopovich L. P., Rysiakiewicz-Pasek E., Safronsky E. D., Humidity dependencies of porous sol-gel and silica glass linear sizes, *Material Science*, 20 (2) (2002) 23-27.
31. Tyurin O. V., Bercov Y. M., Zhukov S. O., Levitskaya T. F., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Rysiakiewicz-Pasek E., Dye aggregation in porous glass, *Porous Glasses - Special Glasses (Abstracts of 9<sup>th</sup> International Seminar, 1-5 September 2009, Wrocław-Szklarska Poręba, Polska)*, (2009) 42.

32. Rysiakiewicz-Pasek E., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Prokopovich L. P., Safronsky E. D., Antibiotic hentamicini sulphate effect on photoluminescent properties of the silicate porous glasses, which are suitable for ophthalmologic protesting, *Optica Applicata* 33 (1) (2003) 33-39.
33. Rysiakiewicz-Pasek E., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Vorobjova V. A., Application of porous glasses in oftalmic prosthetic repair, *Journal of Porous Materials*, 11 (2004) 21-29.
34. Alexeev-Popov A. V., Roizin Y. O., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K., Physical properties of organosilicate porous glasses, *Mol.Cryst., Lyq.Cryst.*, 230 (1993) 197-201.
35. Alexeev-Popov A. V., Roizin Y. O., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K., Porous glasses for optical application, *Optical Materials*, 2 (1993) 249-255.
36. Плаченев Т. Г., Колосенцев С. Д., 1988. Порометрия, Химия, Ленинград., 176 с.
37. Ройзин Я. О., Рысакевич-Пасек Э., Сафронский Е. Д., Влагочувствительность пористого оксида кремния, *Технология и конструиование в электронной аппаратуре*, (2) (1995) 53-54.
38. Дубинин М. М., Капиллярные явления и информация о пористой структуре адсорбентов, *Известия АН СССР, сер. Химическая*, (1) (1978) 101-125.
39. Грег С., Синг К., 1984. Пористость поглощающей удельной поверхности, Мир, Москва., 284 с.
40. Русанов А. И., Гудрич Ф. Ч., 1980. Современная теория капиллярности, Химия, Ленинград., 101 с.
41. Rysiakiewicz-Pasek E., Safronsky E. D., Wpływ wody na własności elektryczne szkieł porowatych, *IV Sympozium Naukowo-Techniczne* (1995, Białostok, Polska), (1995) 94-99.
42. Roizin Y. O., Gevelyuk S. A., Prokopovich L. P., Savin D. P., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K., Water absorption and mechanical properties of silica porous glasses, *Journal of Porous Materials*, 4 (3) (1997) 151-155.
43. Баженов В. К., Дойчо И. К., Петухов А. Г., Локальная плотность электронных состояний в полупроводниках с дефектами, *Физика и техника полупроводников*, 14 (1) (1980) 7-14.
44. Бассани Ф., Пастори-Парравичини Дж., 1982. Электронные состояния и оптические переходы в твёрдых телах, Наука, Москва., 392 с.
45. Tyurin O. V., Bercov Y. M., Zhukov S. O., Levitskaya T. F., Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Rysiakiewicz-Pasek E., Dye aggregation in porous glass, *Optica Applicata*, 40 (2) (2010) 311-321.

46. Cooper W., Electronic adsorption, luminescence and related properties of resolved J-aggregates of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine adsorbed to silver halide, *Photographic Science and Engineering*, 17 (2) (1973) 217-225.
47. Viter R. V., Geveluk S. A., Smyntyna V. A., Doycho I. K., Rysiakiewicz-Pasek E., Buk J., Kordás K., Optical properties of nanoporous glass filled with TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Optica Applicata*, 42 (2) (2012) 307-313.
48. Qian Lei, Jin ZhenSheng, Yang ShengYi, Du ZuLiang, Xu XuRong, Bright Visible Photoluminescence from nanotube titania grown by soft chemical process, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 5334-5338.
49. Шматкова Н. В., Сейфуллина И. И., Дойчо И. К., Гевелюк С. А., Витер Р. В., Фотолюминесценция наноразмерных частиц на основе комплексов Sn(IV) с гидразонами, *Спектроскопия координационных соединений (Материалы X Всероссийской конференции с международным участием, 2013, Туапсе, Россия)*, (2013) 140-142.
50. Цюлик Л., 1976. *Квантовая химия. Основы и общие методы*, Мир, Москва., 512 с.
51. Reisfeld R., Levchenko V., Saraidarov Ts., Rysiakiewicz-Pasek E., Baranowski M., Podhorodecki A., Misiewicz J., Antropova T., Steady state and femtosecond spectroscopy of Perylimide Red dye in porous and sol-gel glasses, *Chemical Physics Letters*, 546 (12 Sept 2012) 171-175.
52. Gevelyuk S. A., Doycho I. K., Prokopovich L. P., Rysiakiewicz-Pasek E., Marczuk K., The influence of anneal of incorporated carbon on the photoluminescence properties of porous glass and porous silicon, *Polish Ceramic Bulletin*, 19, *Ceramics*, 57 (1998) 59-64.
53. Shmatkova N. V., Seifullina I. I., Doycho I. K., Gevelyuk S. A., Smyntyna V. A., Viter R. V., Size effects on photoluminescence spectra of nanoparticles of tin(IV) complexes with hydrazones of 4-dimethylaminobenzaldehyde in silica porous matrix, *Прикладная физико-неорганическая химия (Материалы II Международной конференции, 2013, Севастополь, Украина)*, DIP, Симферополь., (2013) 197-198.
54. Слэтер Дж., 1965. *Электронная структура молекул*, Мир, Москва., 588 с.

**РАЗДЕЛ IV**  
**ОПТИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И АДсорбЦИОННО-  
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР НА  
ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ЦИНКА**

*В. А. Сминтина, А. В. Терещенко, Р. В. Витер*

**ВВЕДЕНИЕ**

Оксиды металлов представляют класс неорганических соединений, являющихся преимущественно широкозонными полупроводниками или диэлектриками с энергией ширины запрещенной зоны в области 2.5-9 эВ. Данные материалы широко применяются в качестве каталитических и фотокаталитических элементов для химического окисления органических веществ, как оптические проводящие покрытия, в гибридных солнечных элементах, как защитные покрытия [1-18] и др.

Последние 15 лет интерес исследователей к получению и исследованию свойств наноразмерных структур полупроводниковых материалов на основе оксидов металлов, обусловлен возможностью получать нанообъекты заданных размеров и формы в виде тонких плёнок, пористых и других структур, а также встраивать их в диэлектрические матрицы и формировать с их помощью нанокompозиты.

Квантово-размерные эффекты, возникающие при уменьшении размера кристаллитов, приводят к увеличению ширины запрещенной зоны, уменьшению рабочих температур до 300К и повышению каталитической способности этих материалов, что может быть использовано для их практических применений [1, 3].

Одним из перспективных прикладных направлений применений оксидов металлов, а именно  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  является использование их в качестве химических сенсоров газа и жидкости, а также биосенсоров [4-17].

Химическими сенсорами принято считать класс устройств, которые позволяют, в частности, определять состав окружающей среды. Химический сенсор состоит из химического селективного слоя датчика, дающего отклик на присутствие определяемого компонента и изменение его содержания и физического

преобразователя (транздьюсера) [18]. Последний, изменения конкретного параметра чувствительного слоя, возникающие в ходе реакции с определяемым компонентом окружающей среды, преобразует в электрический или световой сигнал, который затем измеряется с помощью светочувствительного и/или электронного устройства [18].

#### ГЛАВА 4.1. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ АДсорбЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Наиболее распространенными химическими сенсорами являются резистивные сенсоры газа [4-6]. Принцип работы резистивных сенсоров основан на изменении сопротивления или проводимости адсорбционно-чувствительного (АЧ) слоя в результате обмена зарядами между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента.

С начала 60-х годов 20 века были разработаны различные химические сенсоры, реагирующие на изменения концентрации в атмосфере воздуха таких веществ, как  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  и других [5, 19, 20], а также ряда органических соединений (этанол, ацетон, метанол и других) [6, 20, 21].

Величина адсорбционной чувствительности (АЧ) таких сенсоров определялась [6, 20] как:

$$S = \frac{R_B}{R_\Gamma} \text{ (для молекул газов-восстановителей) (IV.1)}$$

$$S = \frac{R_\Gamma}{R_B} \text{ (для молекул газов-окислителей) (IV.2)}$$

где  $R_B$  – сопротивление образцов на воздухе,  $R_\Gamma$  – их сопротивление в атмосфере исследуемого газа.

Хемосорбция донорных газов на поверхности тонких пленок оксида титана и цинка, также как и в случае других, подобных полупроводников, приводит к уменьшению их сопротивления. Акцепторные газы, наоборот, при хемосорбции на поверхности таких объектов вызывают увеличение сопротивления [20-25]. Механизмы таких, казалось бы простых явлений, могут оказаться довольно сложными, так как они обусловлены многими одновременно развивающимися процессами:

1) изменение концентрации и подвижности основных носителей тока за счет захвата их на поверхностные локальные энергетические состояния (ПЛЭС), созданные хемосорбированными частицами;

2) изменение количества накопленного на ПЛЭС заряда и, обусловленная этим, вариация ширины области пространственного заряда у поверхности;

3) изменение времени жизни основных носителей тока в результате перераспределения рекомбинационных потоков между рекомбинационными центрами, обусловленного изменениями концентрации и заряда ПЛЭС и др.

В зависимости от величины энергии связи хемосорбированной частицы с поверхностным центром адсорбции, обусловленной электроотрицательностями адсорбата и адсорбента, варьируется температура максимальной адсорбционной чувствительности (АЧ) резистивных сенсоров. В большинстве случаев, максимум АЧ располагается в интервале 200-600 °С, что делает резистивные сенсоры весьма энергоемкими элементами регистрирующих систем [20-25].

Развитие нанотехнологий сделало возможным получать образцы оксидов металлов различной формы (наноплёнки, нановолокна, нанотрубки, и т.д.) со средними линейными размерами (толщина плёнки, диаметр нановолокон, и т.п.) в диапазоне 1-100 нм. Это привело к улучшению их сенсорных свойств в результате увеличения площади активной поверхности, повышения ее адсорбционной способности (увеличение концентрации центров адсорбции на единицу площади, сечения захвата молекулы центром адсорбции, и т.д.), и как следствие, к существенному уменьшению рабочих температур до (20-200 °С) [20].

На основе оксидов металлов, кроме резистивных сенсоров, были созданы и другие виды АЧ сенсоров. Одним из примеров могут быть оптические сенсоры, в которых используются изменения спектров и интенсивности фотолюминесценции, спектров пропускания, поглощения, отражения металлооксидных наноструктур, помещенных в газовую среду [26-36].

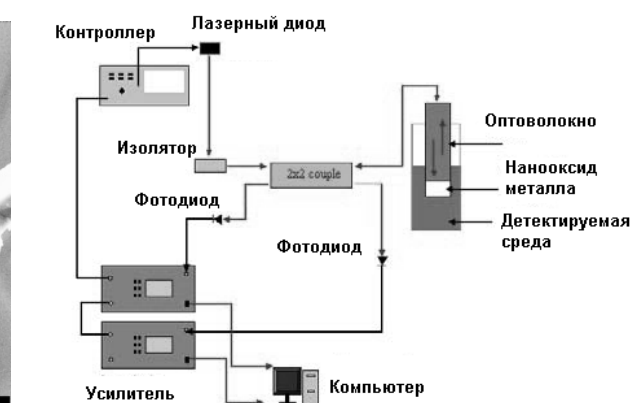
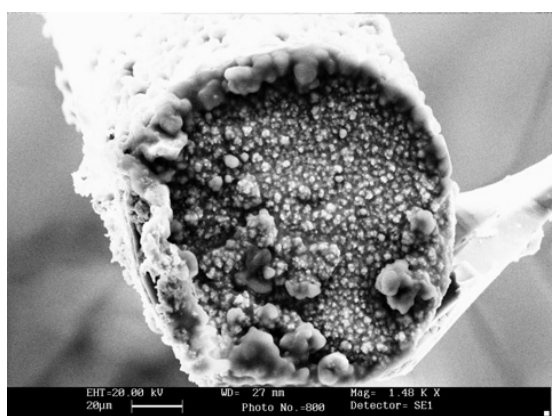
В частности, данные оптические методы и сенсоры были успешно использованы для определения ультра малых концентраций аммиака и оксида азота (0.1-20 ppm) [26-36].

Внедрение наноразмерных оксидов металлов и оптоволоконных технологий сделало возможным создание оптоволоконных сенсоров

для определения концентраций аммиака (0.01-1% в воздухе), водорода (200-1000 ppm), взрывоопасных газов (метана (1% в воздухе) и бутана (1% в воздухе)) при комнатных температурах [37-42].

Рядом исследователей было показано, что оксиды металлов проявляют устойчивость в агрессивных жидких средах с рН от 3 до 8 [8-14]. Это сделало их привлекательными для определения малых концентраций различных токсичных веществ в воде (рН=7). Для этой цели первоначально использовались электрохимические сенсоры (ЭХС). Однако сложная методика приготовления образцов ЭХС и последующих измерений стимулировали исследования по созданию оптических сенсоров на основе оксидов металлов для измерений в жидкостях [8-14].

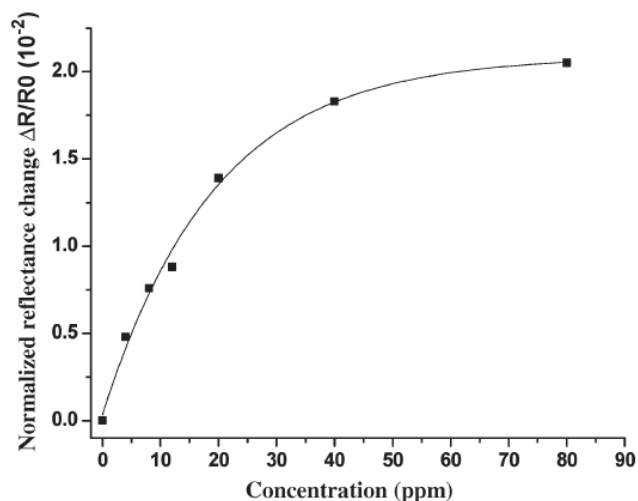
В [8-14] наноструктуры оксида олова наносились на торец оптического волокна методом электро-спрэй пиролиза (рис. 4.1, а). Измерения АЧ данного сенсора к аммиаку проводились согласно методике, описанной в [8-14]. При этом использовалась схема измерений, показанная на рис. 4.1,б. Сигнал сенсора измерялся как отношение мощности падающего излучения (1550 нм) к мощности сигнала, отраженного от образца оксида олова, нанесенного на торец оптоволокна. Данный сенсор позволял измерять малые концентрации аммиака в воде (1-80 ppm) с пределом чувствительности 80 ppm при комнатной температуре (рис. 4.2).



б)

**Рис. 4.1. Наноструктуры оксида олова, нанесенные на торец оптического волокна методом электро-спрэй пиролиза (а) [14]; Схема измерительной установки для определения малых концентраций аммиака в воде (б) [13]**

Определение изменений концентрации ионов меди может осуществляться по измерениям вариации интенсивности фотолюминесценции квантовых точек оксида цинка в области 450-650 нм ( $\lambda_{\text{макс}} = 500$  нм). Интенсивность ФЛ ( $\lambda = 500$  нм), возбужденной лазером (266 нм) при комнатной температуре уменьшалась при увеличении концентрации меди в интервале 0,05-0,5 мМоль.



**Рис. 4.2. Зависимость сигнала оптоволоконного сенсора на основе  $\text{SnO}_2$  от концентрации аммиака в воде [13]**

Эти факты показывают, что применение оптических сенсоров на основе оксидов металлов, ведет к уменьшению энергопотребления и увеличению точности измерений, а также к расширению функциональных возможностей АЧ элементов.

#### **4.1.1. Биосенсоры на основе оксидов металлов**

Важнейшим направлением использования наноксидов металлов является применение их в качестве материала для биосенсоров. Биосенсоры представляют собой широкий класс устройств, предназначенных для измерений концентрации биологических молекул, структур или микроорганизмов путем регистрации сигнала биохимического взаимодействия на поверхности образца по изменениям его физических характеристик, которые измеряются при помощи традиционных методов. Применение биосенсоров в

биологии позволяет в ряде случаев отказаться от иммунологического анализа, имеющего высокую стоимость и большую длительность. Диагностика при помощи оптических биосенсоров занимает минуты и, при тщательном подборе рецепторных слоев, обеспечивающих специфичность реакции, может быть столь же достоверна, как и традиционные методы. Принцип работы биоселективного слоя биосенсора основан на системе распознавания, обусловленной специфическими взаимодействиями, такими как фермент-подложка, антитело-антиген, рецептор-гормон и др. [44].

Биосенсор состоит из биологически чувствительного элемента (белок, фермент, антитело, антиген и т.д.) и трансдюсера (электрохимический электрод, резистивный элемент, оптоволокно, пьезоэлектрический элемент и т.д.), который преобразует биологический сигнал в электрический, оптический, механический и др. [44]. Наличие и сочетание уникальных физических, химических, механических, магнитных и оптических свойств наноматериалов, повышающих чувствительность и специфичность обнаружения детектируемого материала, обусловило широкое применение различных наноструктурных материалов в биосенсорах [44-52]. Органические и неорганические наноматериалы, такие как наночастицы, нанотрубки, квантовые точки, и т.п., стали предметом интенсивных исследований благодаря их уникальным оптическим свойствам [45-49]. В частности, в работах [45-52] разработаны определенные методы синтеза наноматериалов для использования их в соответствующих биологических исследованиях: иммунологическом обследовании, ДНК гибридизации, для изучения взаимодействия между молекулами белка и определения сигнала трансдукции (перенос генетического материала) в живых клетках с помощью флуоресцентного резонансного переноса энергии.

Среди наноматериалов, которые используются в качестве основы биосенсоров, оксиды металлов занимают особое место, поскольку они не только устойчивы в агрессивных средах с рН от 3 до 8, но и обладают как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами, что является крайне важным для создания биологического селективного слоя на их поверхности [48-52]. В последние годы разработан ряд технологических методов получения образцов наноструктур оксидов металлов с заданной электрической проводимостью и морфологией поверхности, которые широко используются в биосенсорах

различного типа: электрохимических [53, 54], электрических [55, 56] и оптических [48-52].

Электрохимические биосенсоры являются наиболее распространенным видом биосенсоров. Принцип работы такого биосенсора заключается в образовании дополнительных носителей тока в нем в результате окислительно-восстановительных реакций между биоселективным слоем и детектируемой биомолекулой. Несмотря на простоту рабочего цикла, приготовление биоселективного слоя в электрохимических сенсорах является достаточно сложным процессом [53, 54].

Электрические биосенсоры на основе оксидов металлов представляют собой, как правило, полевые транзисторы [55, 56]. В качестве активных материалов используют одиночные нановолокна оксидов металлов. При помощи наноманипулирования одиночное нановолокно располагают между двумя электрическими контактами [56]. На поверхность нановолокна наносится биоселективный слой и изучается изменение тока, проходящего через волокно, под воздействием адсорбции биомолекул на биоселективном слое. Данные биосенсоры требуют трудоемкой процедуры приготовления трансдьюсера на основе нановолокна.

В оптических биосенсорах на основе оксидов металлов биоселективный слой нанесен на поверхность трансдьюсера, а наноструктуры могут выступать в роли активных и пассивных компонент [48-52, 57]. В первом случае, свойства оксидов металлов изменялись в результате биологического взаимодействия на их поверхности (изменение коэффициента преломления, отражения, и т. д.), тогда как во втором случае поверхность наноструктур оксидов металлов выступает в качестве «подложки» для биологических объектов.

Особый интерес среди оксидов металлов представляют оксиды титана ( $\text{TiO}_2$ ) и цинка ( $\text{ZnO}$ ), как широкозонные полупроводниковые материалы с энергией ширины запрещенной зоны 3,2-3,4 эВ, прозрачные в видимой области спектра, край собственного поглощения которых приходится на интервал 340-390 нм [48-52]. Отличительной особенностью наноструктур на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , является их фотолюминесценция (ФЛ) при комнатной температуре, которая наблюдается в области 450-670 нм для оксида титана и 370-430 и 450-700 для оксида цинка.

Фотолюминесцентные методы имеют преимущества перед традиционными флуоресцентными благодаря их лучшей стабильности и большей интенсивности сигнала [48-52]. К тому же, есть возможность изменять полосу излучения ФЛ путем модификации поверхности образцов и изменения размера частиц [46, 48-52]. Таким образом, фотолюминесцентные наноструктуры являются перспективным материалом для использования их в оптических биосенсорах.

#### ***4.1.2. Оксиды титана и цинка в качестве основы чувствительного слоя оптических биосенсоров***

Для повышения чувствительности биосенсоров применяются различные виды наноструктур  $TiO_2$  и  $ZnO$  как самостоятельно [46-57], так и в сочетании с другими материалами [58, 64, 65].

В работе [45] наночастицы  $TiO_2$  были использованы для определения бактерий сальмонеллы в молоке с помощью оптической спектроскопии растворов. Комплексы  $TiO_2$ –антитела сальмонеллы смешивались с раствором бактерий сальмонеллы, после чего измерялся спектр поглощения в УФ диапазоне (220-260 нм). Установлено, что увеличение коэффициента поглощения света (максимум поглощения 230 нм) комплексами  $TiO_2$ –антитело сальмонеллы – бактерия сальмонеллы было пропорционально росту концентрации бактерий сальмонеллы в растворе. Предел чувствительности данной методики 500 клеток на один миллилитр (кл/мл).

В [52] было установлено, что ФЛ квантовых точек  $TiO_2$  гасится в результате модификации их поверхности молекулами ДНК курицы и БСА (белок животных). При этом, смещения положения пика спектра ФЛ не наблюдалось. Были предложены механизмы гашения ФЛ, которые состояли в переходе электронов из зоны проводимости оксида металла к биомолекулам, а также пассивации биомолекулами поверхностных центров излучательной рекомбинации.

Пористые наноструктуры на основе  $TiO_2$  применяются в рефлектометрических биосенсорах. В [57] использованы упорядоченные вертикальные нанотрубки оксида титана, полученные методом анодирования. Формирование биоселективного слоя осуществлялось следующим образом. По спектрам отражения были определены значения коэффициента преломления внутри нанотрубок.

Протеин А был иммобилизован на внутренних и внешних стенках нанотрубок из водного раствора натрий-фосфатного буфера. Иммобилизация протеина А приводила к увеличению коэффициента преломления внутри нанотрубок. Протеин А селективно взаимодействует с молекулами иммуноглобулина (IgG). Поэтому наноструктуры в виде нанотрубки TiO<sub>2</sub>-протеин А могут быть использованы в качестве оптических биосенсоров для определения молекул IgG [57]. Адсорбция молекул IgG на структуре нанотрубки TiO<sub>2</sub>-протеин А сопровождалась дальнейшим увеличением коэффициента преломления системы. Была доказана специфичность реакции, состоящая в том, что молекулы IgG связываются только с молекулами протеина А, иммобилизованными на внутренней поверхности трубки [57]. Таким образом, данная пористая матрица может служить основой биосенсора и для определения других биологических молекул. Необходимым условием для этого является правильный выбор биоселективного слоя (как протеин А в случае молекул IgG) [57].

Наностержни ZnO, нанесенные на сапфировые подложки, применялись для идентификации раковых клеток (Squamous-cell carcinoma, SCC) [51]. Раковые клетки (Squamous-cell carcinoma, SCC) и нормальные клетки (Hs68) были культивированы на двух отдельных, но одинаковых по своим параметрам, сапфировых подложках. Известно, что рецепторы EGFR (epidermal growth factor receptor) селективны к раковым клеткам SCC и неселективны Hs68. Для селективного взаимодействия с раковыми клетками поверхность наностержней ZnO модифицировалась при помощи специфических антител, в качестве которых выступали рецепторы эпидермального фактора роста EGFR [51]. Водный раствор натрий-фосфатного буфера, содержащий модифицированные наностержни ZnO-EGFR наносился на сапфировые подложки с клетками SCC и Hs68. После иммобилизации в течение 20 минут, подложки пять раз промывались раствором натрий-фосфатного буфера, чтобы убрать наностержни, которые не вступили во взаимодействие с раковыми клетками. После этого в диапазоне 350-800 нм проводились измерения спектров ФЛ наностержней ZnO, оставшихся на сапфировой подложке.

Наностержни оксида цинка имели характерную полосу свечения при 377 нм, тогда как спектр флюоресценции клеток SCC и Hs68 приходился на диапазон 550-560 нм [51]. При нанесении наностержней ZnO-EGFR на поверхность с клетками SCC

происходило специфическое взаимодействие EGFR-SCC, в результате чего наностержни ZnO-EGFR оказывались связанными с поверхностью сапфировой подложки. В результате неспецифического взаимодействия EGFR-Hs68 наностержни смывались с поверхности раствором натрий-фосфатного буфера. Установлено, что интенсивность ФЛ ZnO была высокой в случае раковых клеток и низкой в случае нормальных клеток. При увеличении концентрации раковых клеток степень гашения ФЛ была настолько существенной, что ее изменения можно было наблюдать даже при помощи оптического микроскопа. Это позволяет применять данную методику для экспресс-тестирования наличия раковых заболеваний [51].

Наноструктуры ZnO используются в биосенсорах также для усиления интенсивности флуоресценции молекул ДНК, “помеченных” флуоресцентными красителями [47, 48]. Установлено, что изменение флуоресценции красителей обусловлено взаимодействием между поверхностью оксида цинка и молекулами красителей, в результате которого в биомолекулах “нейтрализуются” уровни, ответственные за безизлучательные переходы.

Наноструктуры ZnO–Au применяются для создания чувствительного слоя биосенсоров, работающих на основе поверхностного плазмонного резонанса [58]. Формирование данных наноструктур осуществляется несколькими способами. В одном из них слой Au наносится на поверхность оксида цинка и при этом происходит ковалентное связывание групп с поверхностью оксида цинка. При прямом контакте биомолекул с ZnO–Au на границе их взаимодействия образуется барьер [58], наличие которого приводит к существенному повышению коэффициента поглощения при плазмонном резонансе. Это увеличивает отношение сигнала к шуму и позволяет достаточно точно определять малые изменения коэффициента поглощения, обусловленные взаимодействием поверхности данных структур с биообъектами в малых концентрациях.

Таким образом, явление фотолюминесценция рассмотренных оксидов металлов является перспективным для применения в оптических биосенсорах, которые могут использоваться для широкого класса биологических веществ.

## ГЛАВА 4.2. СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА И ОКСИДА ЦИНКА

### *4.2.1. Получение наноструктур на основе оксида титана и оксида цинка*

Наноструктуры ZnO и TiO<sub>2</sub> могут быть синтезированы в виде наностержней [51], нанопленок [56], нанолент [20], наночастиц [58] и др. наноструктур.

Для получения данных наноструктур были разработаны ряд технологических методов: метод электрохимического осаждения [59], гидротермический метод [60], метод газодисперсного синтеза [61], золь-гель технология (Sol-gel) [62] и др.

Метод электрохимического осаждения [59] является важным методом для изготовления полупроводниковых нанопленок. Преимущества этого метода заключаются в его дешевизне, возможности использования низких температур, простоте обработки материалов.

Гидротермический метод [60] – метод получения нанотрубок и нановолокон с использованием процессов в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100 °С и давлениях выше 1 атм. [60]. Синтез осуществляется в автоклавах, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуры и давления в течение длительного времени.

Метод газодисперсного синтеза (ГДС) – высокопродуктивный метод получения химически чистых (>99,7%) грануловидных, сферической формы, хорошо дезагрегированных нанопорошков со средним размером частиц в диапазоне 20-100 нм оксидов алюминия, циркония, титана, цинка, железа и других материалов [61]. В основе метода лежит сжигание в специально организованных двухфазных пламенах газозвесей частиц соответствующих металлов (чистых металлов, механических смесей или сплавов разных металлов). Целевой продукт образуется в результате конденсации на подложках газофазных продуктов горения металлов в окислительной среде [61].

Золь-гель процесс (гелевая технология) – способ получения материалов с определенными химическими и физико-механическими

свойствами, включающая получение золя и последующего перевода его в гель [62].

**Оксид титана.** Как было сказано ранее, наноструктуры оксида титана получают в различных видах: плёнки, нанотрубки, и т. д. Наиболее распространенной формой являются нанопорошки. Разработан ряд методов получения нанопорошков оксида титана, которые дают возможность варьировать физические параметры образцов: золь-гель метод [62], метод термического разложения, магнетронного напыления, лазерной абляции [20] и др. При помощи данных методов были получены нанопорошки оксида титана, состоящие из нанокристаллитов сферической формы. По эффективности и затратам на производство нанопорошков золь-гель метод оказался самым оптимальным [62] и широко применяется в коммерческих целях. Например, нанопорошок оксида титана, производимый компанией Sigma Aldrich (Германия) ( $\text{TiO}_2$  99.7%, анатаз, средний размер кристаллитов 32 нм) был использован в работе [63]. Выбор данного материала обусловлен результатами исследований, которые показали, что сигнал фотolumинесценции данного материала превышает на порядок сигнал других модификаций оксида титана (нановолокна).

**Оксид цинка.** Наностержни оксида цинка были получены методом газодисперсного синтеза совместно с сотрудниками Института Горения (ОНУ) [61].

Газодисперсный синтез (ГДС) – новый высокопродуктивный метод получения химически чистых ( $> 99,7\%$ ) хорошо дезагрегированных нанопорошков, состоящих из узких гранул, со средним размером частиц 20-400 нм. Наностержни оксида цинка образуются в результате конденсации газофазных продуктов горения цинка в окислительной среде [61].

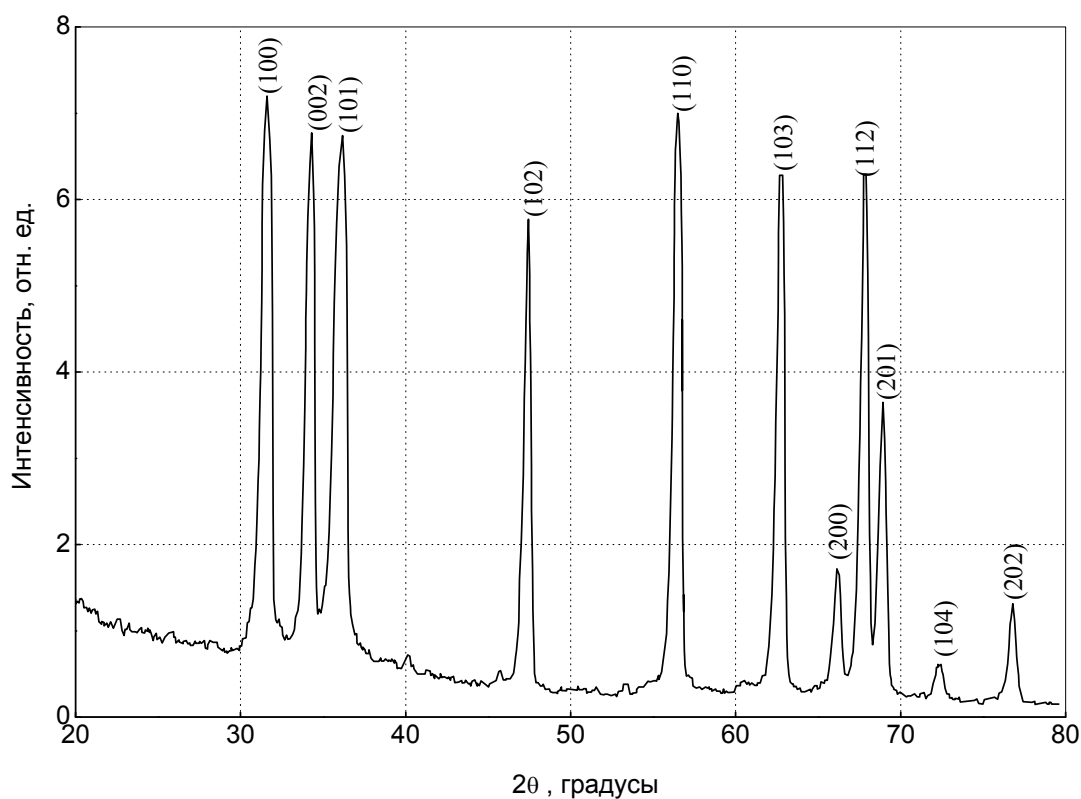
Фазовый состав полученных наноструктур на основе оксида цинка исследовался методами дифракции рентгеновского излучения и сканирующей электронной микроскопии.

Спектры дифракции рентгеновского излучения образцов исследовались на установке Rigaku Ultima XRD-setup ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.154$  нм). Сканирование проводилось в интервале углов  $2\theta$  от 20 до 80°.

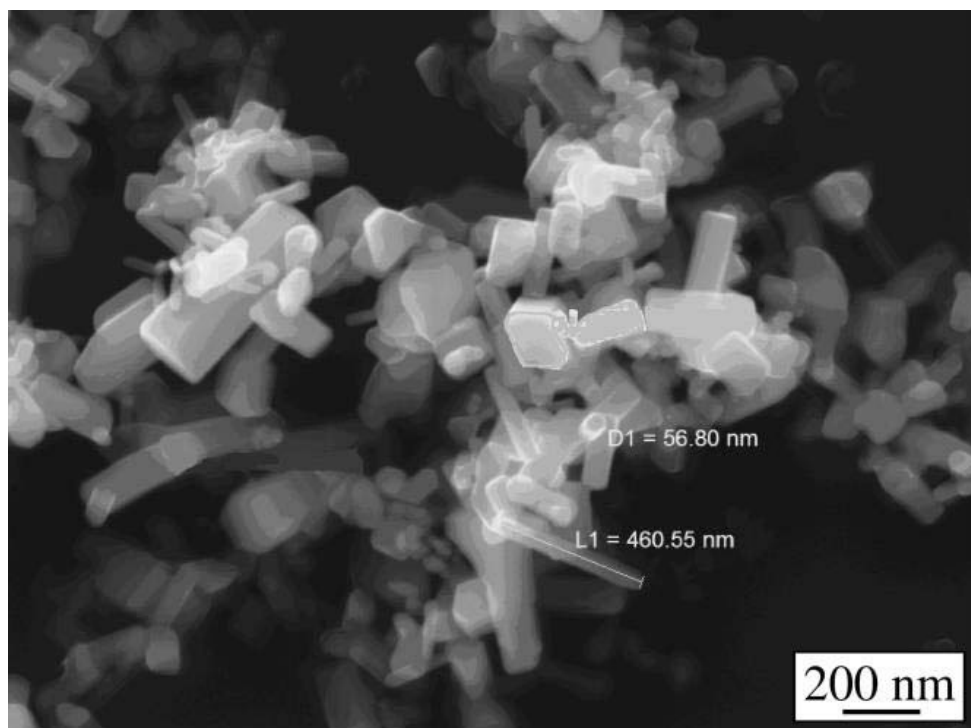
На рис. 4.3 представлены полученные рентгенограммы данных образцов, пики которых соответствовали индексам Миллера (hkl): (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (104), (202) [17]. Сопоставление результатов на этом рисунке с данными таблиц

материалов (JCPDS No. 36-1451) показало, что полученное вещество является оксидом цинка со структурой вюртцита. Наличие большого количества пиков указывает на отсутствие определённого направления роста, что характерно для порошков наноструктур.

Исследования методом электронной микроскопии, проведенные с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA3 с использованием ускоряющего напряжения 15 кВ при увеличении в 100 тыс. раз, показали (рис. 4.4), что линейные размеры наностержней составляли 50-150 нм в диаметре и 400-500 нм в длину [17].



**Рис. 4.3. Спектр дифракции рентгеновского излучения порошка, состоящего из наностержней оксида цинка [17]. (пояснения в тексте)**



*Рис. 4.4. Изображение наностержней оксида цинка, полученное при помощи метода сканирующей электронной микроскопии [17] (пояснения в тексте)*

#### ***4.2.2. Нанесение наночастиц оксида титана и наностержней оксида цинка на планарные подложки***

Рядом исследователей было показано [63], что с наноструктурами для сенсорных устройств лучше работать, когда они нанесены на планарные подложки. При этом должны быть выполнены специфические условия нанесения и удовлетворены требования к чистоте и структуре поверхности подложки. Наночастицы оксида титана и наностержни оксида цинка наносились на стеклянные подложки из коллоидных растворов в этаноле, для получения которых 0.1 мг нанопорошка смешивали с 10 мл этанола. Полученные коллоидные растворы подвергали обработке ультразвуком в ультразвуковой ванне Codyson CD-4820 в течение 20 минут при комнатной температуре для повышения дисперсности раствора и затем перемешивали магнитной мешалкой в течение 4 часов при комнатной температуре. Таким образом, образцы с максимальной адгезией получались из раствора, в котором концентрация этанола не превышала 0,01 мг/мл. Предварительно очистку стеклянных подложек проводили при помощи

ультразвуковой обработки в этаноле, после чего следовала их сушка направленным потоком воздуха. Далее 400 мкл коллоидного раствора равномерно наносилось на стеклянную подложку размером 24x24 мм<sup>2</sup>. Полученные образцы помещались в чашки Петри и просушивались в течение 24 часов при комнатной температуре.

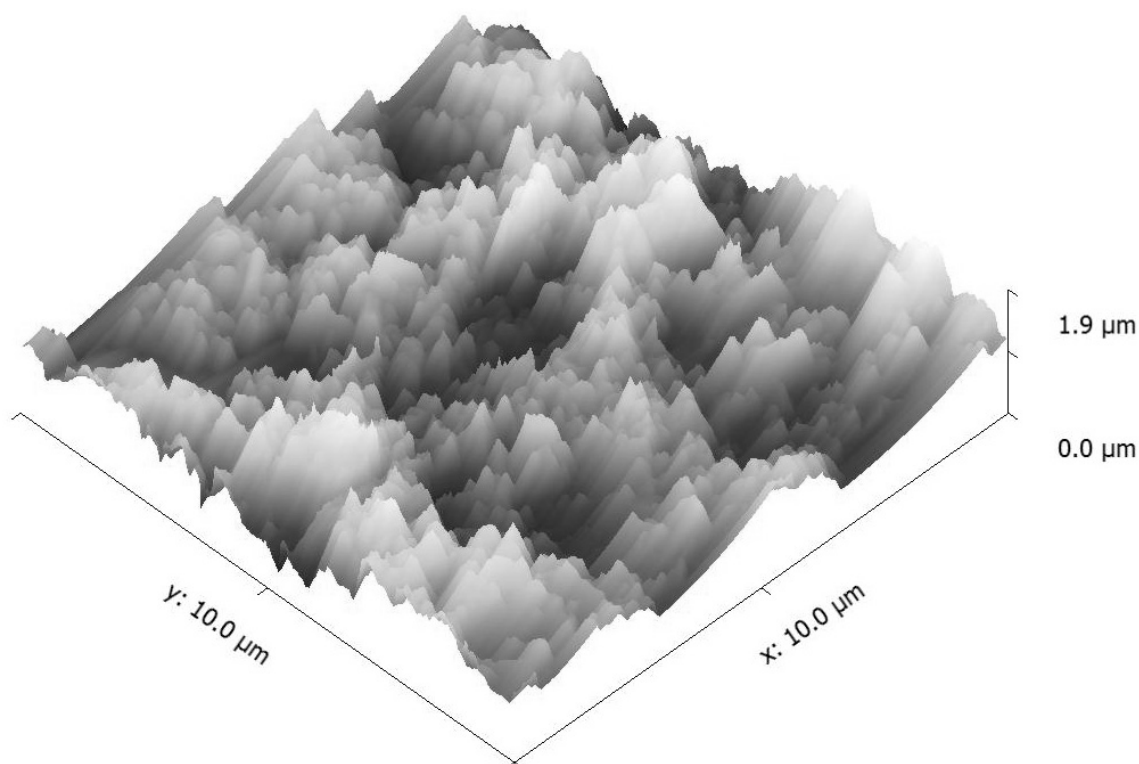
Удаление остаточных органических молекул с поверхности образцов проводилось путем отжига в муфельной печи при температуре 350 °С на воздухе. После охлаждения до комнатных температур выполнялась комплексное изучение структурных и оптических свойств полученных образцов.

### ***4.2.3. Структурные свойства наноструктур на основе оксида титана и оксида цинка, нанесенных на планарные подложки***

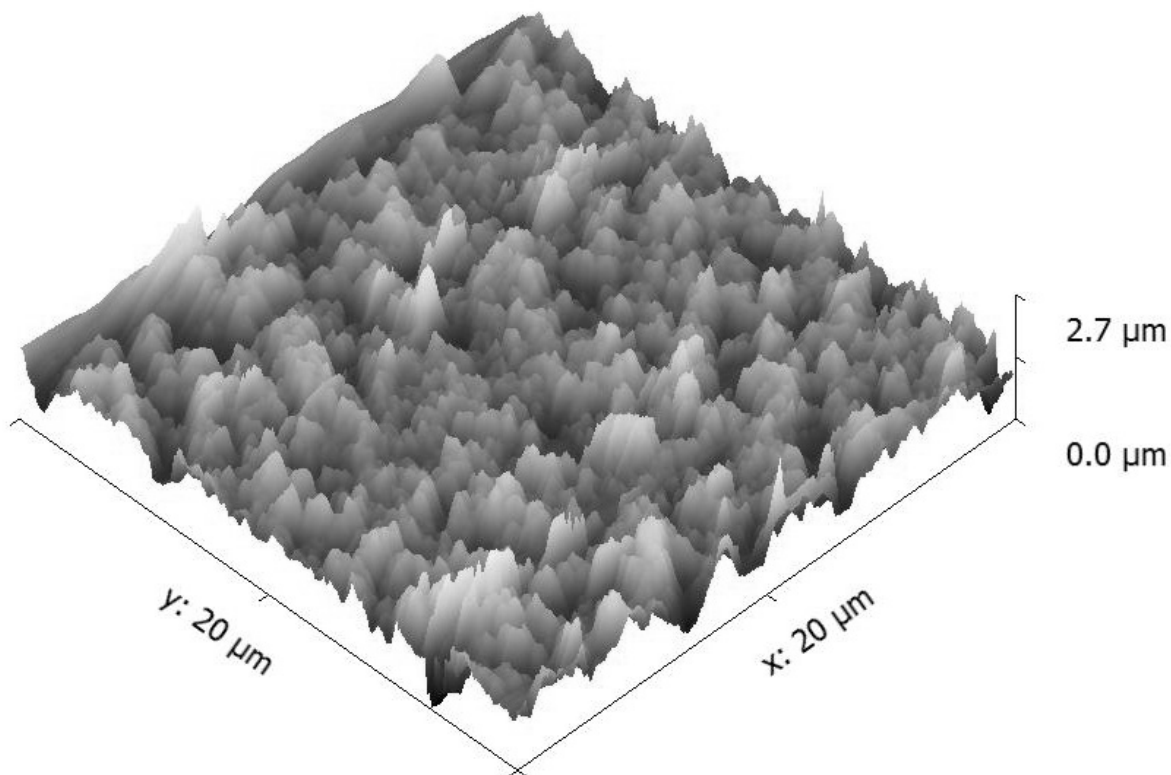
#### ***4.2.3.1. Исследование морфологии поверхности***

В [64, 65] морфология поверхности была исследована при помощи атомно-силового микроскопа Asylum Research MFP-3D в полуконтактном режиме (tapping mode).

Область сканирования составляла 10x10 мкм<sup>2</sup> и 20x20 мкм<sup>2</sup> для ZnO и TiO<sub>2</sub>, соответственно.



***Рис. 4.5. Полученное методом АСМ, изображение поверхности наностержней ZnO, нанесенных на стеклянную подложку***



***Рис. 4.6. Полученное методом АСМ изображение поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$ , нанесенных на стеклянную подложку***

Как видно из рисунков 4.5-6, полученные образцы обладали развитой неоднородной поверхностью. При помощи программного обеспечения Asylum Research была определена шероховатость поверхности данных образцов, которая составляла 270 нм и 330 нм для  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ , соответственно. Результаты АСМ, а именно, значения шероховатости поверхности выше 100 нм, показали, что, несмотря на предварительную обработку ультразвуком, агломерации наночастиц и наностержней в процессе нанесения на стеклянные подложки избежать не удалось.

#### *4.2.3.2. Исследование структурных свойств образцов методом Рамановской спектроскопии*

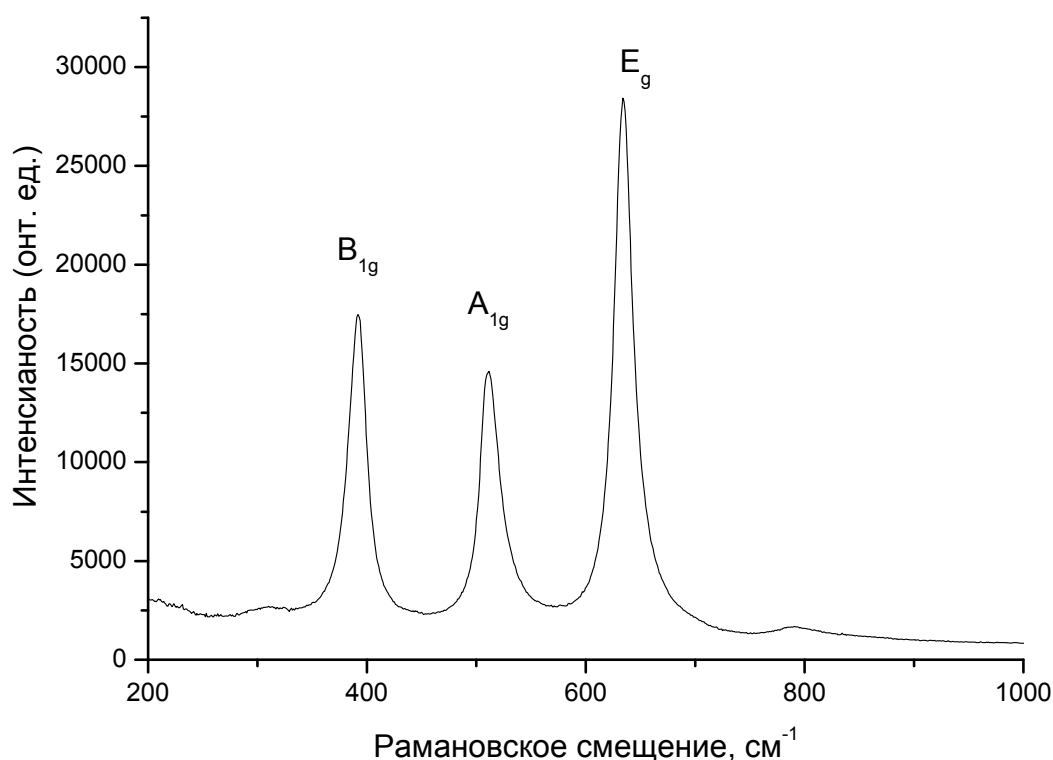
Спектры Рамановского рассеяния наноматериалов на основе оксидов титана и цинка обладают характерными Рамановскими пиками [60, 66-71].

Структурные свойства и фазовый состав наностержней оксида цинка и наночастиц оксида титана (параграфы 4.2.1.3 и 4.2.1.4)

изучались при помощи Рамановского спектрометра Horiba Jobin Yvon-Labram 1B (Ar/Kr лазер,  $\lambda=647.1$  нм, мощность 100 мВт, мощность пучка на образце 9 мВт, спектральное разрешение  $1 \text{ см}^{-1}$ ). Измерения проводились в спектральном диапазоне  $200-1000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4.7 и 4.8).

**Оксид титана.** Поликристаллический оксид титана (анатаз) проявляет 15 колебательных мод,  $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$  и др., из которых лишь  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  и  $E_g$  являются Рамановски активными [68-71]. Согласно литературе, в структуре оксида титана, состоящей из фазы анатаза, Рамановские моды проявляются при  $147 (E_g)$ ,  $197 (E_g)$ ,  $395 (B_{1g})$ ,  $513 (A_{1g} + B_{1g})$  и  $632 (E_g) \text{ см}^{-1}$  [68-71].

На Рамановском спектре наночастиц  $\text{TiO}_2$  присутствуют пики при  $392$ ,  $512$  и  $634 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4.7). Наличие острых симметричных пиков указывает на то, что полученные образцы не являлись аморфными, а обладали определенной кристаллической структурой. Согласно литературе [68-72], данные пики соответствуют  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  и  $E_g$  Рамановским модам оксида титана в фазовой модификации анатаза и свидетельствуют об отсутствии фазовой модификации рутила.



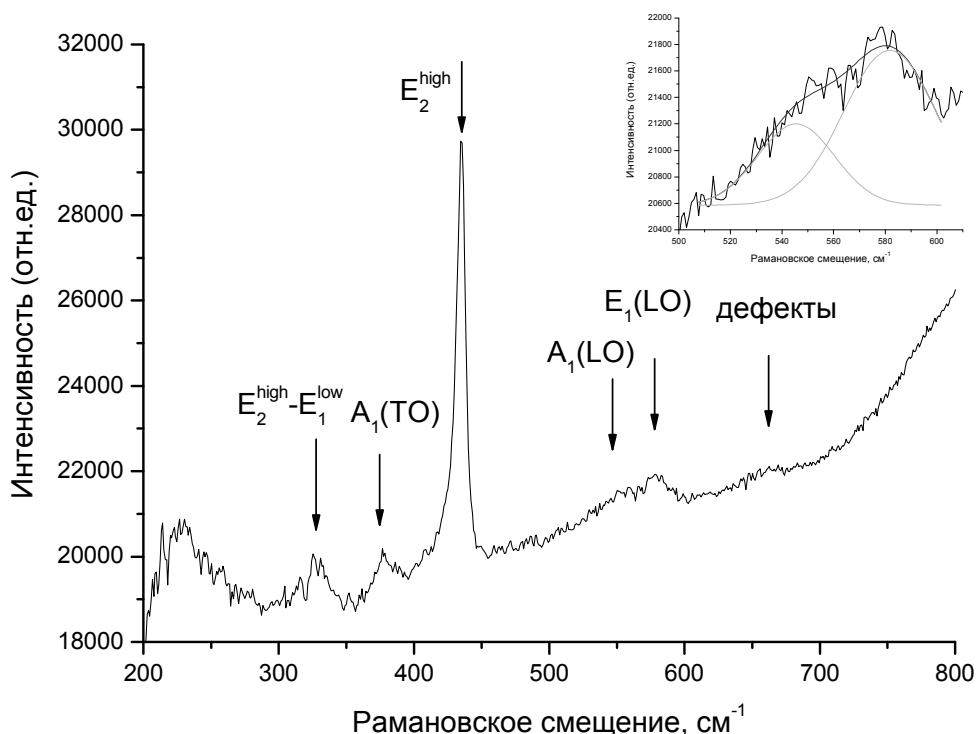
**Рис. 4.7. Рамановский спектр наночастиц  $\text{TiO}_2$ , нанесенных на стеклянную подложку**

**Оксид цинка.** Теоретически показано, что поликристаллический оксид цинка может иметь 6 Рамановских мод  $A_1(\text{TO})+A_1(\text{LO})+E_1(\text{TO})+E_1(\text{LO})+2E_2$  [60, 66, 67]. Однако на практике наблюдаются не все моды. Это обусловлено структурными и стехиометрическими параметрами образца [60, 66, 67].

Рамановскую моду  $A_1(\text{LO})$  связывают с колебаниями биографических дефектов, таких как вакансии кислорода, цинка и атомы цинка в междоузлиях. Рамановская мода  $E_1(\text{LO})$  обусловлена вакансиями кислорода [60, 66, 67]. Обе моды  $A_1(\text{LO})$  и  $E_1(\text{LO})$  приходятся на интервал  $550\text{-}600\text{ см}^{-1}$ , и, как правило, образуют ассиметричный пик при  $578\text{ см}^{-1}$  [60, 66, 67].

Наиболее интенсивной модой в оксиде цинка является  $E_2^{\text{high}}$ , которая проявляется при  $436\text{ см}^{-1}$ . Данная мода обусловлена колебаниями атомов кислорода в решетке ZnO [60, 66, 67].

Рамановские спектры оксида цинка (рис. 4.8) демонстрируют пики при  $375, 435$  и  $580\text{ см}^{-1}$ . Известно, что интенсивный пик, наблюдаемый при  $435\text{ см}^{-1}$ , соответствует моде  $E_2^{\text{high}}$  [60]. Данный пик характерен для структурной модификации вюртцита оксида цинка [67].



**Рис. 4.8.** Рамановский спектр наностержней ZnO, нанесенных на стеклянную подложку (на вставке показано разложение на составляющие Рамановского пика в области  $580\text{ см}^{-1}$  с помощью программного обеспечения OriginLab 7.0)

Ассиметричный пик в области  $580 \text{ см}^{-1}$  соответствует структурным дефектам [66]. Разложение данного пика на составляющие (рис. 4.8, вставка) дает положения двух Рамановских мод оксида цинка  $A_1(\text{LO})$  и  $E_1(\text{LO})$  при  $545$  и  $582 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют вакансиям кислорода и атомам цинка в междоузлиях, соответственно. Пик при  $375 \text{ см}^{-1}$  соответствует  $A_1(\text{TO})$  моде [66].

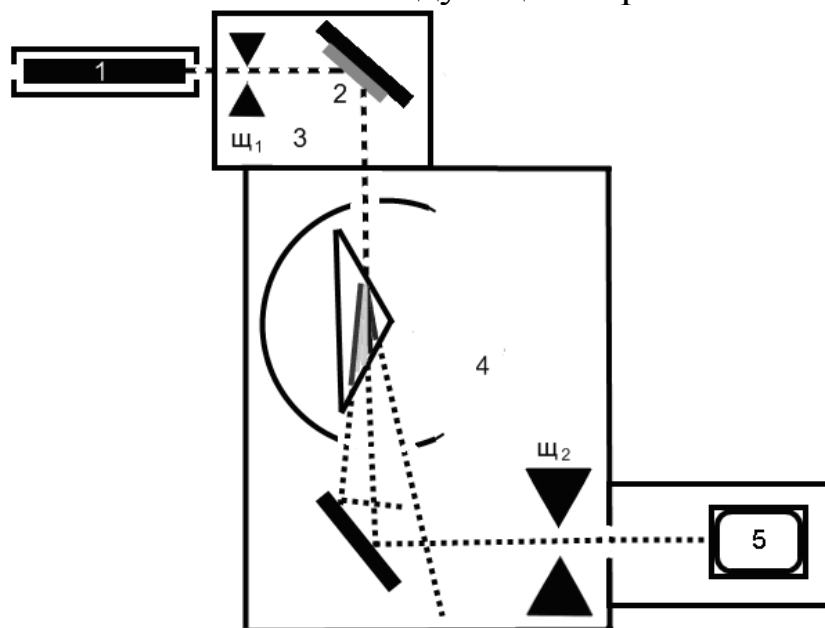
Соотношение интенсивностей пика при  $435 \text{ см}^{-1}$  с интенсивностями пиков при  $375 \text{ см}^{-1}$ , и  $580 \text{ см}^{-1}$  превышает 1, что указывает на высокую степень кристаллизации полученных образцов и низкую концентрацию структурных дефектов [60]. Полученные данные подтверждают данные рентгеноструктурного анализа (рис. 4.3) относительно фазового состава (вюртцит) наностержней оксида цинка.

Таким образом, предложенная методика нанесения наноструктур на поверхность стекла, использованная в [63-65], позволяет получить образцы с развитой поверхностью (шероховатость больше  $100 \text{ нм}$ ) и обладающие кристаллической структурой, в случае оксида цинка – вюртцит, в случае оксида титана – анатаз.

#### ***4.2.4. Оптические свойства наночастиц оксида титана и наностержней оксида цинка, нанесенных на планарные подложки***

Исследования спектров фотолюминесценции наноструктур на основе оксида цинка (наностержни) и оксида титана (наночастицы) могут выполняться с помощью традиционных экспериментальных схем. Один из возможных вариантов представлен на рисунке 4.9 [63]. Возбуждение люминесценции осуществляется при помощи лазера (1) с длиной волны  $355 \text{ нм}$  (LCS-DTL-374QT, Nd:YAG,  $20 \text{ мВт/см}^2$ ). Образцы (2) помещаются в измерительную камеру (3). Спектры люминесценции снимаются в области длин волн  $370\text{-}800 \text{ нм}$  с шагом измерений  $1 \text{ нм}$  при помощи кварцевого монохроматора (4) и регистрирующей части (5), которая состояла из фотоумножителя, селективного усилителя и цифрового самописца, совмещенного с компьютером. Для оптимизации измерений достаточно, чтобы зазор щелей щ1 и щ2 составлял  $0.2 \text{ мм}$ . Это позволяло увеличить разрешающую способность установки до  $1 \text{ нм}$ . Исследования зависимости интенсивности фотолюминесценции от мощности возбуждающего излучения выполнялись с помощью оптических фильтров.

Спектры фотолюминесценции снимались в автоматическом режиме. Полученные результаты исследований сохранялись в файлах Microsoft Office Excel 2003 с последующей обработкой Origin.7.0.



**Рис. 4.9.** *Схема установки для измерений спектрального распределения интенсивности фотолюминесценции: лазер (1), камера с образцом (2), фотоумножитель (3), усилитель(4), компьютер (5) (пояснения в тексте)*

#### 4.2.4.1. Фотолюминесценция наностержней оксида цинка

На рисунке 4.10 представлены, измеренные при комнатной температуре, зависимости интенсивности фотолюминесценции от длины волны для наностержней оксида цинка, нанесенных на стеклянные подложки по методике, описанной в параграфе 4.2.2, Разложение спектра люминесценции на отдельные кривые позволило установить, что данный спектр состоял из 4-х кривых с максимумами, расположенными при 379, 388, 399 и 418 нанометров. Также были определены еще два максимума в длинноволновой области, расположенные при 520 нм и 567 нм.

Ранее было установлено, что в микро и наноструктурах оксида цинка наблюдаются две полосы люминесценции – в УФ области (370-450 нм) и видимом диапазоне (450-670 нм) [73, 74]. В литературе принято считать, что данные полосы обусловлены следующими рекомбинационными переходами:

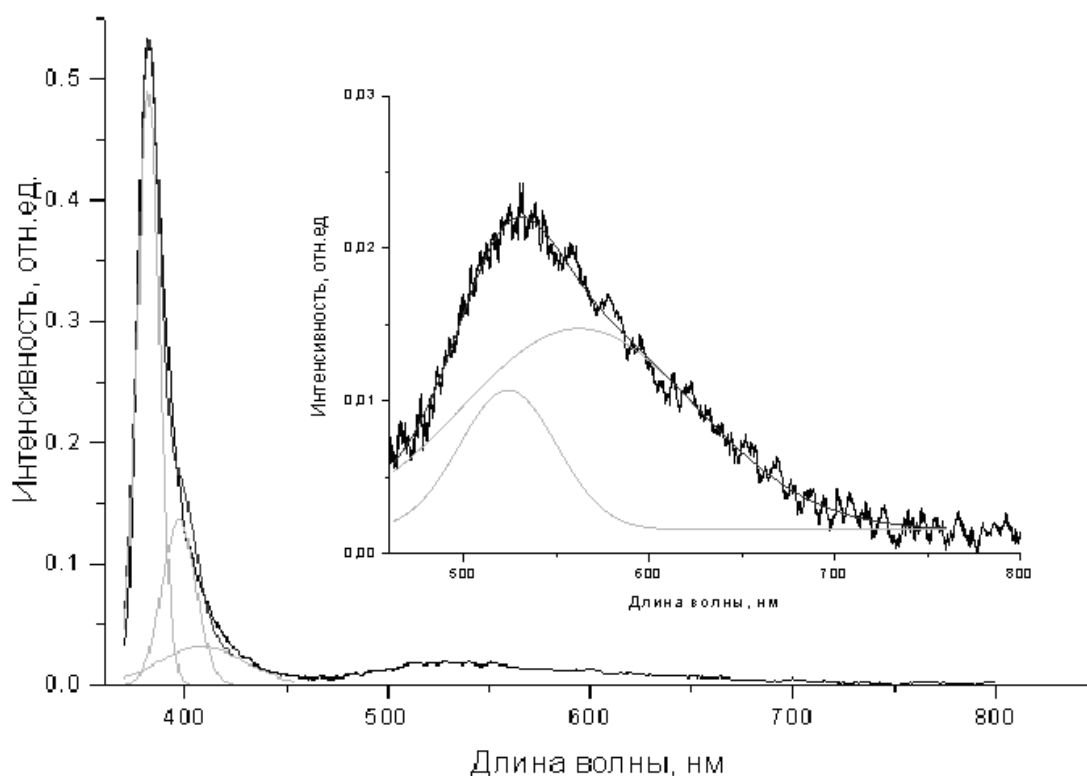
-рекомбинация свободных экситонов в объеме и на поверхности оксида цинка и их фононные повторения (370-390 нм) [73, 74];

-рекомбинация на мелких донорах/акцепторах или структурных дефектах (как правило, атомы цинка в междоузлиях) (405-430 нм) [73, 74];

-рекомбинация на глубоких донорных/акцепторных уровнях (вакансии кислорода и цинка) (470-670 нм) [73, 74].

С учетом вышесказанного, максимумы ФЛ, наблюдаемые при 379 нм и 399 нм следует считать обусловленными рекомбинацией свободных экситонов и их фононным повторениям, соответственно [73, 74].

В процессе формирования наноструктур на основе оксида цинка могут возникать точечные дефекты, такие как вакансии кислорода и цинка в различных зарядовых состояниях и атомы кислорода и цинка в междоузлиях [73, 74]. В [73, 74], полагают, что максимум при 418 нм, который наблюдался на рисунке 4.10, обусловлен нейтральными атомами цинка в междоузлиях.



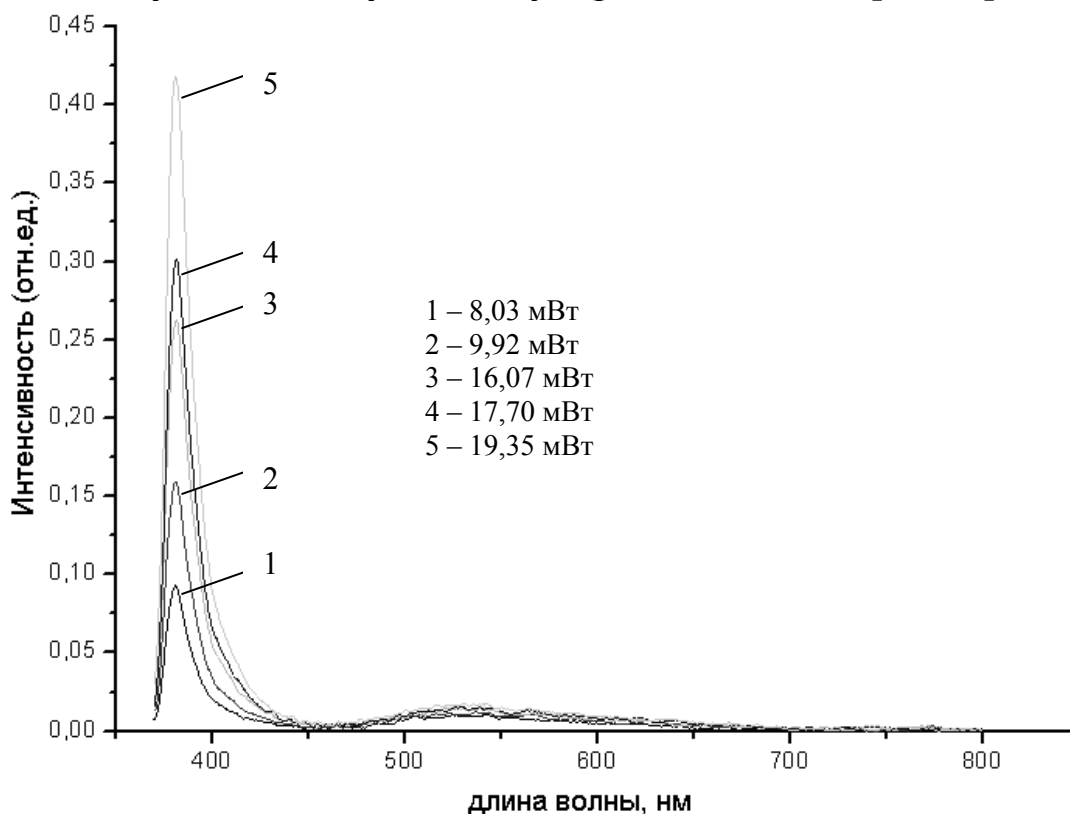
**Рис. 4.10. Спектры фотолюминесценции оксида цинка**

Разложение спектра на отдельные максимумы выполнено с помощью программного обеспечения OriginLab 7.0. На вставке показано разложение пика ФЛ в области 528 нм на максимумы с помощью программного обеспечения OriginLab 7.0

Согласно [73, 74], максимумы ФЛ, наблюдаемые при 528 нм и 567 нм, могут быть обусловлены вакансиями кислорода и двукратно ионизированными вакансиями цинка.

Отношение интенсивности максимума ФЛ в УФ диапазоне к интенсивности ФЛ максимума в видимом диапазоне составляет 200, что указывает на высокую степень кристалличности структуры полученных образцов и малую концентрацию биографических дефектов (вакансий кислорода и цинка), характерных для оксида цинка [73, 74].

В наноструктурах существуют различные каналы рекомбинации, созданные локальными уровнями в объеме и на поверхности данных наноструктур [17]. От их структурных свойств (стехиометрия, концентрация поверхностных и объемных состояний и т. д.) зависит конкурентное распределение потоков носителей, обеспечивающих излучательную и безизлучательную рекомбинации [72-75].



**Рис. 4.11.** Зависимости интенсивности фотолюминесценции оксида цинка от длины волны, измеренные при различных значениях мощности возбуждающего света

Характерная зависимость интенсивности фотолюминесценции от мощности возбуждающего излучения, позволяет определить наличие

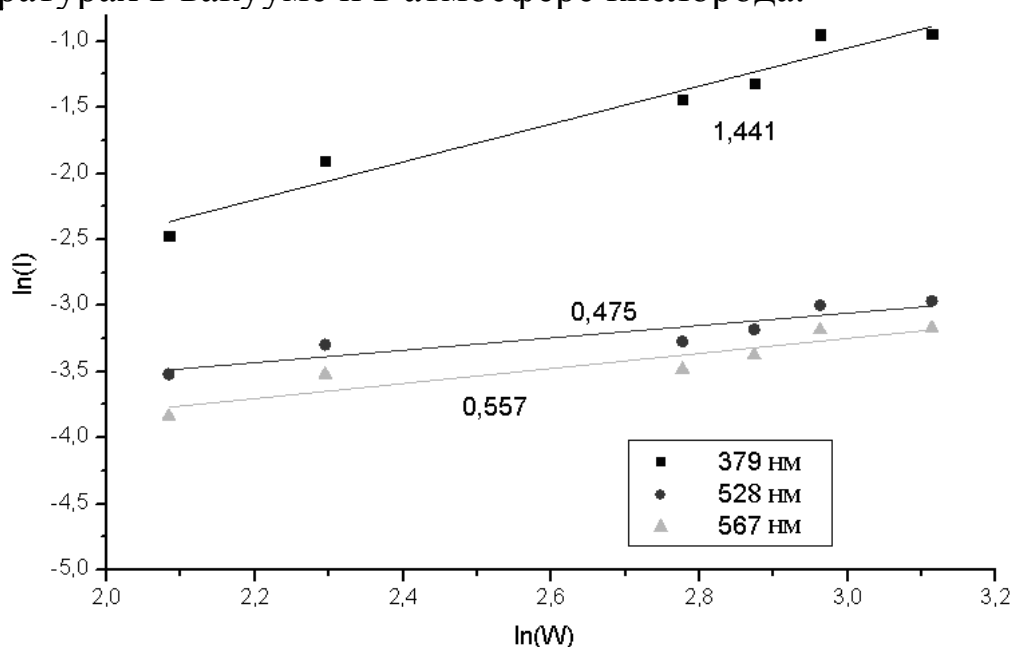
или отсутствие гашения ФЛ, обусловленное внешними факторами и определить его природу [75-78].

Спектры ФЛ наностержней оксида цинка (рис. 4.11), измеренные при различных значениях мощности возбуждающего излучения, для анализа их закономерностей, разлагались на отдельные элементарные гауссианы. Полученные зависимости интенсивности отдельного пика от мощности возбуждающего излучения в двойном логарифмическом масштабе показаны на рис. 4.12.

Предполагая, что интенсивность ФЛ зависит от мощности по степенному закону, из рисунка 4.12 были определены коэффициенты угла наклона данной зависимости, которые составили 0.557, 0.475, 1.441 для соответствующих пиков при 567, 528, 379 нм.

Как упоминалось ранее, ФЛ в оксиде цинка обусловлена рекомбинацией свободных экситонов (379 нм) и рекомбинацией на дефектных уровнях (528 и 567 нм).

Исследования зависимости интенсивности ФЛ оксида цинка  $I$  от мощности возбуждающего излучения  $W_{exc}$  было проведено рядом авторов в работах [75-78]. Возбуждение ФЛ осуществлялось излучением с энергией фотона, превышающей ширину запрещенной зоны оксида цинка. Исследования проводились при комнатных температурах в вакууме и в атмосфере кислорода.



**Рис. 4.12. Зависимость интенсивности максимумов фотолуминесценции наностержней оксида цинка от мощности возбуждающего света**

Установлено [75], что интенсивность ФЛ зависит от мощности возбуждающего излучения как:

$$I \sim W_{\text{exc}}^n \quad (4.3)$$

Показано, что показатель степени  $n$  в выражении (4.3) для интенсивности экситонной полосы свечения находится в диапазоне  $1 < n < 2.1$  [75]. Такое поведение интенсивности свечения обусловлено тем, что при низких интенсивностях возбуждения вероятность возникновения экситонов мала [75].

Показатель степени в выражении (4.3) для экситонной полосы свечения при комнатных температурах изменяется в зависимости от условий измерений [78]. При этом параметр  $n$  принимал значения 1.15 и 1.5 в вакууме и на воздухе, соответственно [78]. При этом переход от линейной к сверхлинейной зависимости  $I \sim W^n$  был обусловлен участием в рекомбинационных процессах поверхностных состояний, в случае оксида цинка созданных адсорбированным на поверхности кислородом. Как показано в [78], поверхностный заряд способствует диссоциации экситонов.

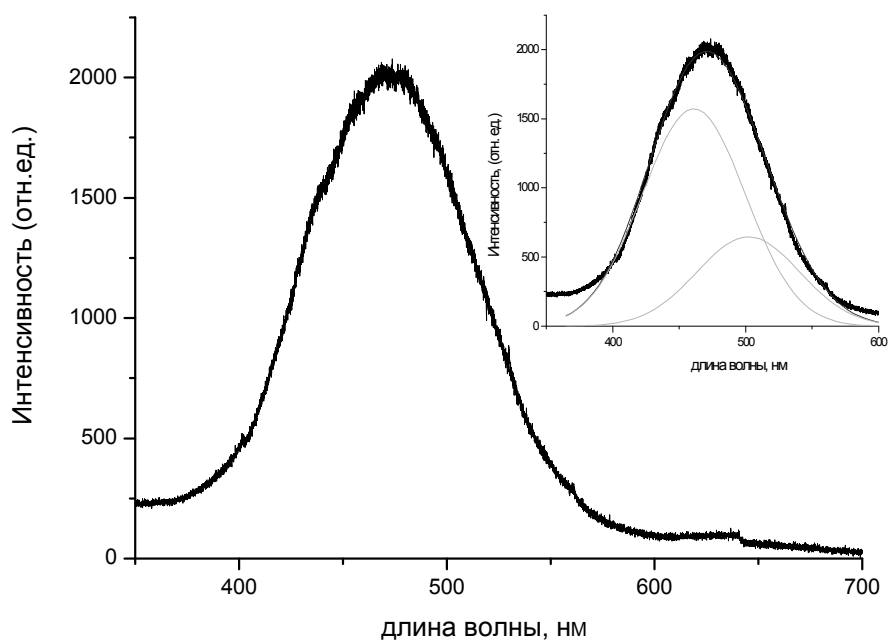
Сублинейная зависимость интенсивности свечения  $I(W_{\text{exc}})$  для максимумов в видимом диапазоне свечения оксида цинка наблюдалась в [75-78], где было показано, что для низких мощностей возбуждения (0.035 мВт-1 мВт) вероятность образования экситонов мала и более вероятными переходами являются переходы при участии свободных носителей на соответствующие дефектные уровни. При этом интенсивность свечения на дефектных уровнях зависит от  $W_{\text{exc}}$  линейно. С последующим ростом мощности возбуждения (3 мВт-35 мВт) вероятность образования экситонов увеличивается и зависимость  $I(W_{\text{exc}})$  для дефектных уровней принимает сублинейный характер [75].

Таким образом, наблюдаемые значения параметра  $n$  для полос ФЛ наностержней оксида цинка хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами, и свидетельствует о том, что кислород, адсорбированный на поверхности наностержней оксида цинка, оказывает существенное влияние на процессы ФЛ в исследуемых образцах.

#### 4.2.4.2. Фотолюминесценция наночастиц оксида титана

При исследовании наночастиц  $\text{TiO}_2$  была обнаружена широкая полоса свечения в области 400-600 нм. Разложение полученного спектра на элементарные составляющие позволило определить положения двух максимумов ФЛ при 461 и 502 нм (рис. 4.13).

В ряде работ при анализе условий возникновения люминесценции в наноструктурах оксида титана при комнатной температуре [79-82] также было обнаружено, что свечение возникает в области длин волн 430-600 нм. Однако, механизмы фотолюминесценции  $\text{TiO}_2$  не установлены однозначно. Предполагается, что люминесценция в длинноволновой области (550-600 нм) обусловлена структурными дефектами на поверхности оксида титана, примесями и междоузельными атомами, а в видимом и УФ диапазоне (430-540) – вакансиями кислорода и связанными экситонами (self trapped excitons-STE) [80]. В данном случае связанным экситоном считается пара – двукратно ионизированная вакансия кислорода – электрон, которые локализованы в элементарной ячейке  $\text{TiO}_6$ .

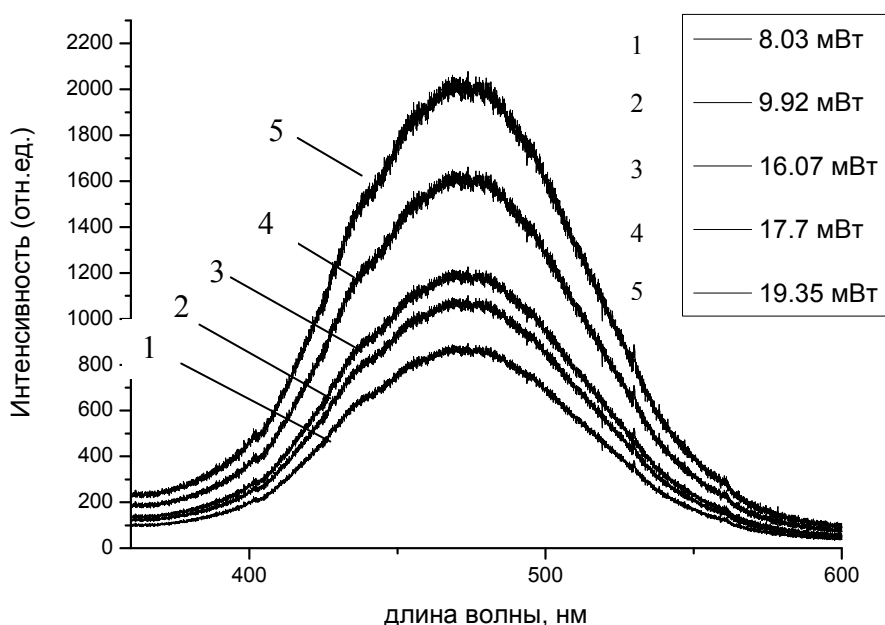


**Рис. 4.13.** Спектр фотолюминесценции наночастиц оксида титана (на вставке показано разложение спектра на максимумы с помощью программного обеспечения OriginLab 7.0)

Таким образом, можно предположить, что максимум при 502 нм может быть связан с вакансиями кислорода, а максимум при 461 нм

обусловлен экситонами, которые локализируются в элементарной ячейке  $\text{TiO}_6$ .

Спектры фотолюминесценции оксида титана при комнатной температуре, измеренные при разных мощностях возбуждающего света представлены на рис. 4.14. После их разложения на элементарные полосы ФЛ (см. параграф 4.2.4.1) строилась зависимость интенсивности свечения каждого максимума от мощности возбуждающего излучения (рис. 4.15), из которого, согласно уравнению (4.3), были определены показатели степени  $n$  зависимости интенсивности максимумов от мощности возбуждающего света. Оказалось, что интенсивность максимума при 461 нм увеличивается с показателем степени  $n = 1,92$ , а для максимума 502 нм  $n = 1.8$ .

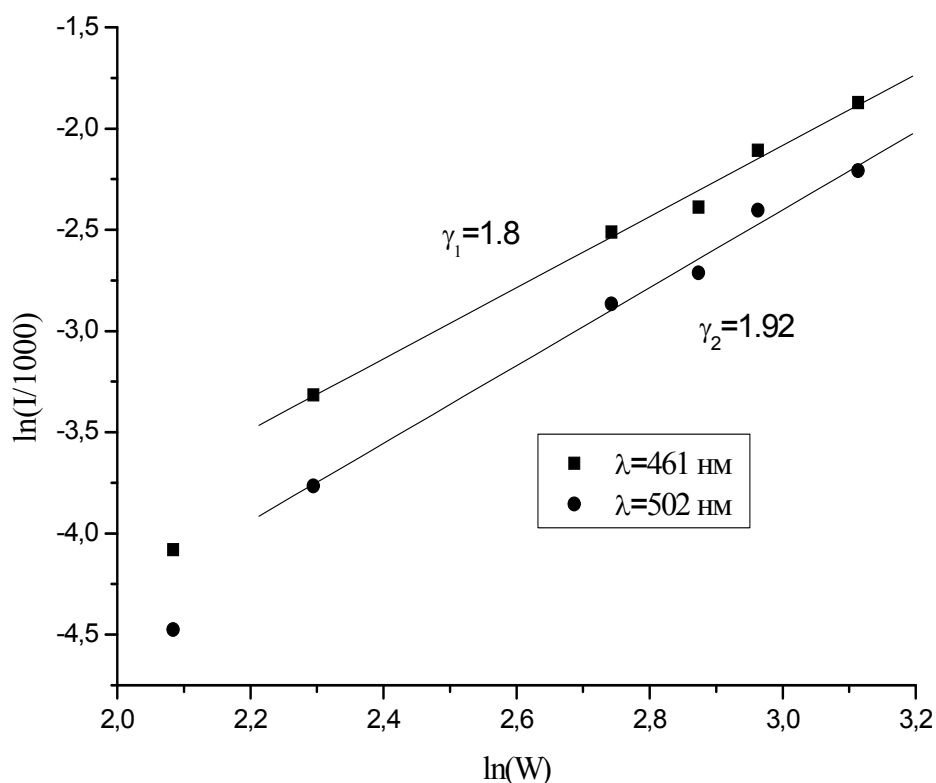


**Рис. 4.14. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от длины волны при различных значениях мощности возбуждающего света наночастиц оксида титана**

Механизм ФЛ наноструктур оксида титана отличается от механизма ФЛ в оксиде цинка тем, что в  $\text{TiO}_2$  отсутствуют свободные экситоны, а полосы ФЛ обусловлены вакансиями кислорода и связанными экситонами [79-82]. В литературе нет четкого описания конкретных физических причин, обуславливающих зависимости интенсивности свечения от мощности возбуждения для наноструктур оксида титана. Однако, модель квадратичной зависимости  $I(W_{\text{exc}})$  предложена авторами работы [83] для полупроводниковых квантовых

точек. В данной работе предполагается, что квадратичная зависимость  $I(W_{\text{exc}})$  обусловлена захватом носителей на локальные уровни на границе раздела InAs/GaAs (с последующей безизлучательной рекомбинацией), что, существенно уменьшает концентрацию неравновесных носителей.

В исследуемых наночастицах оксида титана нет внутренних межфазных границ раздела. Единственной границей раздела с внешней средой служит поверхность наночастиц. Известно, что молекулярный кислород адсорбируется на поверхности оксидов металлов при комнатных температурах и при переходе в хемосорбированное состояние способен захватывать электроны из зоны проводимости [82]. Концентрация поверхностного хемосорбированного на поверхности кислорода ограничена пределом Вейца [82]. Следовательно, при возбуждении зона-зонных переходов в оксиде титана возможны конкурирующие процессы – излучательная рекомбинация, захват электронов на поверхностные центры и безизлучательная рекомбинация.



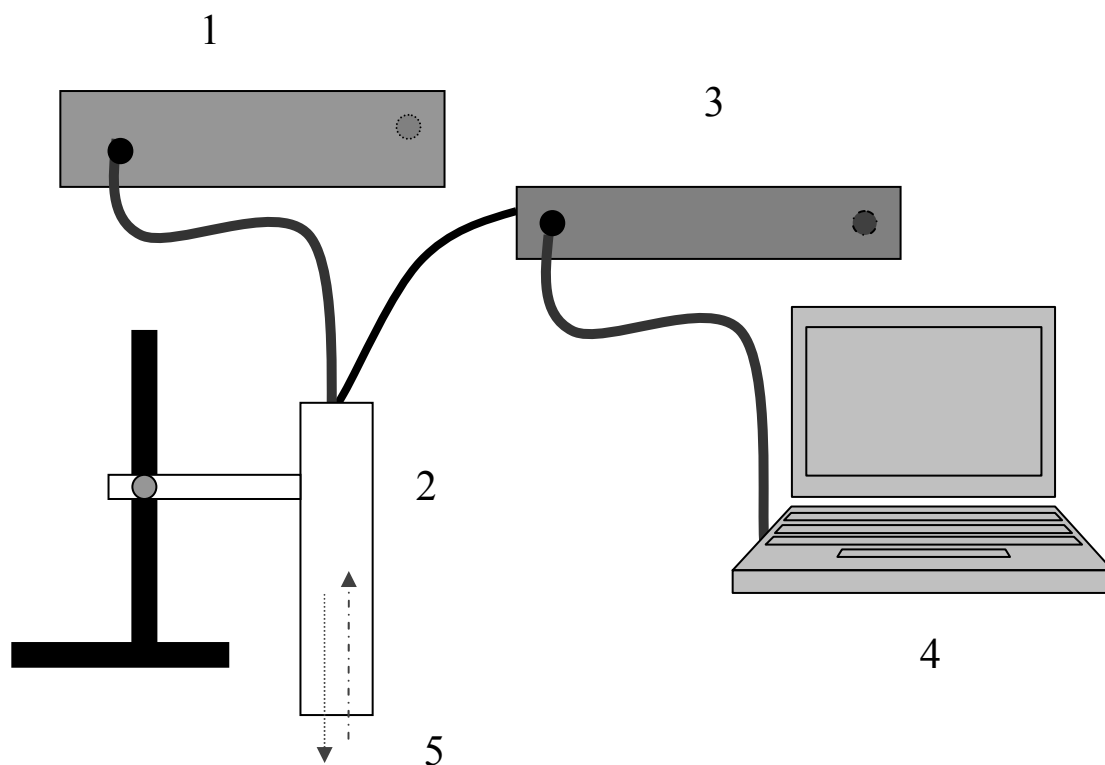
**Рис. 4.15. Зависимость интенсивности фотолуминесценции наночастиц оксида титана от мощности возбуждающего света**

Согласно [83] при достаточно высоких мощностях возбуждения (более 40 мВт) в результате полного заполнения локальных уровней

(вакансии кислорода) носителями заряда зависимость  $I(W_{\text{exc}})$  переходит из квадратичной в линейную. Однако, в случае рис. 4.15 подобного перехода не наблюдалось, в виду ограниченного верхнего предела мощности используемого лазера.

#### 4.2.4.3. Зонные диаграммы наноструктур оксида цинка и оксида титана

Ранее было показано, что нановолокна оксида цинка и наночастицы оксида титана, нанесённые на стеклянные подложки, обладали развитой (шероховатость больше 100 нм) поверхностью. Это приводит к рассеянию света, проходящего через образец и делает неприменимым метод пропускания света для определения ширины запрещенной зоны. Поэтому определение ширины запрещенной зоны данных неоднородных структур проводилось с помощью исследований спектров диффузного отражения.



**Рис. 4.16. Экспериментальная схема для измерения спектров отражения: 1 – источник света, 2 – оптоволоконный коннектор, 3 – спектрометр, 5 – образец, 4 – компьютер.**

Экспериментальная схема для исследования спектров отражения представлена на рисунке 4.16. Она состояла из источника света (1) (Ocean Optics, 200-1100 нм), оптоволоконного Y – коннектора (2) (диаметр оптоволоконна 600 мкм), спектрофотометра (3) (Ocean Optics, 200-1100 нм), компьютера (4) (с программным обеспечением Ocean Optics для изучения спектров отражения). Плоскость поверхности образца (5) размещалась перпендикулярно коннектору (2).

Известно, что оптическая плотность вещества  $D$  связана с коэффициентом диффузного отражения  $R$  соотношением [63]:

$$D = \ln\left(\frac{1}{R}\right) \quad (4.4)$$

Полученные спектры отражения для определения ширины запрещенной зоны результаты представлялись в координатах (4.5) и (4.6) (рис. 4.17,а и 4.17,б). Определенные таким образом значения  $E_g$  составляли 3.24 эВ и 3.15 эВ для наностержней оксида цинка и наночастиц оксида титана, соответственно.

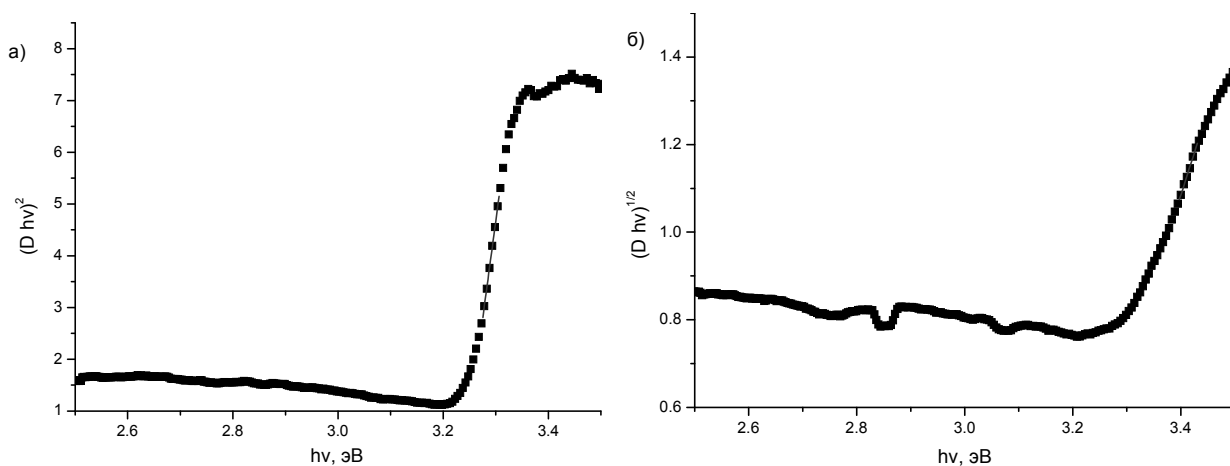
Оксид цинка и оксид титана являются полупроводниками n-типа с прямыми и непрямыми оптическими переходами, соответственно. Величина  $E_g$  для них определялась по краю поглощения согласно соотношениям 4.5 и 4.6 [64, 79]:

$$(D \cdot hv)^{\frac{1}{2}} \sim (hv - E_g) \text{ - для прямых оптических переходов (4.5)}$$

$$(D \cdot hv)^2 \sim (hv - E_g) \text{ - для непрямых оптических переходов (4.6)}$$

где  $D$  - оптическая плотность,  $hv$  - энергия кванта света.

Из литературы известно, что для наноструктур оксида цинка ширина запрещенной зоны изменяется в пределах 3.24-3.7 эВ в зависимости от размеров кристаллитов и степени легирования донорными примесями [64]. Для оксида титана аналогичные значения составляют 3.2-3.6 эВ [79]. Представленные выше результаты отличаются от приведенных литературных данных. Отличие в значениях ширины запрещенной зоны наностержней оксида цинка и наночастиц оксида титана могут быть обусловлены эффектом рассеяния света поверхностью образцов, что было показано в работах, посвященных наностержням и нанотрубкам [57, 59].



**Рис. 4.17. Зависимости оптической плотности от энергии для оксида цинка (а) и оксида титана (б)**

Поскольку структурные особенности полученных образцов не позволяют предельно точно определить ширину запрещенной зоны из спектров пропускания и отражения, для построения зонной диаграммы исследуемых образцов были сделаны соответствующие поправки относительно величины  $E_g$ . В частности, для оксида цинка ширина запрещенной зоны  $E_g$  определялась как:

$$E_g = E_{ex} + E_b \quad (4.7)$$

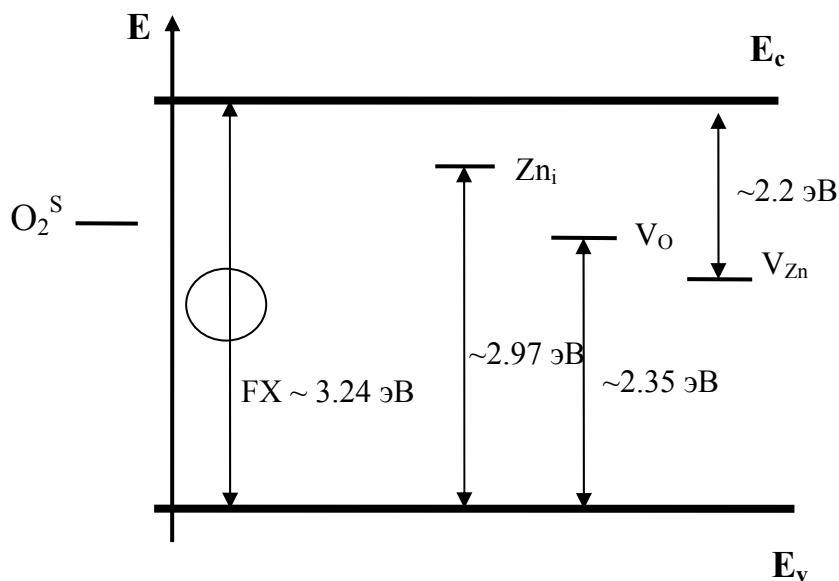
$E_{ex}$  – соответствует энергии аннигиляции свободных экситонов,  $E_b$  – энергия связи свободного экситона (0.06 эВ для оксида цинка). Таким образом, ширина запрещенной зоны с учетом поправок составляет 3.33 эВ для оксида цинка, что хорошо согласуется с литературными данными [74-76]. Для оксида титана ширина запрещенной зоны принималась равной 3.2 эВ.

Зонные диаграммы наностержней оксида цинка и наночастиц титана представлены на рис. 4.18 и 4.19, соответственно.

При зона-зонном возбуждении оптических переходов в оксиде цинка образуются электронно-дырочные пары, которые принимают участие в следующих процессах (рис. 4.18):

- образование свободных экситонов (FX);
- рекомбинация свободных дырок с электронами на атомах цинка  $Zn_i$ ;
- рекомбинация электронов со свободными дырками на вакансиях кислорода  $V_O$ ;
- захват свободных дырок на вакансии цинка  $V_{Zn}$  и их рекомбинация со свободными электронами;

-захват свободных электронов на поверхности адсорбированным молекулярным кислородом  $O_2$  и, как следствие, безизлучательная рекомбинация со свободными дырками на поверхности [74-76]



**Рис. 4.18.** Зонная схема наностержней оксида цинка (пояснения в тексте)

При зона-зонном возбуждении оптических переходов в оксиде титана образуются электронно-дырочные пары, которые принимают участие в следующих процессах (рис. 4.19):

- образование связанных экситонов при участии вакансий кислорода;

- рекомбинация электронов со свободными дырками на вакансиях кислорода  $V_o$ ;

- захват свободных электронов на поверхности адсорбированным молекулярным кислородом  $O_2$  и, как следствие, безизлучательная рекомбинация со свободными дырками на поверхности [57, 59, 64]. Как известно [64], хемосорбированные молекулы кислорода создают на поверхности большинства полупроводников локальные уровни захвата электронов на глубине  $0.75 - 0.9$  эВ от дна зоны проводимости.

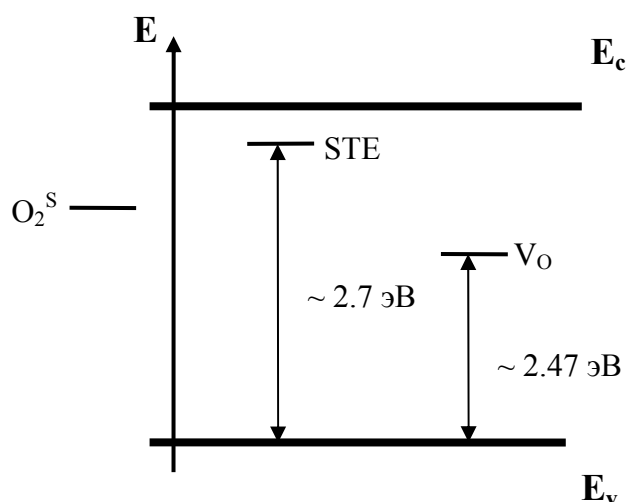


Рис. 4.19. Зонная схема наночастиц оксида титана (пояснения в тексте)

На основании зонных диаграмм изображенных на рис. 4.18 и 4.19, а также с учетом литературных данных [79], центры свечения для оксида цинка и оксида титана могут иметь следующие энергетические положения относительно дна зоны проводимости (таблица 4.1).

Таблица 4.1

**Энергетические положения центров свечения для оксида цинка и оксида титана относительно дна зоны проводимости**

<b>Наностержни оксида цинка (<math>E_g = 3.33</math> эВ)</b>		
Природа центра	Положение центра свечения относительно зоны проводимости, эВ	Энергия испускаемого фотона, эВ
свободные экситоны (FX)	-	3.24 эВ
атомы цинка в междоузлиях $Zn_i$	0.36 эВ	2.97 эВ
вакансии кислорода $V_O$	0.95 эВ	2.35 эВ
вакансии цинка $V_{Zn}$	2.2 эВ	2.2 эВ
<b>Наночастицы оксида титана (<math>E_g = 3.2</math> эВ)</b>		
связанные экситоны (STE)	0.58 эВ	2.7 эВ
вакансии кислорода $V_O$	0.81 эВ	2.47 эВ

## ГЛАВА 4.3. ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ И БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИДОВ ТИТАНА И ЦИНКА

### 4.3.1. Общие основные свойства порфиринов и электронные процессы в гибридных порфиринов-наноструктурах

Известно, что на поверхности оксида титана может адсорбироваться широкий спектр органических молекул [52, 57]. При адсорбции нескольких типов молекул на поверхности оксида титана возникали сложности с распознаванием каждого типа молекул адсорбатов, что указывало на низкую селективность оксида титана к органическим молекулам. Для улучшения селективности оксида титана применяют различные функциональные материалы, такие как красители, мембраны, порфирины и др., которые формируют так называемые гибридные структуры [84]. Порфирины особенно интересны, поскольку являются оптически активными [85-87].

Порфирины – это ярко окрашенные, азотосодержащие пигменты, в основе структуры которых лежит шестнадцатигранный макроцикл, состоящий из четырех молекул пиррола и мостиков (многоконтурная сопряженная система). Молекула порфирина содержит координационную полость, радиусом около  $2\text{\AA}$ , ограниченную атомами азота N. Важнейшим свойством порфиринов является то, что молекула порфирина содержит ионы металлов разной степени окисления ( $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ,  $M^{4+}$ ). В результате образуются комплексные соединения порфиринов, т.н. *металлопорфирины*, обладающие разнообразными структурными и химическими особенностями, а также высокой биологической и каталитической активностью. Порфирины демонстрируют повышенную фотокаталитическую активность при наличии металла в их структуре [85-87].

Порфирины характеризуются поглощением света в УФ (полоса Soret) и видимом (Q-полоса) диапазонах, а также фотолюминесценцией в области 600-700 нм, обусловленной переходами между молекулярными уровнями порфирина [85-87].

Влияние металлопорфиринов на фотокаталитические свойства образцов  $TiO_2$  были изучены, в частности в работах [85-87]. Металлопорфирины на основе меди, железа и марганца были исследованы с целью определения наиболее эффективного порфирина для улучшения фотостабильности и фотокаталитических свойств поликристаллов оксида титана со структурой анатаза.

Установлено, что наиболее эффективным из всех порфиринов является порфирин на основе меди.

Механизм взаимодействия между  $TiO_2$  и порфирином обусловлен образованием молекулярных комплексов между  $TiO_2$  и порфирином [85-87], в результате чего наблюдается смещение пика поглощения порфирина в ИК в области от 5 до 9 нм. В работах [85-87], наблюдалось тушение свечения порфирина в результате формирования гибридной наноструктуры между оксидом титана и порфирином, которое сопровождается переходом электронов из возбужденного состояния порфирина в зону проводимости оксида титана.

#### **4.3.2. Формирование и оптические свойства гибридных наноструктур $TiO_2$ -порфирин**

В случае нанесения порфирина на поверхность оксида металла, величина площади поверхности оксида металла изменяется, поскольку морфология поверхности оксида металла изменяется в результате воздействия порфирина [89]. При исследовании закономерностей формирования структуры тонкая плёнка оксида олова-порфирин, установлено, что порфирин формирует на поверхности тонких плёнок оксида олова однородный слой. Образование указанного слоя приводило к уменьшению шероховатости поверхности данных структур по сравнению с поверхностью плёнок оксида олова до нанесения порфирина. Также наблюдалось смещение пиков поглощения порфирина на 7 нм в ИК диапазон. Толщина слоя порфирина, нанесенного на стекло, была примерно 15 нм [89].

Процесс нанесения наночастиц оксида титана на стеклянные подложки детально описан в параграфе 4.2.2. Полученные образцы помещались на 1 минуту в раствор порфирина *5,15-ди (н-нонил), 10,20-ди (4-пиридил) порфиринатоолово дихлорид* (химическая структура показана на рис. 4.20) в хлороформе с концентрацией  $10^{-3}$  М. После экспозиции в растворе полученные образцы просушивались на воздухе при комнатной температуре в течение 15-20 мин. Толщина слоя порфирина, нанесенного на оксид титана, рассчитанная исходя из объема (использовался фиксированный дозатор) нанесенного порфирина и площади образца, составила 6-7 нм.

В результате нанесения порфирина на поверхность  $\text{TiO}_2$  происходили существенные изменения в спектрах поглощения и фотолюминесценции образцов  $\text{TiO}_2$  [84].

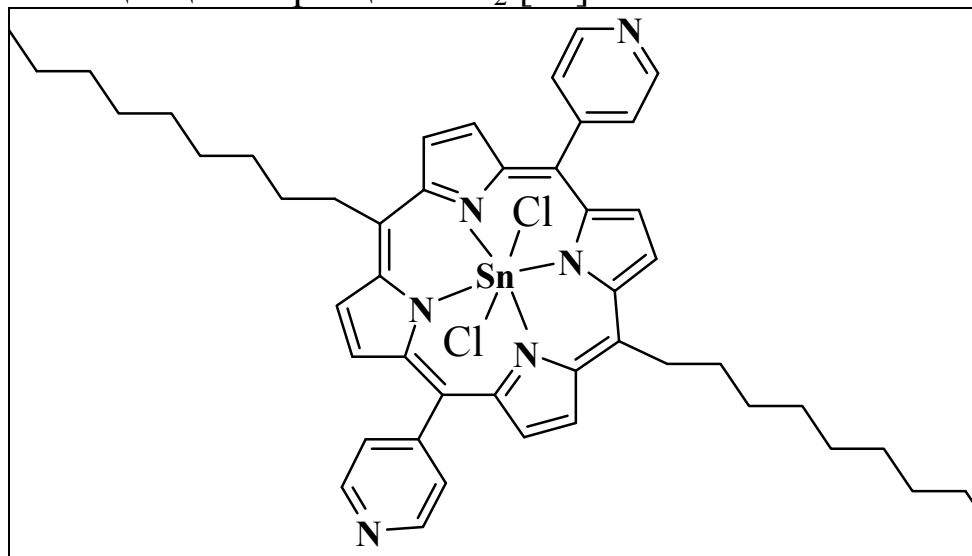


Рис. 4.20. Химическая структура 5,15-ди (n-нонил),10,20-ди (4-пиридил) порфириinatoолово дихлорида

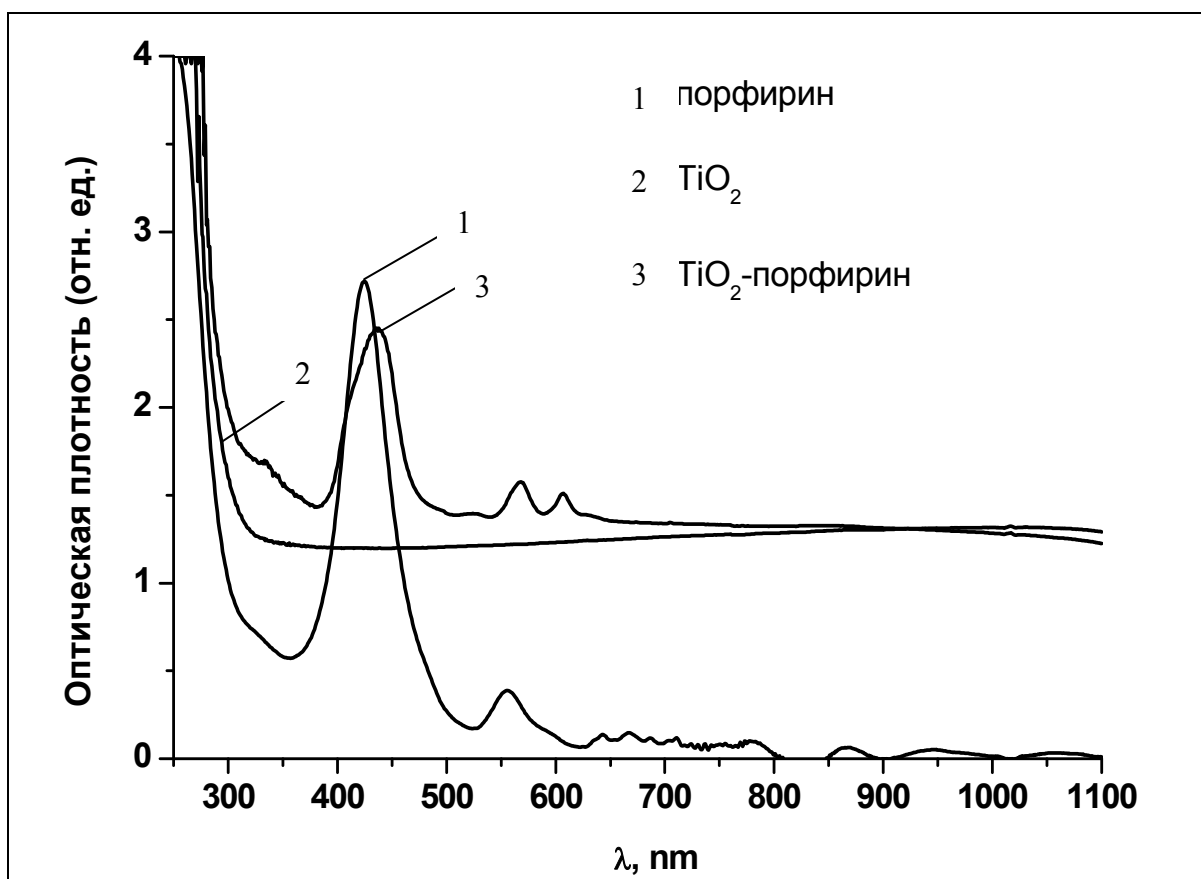
На спектре поглощения исходного порфирина на стекле (рис. 4.21) наблюдалась полоса поглощения в области 400-440 нм (полоса Сорре) с максимумом при 424 нм и Q-максимумы (550 и 580 нм) [88]. Процессы взаимодействия порфирина со светом обусловлены возбуждением  $\pi$ -электронов в пиррольных и бензольных кольцах. Полоса Сорре появляется благодаря переходам электронов из основного во второе возбужденное состояние молекулы порфирина, а Q-максимумы – из основного в первое возбужденное состояние порфирина [88].

Формирование структуры « $\text{TiO}_2$  – порфирин» приводило к смещению на спектре поглощения полосы Сорре порфирина в ИК диапазон на 5 нм, указывая на взаимодействие между  $\text{TiO}_2$  и порфирином. Эволюция спектров поглощения сопровождалась изменениями фотолюминесценции образцов порфирина до и после нанесения его на поверхность  $\text{TiO}_2$  (рис. 4.22).

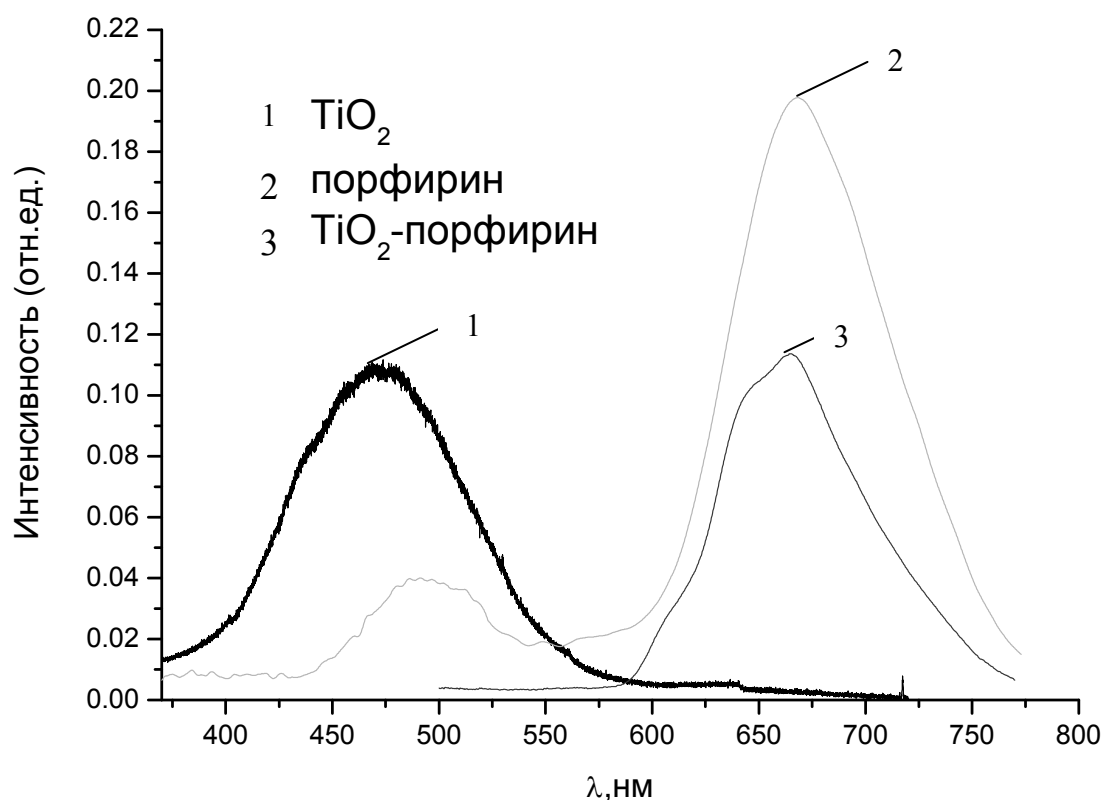
Спектр фотолюминесценции порфирина, нанесенного на стеклянную подложку, характеризуется ассиметричным пиком в области 600-750 нм (кривая 3, рис. 4.22). Спектр ФЛ чистого оксида титана представляет собой полосу свечения в области 400-550 нм. После формирования структуры « $\text{TiO}_2$  – порфирин» в результате

взаимодействия оксида титана с порфирином интенсивность пика ФЛ чистого  $\text{TiO}_2$  уменьшился в три раза, а его положение сместилось в ИК область на 10 нм, в то время как пик, связанный с порфирином, увеличился в 2 раза и сместился до 675 нм.

Фотолюминесценция порфирина обусловлена наличием атома металла (олова) в центре макромолекулы (рис. 4.20) [88]. Согласно работам [88,89], в результате резонансного поглощения света порфирином (полоса Сорре) происходит переход электронов из равновесного состояния на второе возбужденное состояние порфирина. Со второго возбужденного состояния электроны переходят на уровни, соответствующие металлу, на которых и происходит их последующая излучательная рекомбинация [88].



**Рис. 4.21. Спектры поглощения порфирина, нанесенного на стекло 1, наночастиц  $\text{TiO}_2$ , нанесенных на стекло 2, а также порфирина, нанесенного на поверхность  $\text{TiO}_2$  3 [84]**



**Рис. 4.22. Спектры ФЛ наночастиц  $\text{TiO}_2$ , нанесенных на стекло 1, порфирина, нанесенного на стекло 2, а также порфирина, нанесенного на поверхность  $\text{TiO}_2$  3 [84]**

Известно [85-88], что в наноструктурах оксид титана-порфирин, при резонансном возбуждении порфирина (свет в диапазоне 420-430 нм) электроны из 2-го возбужденного состояния порфирина переходят в зону проводимости оксида титана. Было показано, что электронам энергетически выгодно переходить из порфирина в оксид титана. Возможность формирования барьеров между оксидом титана и порфирином на границе раздела не рассматривалась [85-88].

Возбуждение спектров ФЛ наноструктур  $\text{TiO}_2$ -порфирин, представленных на рис. 4.22, проводилось при помощи УФ лазера с длиной волны 355 нм, что на 90 нм меньше резонансной длины волны поглощения порфирина [84].

В работе [90] формирование структур полупроводник-порфирин сопровождалось гашением ФЛ порфирина. Основной причиной, согласно авторам, является формирование комплексов безизлучательной рекомбинации. В результате релаксации на более низкие энергетические уровни, часть электронов возвращалась в равновесное состояние без испускания квантов света, что приводило

к более низкой интенсивности ФЛ порфирина по сравнению с результатами работы [88].

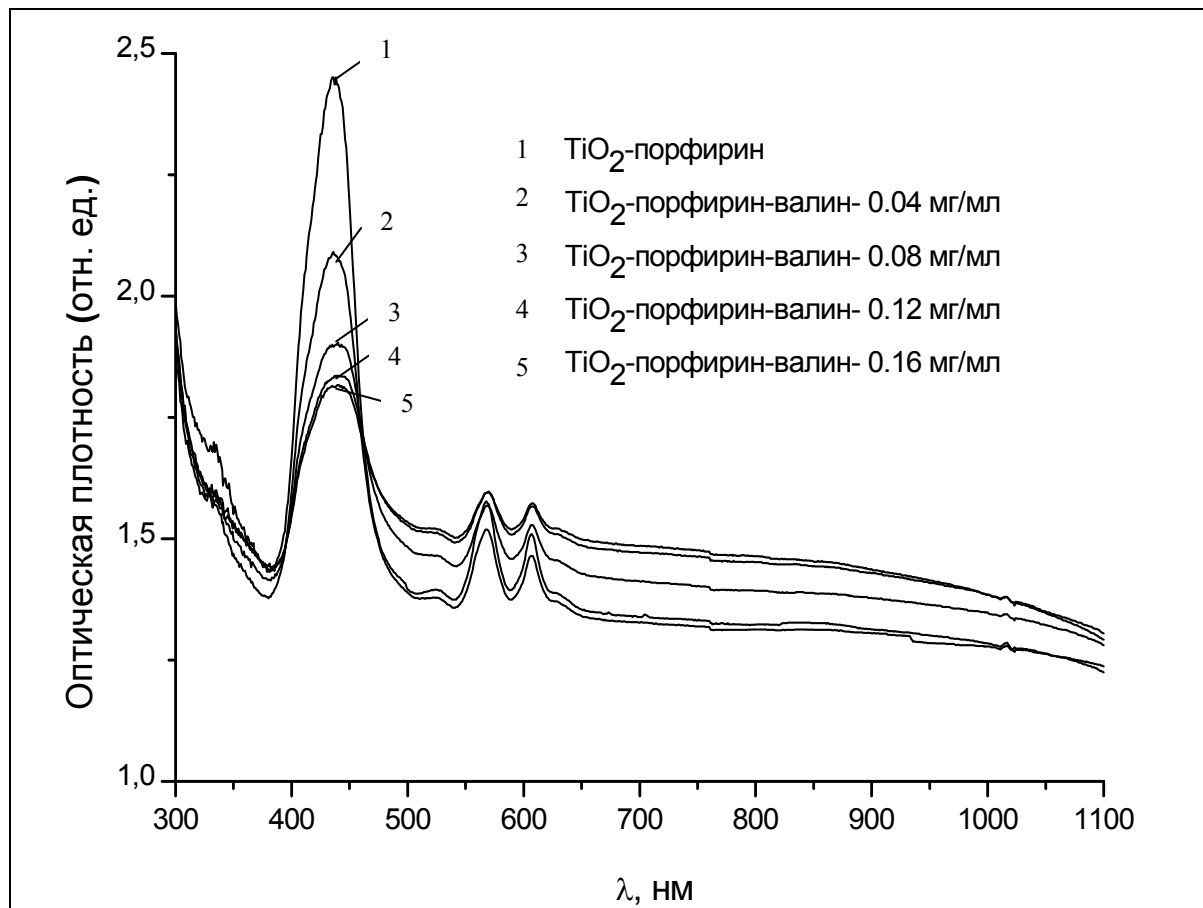
Как видно из рис. 4.22, в результате формирования наноструктур  $\text{TiO}_2$ -порфирин наблюдалось усиление полосы фотолюминесценции порфирина и ее смещение в ИК область спектра [84]. Дополнительно к этому, происходило уменьшение по интенсивности и смещение полосы  $\text{TiO}_2$  в ИК диапазон (рис. 4.21). Изменение положения максимумов спектров поглощения и ФЛ порфиринов в наноструктурах  $\text{TiO}_2$ -порфирин указывают на изменение их электронной структуры, что может быть обусловлено формированием структуры оксид металла-порфирин [88, 90].

Анализ спектров оксида титана до и после нанесения порфирина показал, что после нанесения порфирина происходило существенное уменьшение интенсивности ФЛ оксида титана и наложение на ее спектр полосы Сорре и Q-максимумов (420-580 нм), характерных для порфирина. Таким образом, вслед за [84] можно предположить, что при возбуждении комплексов оксид титана-порфирин светом из УФ диапазона происходит передача энергии от  $\text{TiO}_2$  к порфирину, т.е. свет, излучаемый  $\text{TiO}_2$  в области поглощения порфирина поглощался порфирином и затем им же переизлучался в ИК диапазоне (рис. 4.21).

#### *4.3.2.1. Оптический сенсор на основе наночастиц оксида титана, модифицированных порфирином, для детектирования валиновой аминокислоты*

Аминокислоты – это сложные молекулы, образующие белки, участвующие в обмене веществ в организме человека и животного. Существует двадцать основных видов аминокислот, каждый из которых содержит уникальную функциональную группу, определяющую основные свойства аминокислоты, такие как размер, форма, заряд, способность к образованию водородных связей, гидрофильность/гидрофобность и химическая активность. Валин ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ) – одна из наиболее важных аминокислот, которая является аминокислотой с разветвленной цепью, гидрофобна и обычно локализована внутри белка. Как стимулирующий агент, валин способствует росту мышц и регенерации тканей [84]. Валин можно использовать в качестве пищевой добавки [84], а также диетической добавки для лекарственных средств и кормов для животных и связанных продуктов. Из-за вышеупомянутых свойств, валин часто

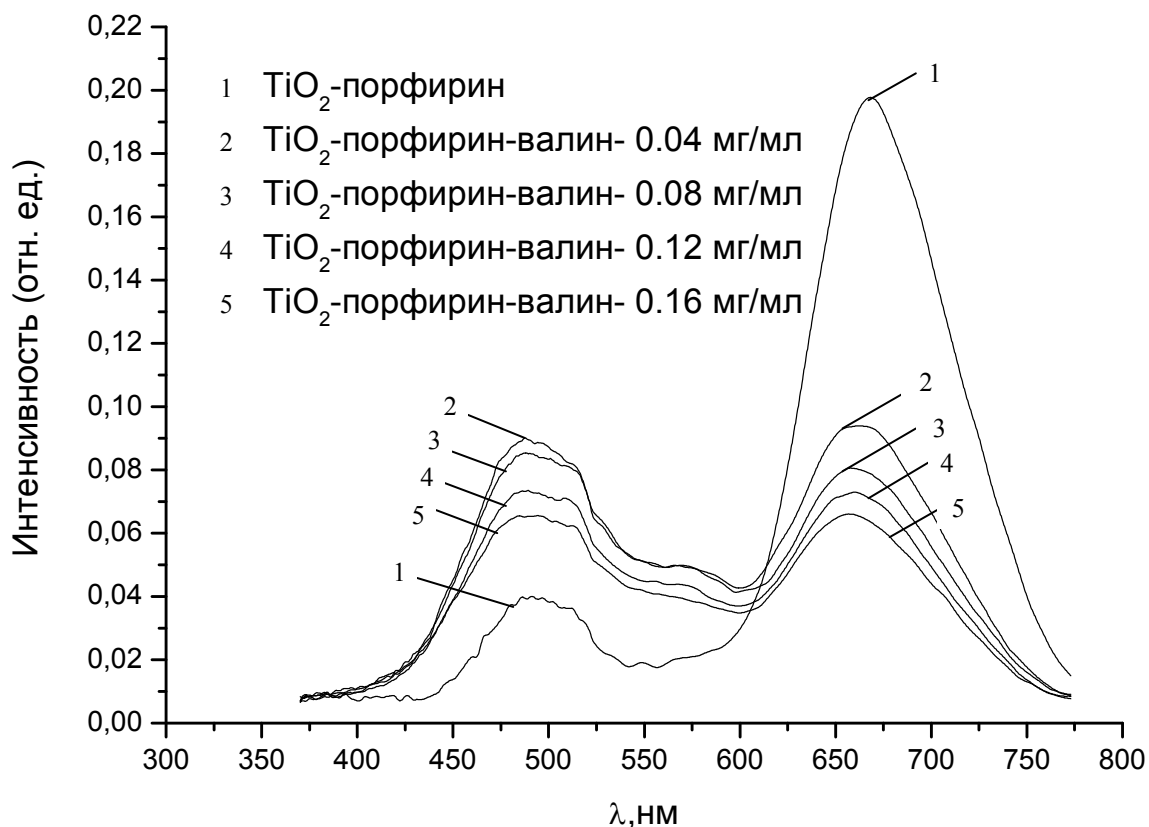
используют спортсмены (в сочетании с лейцином и изолейцином) в качестве стимулирующего вещества. Однако, высокая концентрация валина может вызывать заболевания почек или печени. Таким образом, определение концентрации этой аминокислоты в организме человека является важной задачей в медицине [84].



**Рис. 4.23. Спектры поглощения, указанных на рисунке наноструктур, до и после взаимодействия с валином [84]**

Для определения адсорбционной чувствительности (АЧ) к аминокислоте наноструктур TiO<sub>2</sub>-порфирин были приготовлены водные растворы валина различной концентрации от 0.04 до 0.16 мг/мл. Подготовка образцов к измерениям проводилась путем нанесения 10 микролитров раствора валина на поверхность наноструктур TiO<sub>2</sub>-порфирин. По истечении 10 минут образцы промывались водой, чтобы убрать молекулы валина, которые не вступили во взаимодействие с поверхностью образца, и просушивались в воздушном потоке, после чего проводились измерения оптических свойств данных образцов. При этом

коэффициент поглощения структуры  $\text{TiO}_2$ -порфирин уменьшается с увеличением концентрации валина (рис. 4.23).



**Рис. 4.24. Спектры фотолюминесценции, указанных на рисунке наноструктур, до и после взаимодействия с валином**

Значительные изменения наблюдались также в интенсивности сигнала ФЛ и в положении пиков после взаимодействия с валином (рис. 4.24). Адсорбция валина привела к тушению и смещению полосы излучения Сорре в УФ область. В то же время, наблюдалось уменьшение интенсивности излучения в области пика, соответствующего  $\text{TiO}_2$  при увеличении концентрации валина, хотя первоначально интенсивность ФЛ пика  $\text{TiO}_2$  возросла. Полученные результаты свидетельствуют о взаимодействии структуры  $\text{TiO}_2$ -порфирин и аминокислоты, которое приводит к уменьшению оптической активности порфирина.

Установлено, что в отсутствии валина, взаимодействие структур  $\text{TiO}_2$ -порфирин с молекулами воды (без просушивания образцов) приводило к уменьшению ФЛ и величины коэффициента поглощения порфирина. Просушивание образцов в воздушном потоке приводило к возвращению сигналов ФЛ и коэффициента поглощения к

исходным значениям благодаря удалению значительной части молекул воды с поверхности образца.

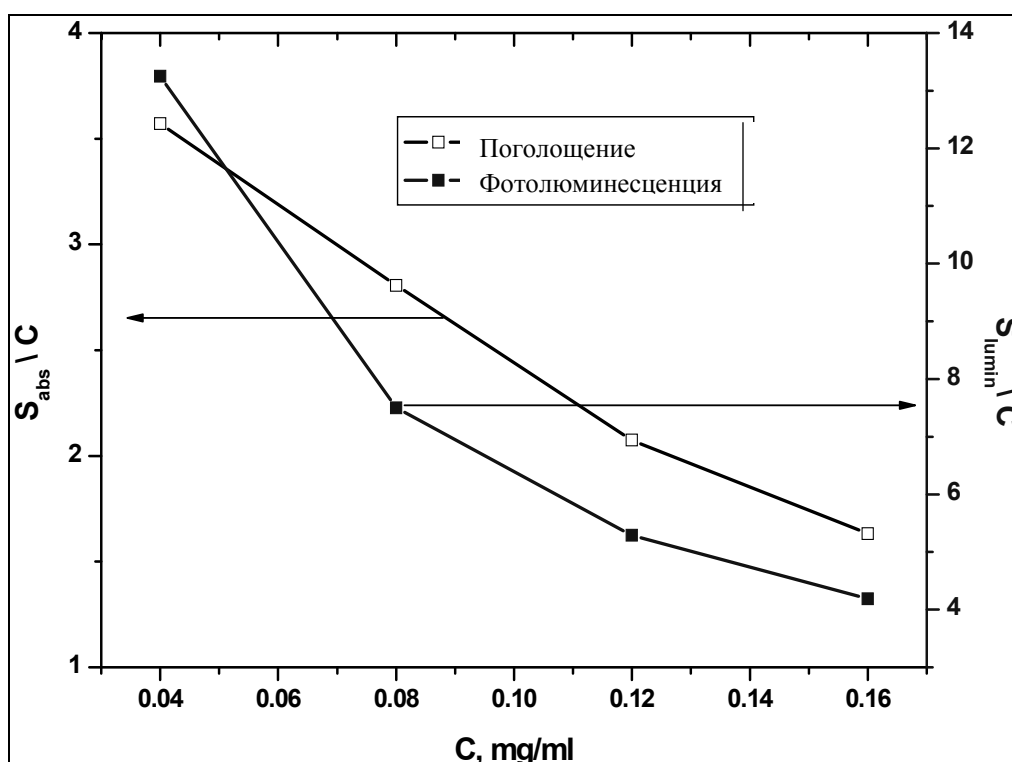
Дополнительно проведенные исследования взаимодействия чистого  $TiO_2$  с молекулами валина не показали существенных изменений интенсивности и положения пиков в спектре ФЛ оксида титана. Исследования взаимодействия чистого порфирина с валином, проведенные с помощью измерений спектров поглощения и ФЛ порфирина, нанесенного на поверхность стекла, также не показали существенных изменений оптических свойств порфирина.

Таким образом, адсорбционная чувствительность к аминокислоте проявляется только в случае образования структуры оксид титана-порфирин, а не в случае чистого оксида титана или самого по себе порфирина.

На основе данных по исследованиям ФЛ и поглощения структуры оксид титана-порфирин был рассчитан отклик (S) оптического сенсора на аминокислоту валин:

$$S = \frac{S_0}{S_{Val}} \quad (4.8)$$

где  $S_0$  и  $S_{Val}$  – величина сигнала (интенсивность ФЛ или величина



**Рис. 4.25.** Адсорбционная чувствительность оптического сенсора на основе покрытых порфирином наночастиц  $TiO_2$  к валину [84] (пояснения в тексте)

коэффициента поглощения, отн. ед.) структуры  $\text{TiO}_2$  – порфирина, измеренная до и после адсорбции аминокислоты, соответственно. АЧ сенсора определена как отношение сигнала сенсора ( $S$ ) к соответствующей концентрации валина ( $C$ ) согласно (4.8) [84]. Зависимость АЧ сенсора от концентрации аминокислоты изображена на рис. 4.25. Полученный оптический сенсор на основе  $\text{TiO}_2$ , покрытого порфирином, проявляет адсорбционную чувствительность к валину в диапазоне концентраций от 0,04 до 0,16 мг/мл.

Могут обсуждаться не менее трех возможных механизмов взаимодействия между наноструктурами  $\text{TiO}_2$ -порфирина и аминокислотой [84, 88, 90]:

- 1) Аминокислота вступает в химическое взаимодействие с порфирином и кардинально изменяет его фундаментальные свойства.
- 2) Адсорбция аминокислоты происходит на атомах металла в структуре порфирина, тем самым изменяет их электронную структуру, что приводит к уменьшению ФЛ полосы Сорре после адсорбции аминокислоты.
- 3) Адсорбция аминокислоты происходит на пиррольных и бензольных кольцах в молекуле порфирина, вовлекая тем самым  $\pi$ -электроны порфирина во взаимодействие.

Ранее было показано [84], что адсорбция аминокислоты на поверхности порфирина не приводила к существенным изменениям его свойств. Следовательно, первое предположение может быть отброшено в дальнейших рассуждениях.

В случае, если бы молекулы аминокислоты вступали во взаимодействие с атомами металла в молекуле порфирина, то должен был измениться только спектр ФЛ порфирина.

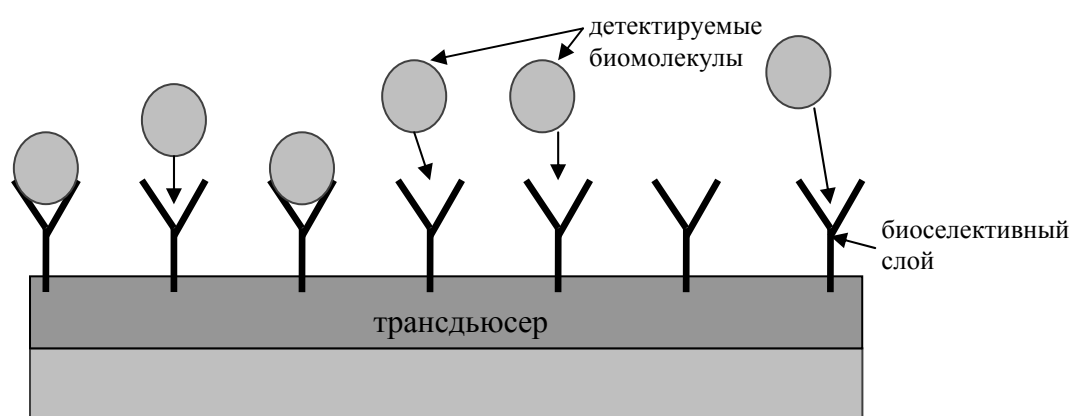
Поскольку адсорбция аминокислоты на поверхности наноструктур  $\text{TiO}_2$ -порфирина сопровождалась одновременным уменьшением оптической плотности и интенсивности ФЛ полосы Сорре, а также уменьшением интенсивности ФЛ  $\text{TiO}_2$ , можно предположить, что третий механизм более вероятен, поскольку без поглощения света с участием  $\pi$ -электронов процесс излучения света порфирином невозможен [84, 88, 90].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что наноструктуры  $\text{TiO}_2$ , модифицированные порфирином, в перспективе могут быть использованы как основа чувствительного слоя сенсора для детектирования аминокислот.

### **4.3.3. Иммуноферментный оптический биосенсор на основе наночастиц оксида титана для определения лейкоза крупного рогатого скота**

Ранее было показано, что наноструктуры оксида титана, благодаря их фотолюминесцентным свойствам и модификации поверхности органическими комплексами, могут применяться для создания оптических сенсоров. Поскольку биологические молекулы хорошо иммобилизируются на поверхности оксида титана, то можно рассматривать перспективы применения фотолюминесценции таких наночастиц в иммуноферментных биосенсорах для определения вирусов и других биологических веществ [52, 57, 63].

Иммуноферментные биосенсоры представляют собой сложную систему (рис.4.26.). Она состоит из биоселективного слоя и трансдьюсера [91-93]. В качестве биоселективного слоя выступают антигены или вирусы, а в качестве трансдьюсера - наноструктуры оксида металлов. Особенность иммуноферментной реакции состоит в том, что антигены и антитела одного и того же вируса взаимодействуют друг с другом по принципу «ключ-замок» формируя устойчивые комплексы. Данная особенность повышает селективность иммуноферментных биосенсоров по сравнению с другими видами данных устройств. Такой метод позволяет достаточно точно и просто проводить анализ взаимодействия биосенсора с определенным анализом (адсорбатом) [91-93].



**Рис. 4.26. Схема иммуноферментного биосенсора**

#### *4.3.3.1. Проблема диагностики лейкоза крупного рогатого скота*

Лейкоз крупного рогатого скота вызывается вирусом, поражающим организм животных еще на эмбриональном уровне, приводящим к аномальным процессам мутации клеток крови и новообразованиям в лимфоцитах и лимфатических узлах [63, 92, 93]. Клинические признаки лейкоза включают потерю веса животных, снижение производства молока, увеличение лимфатических узлов и задний парез. Возбудителем заболевания является вирус типа С (ретровирусное семейство онковирусного стержня) [63]. Диагностика этого вируса является непростой именно из-за широкого спектра симптомов. Разработано множество различных методик для диагностики лейкоза, таких как классическая флуоресценция органических красителей, прикрепленных к биомолекулам, иммунная диффузия, радиоиммунный анализ и др. [92, 93]. Данные методы, обладая высокой чувствительностью и специфичностью, требуют при этом либо большого количества времени детектирования либо применения меченых молекул, что существенно усложняет эксперимент. Влияние данных недостатков можно значительно уменьшить путем применения биосенсоров на основе наноструктурных материалов [63, 92, 93].

#### *4.3.3.2. Формирование биоселективного слоя биосенсора на поверхности образца*

Как упоминалось ранее, биосенсоры обладают селективностью по отношению к определенному типу биомолекул благодаря наличию биоселективного слоя. Биоселективный слой представляет собой специфические молекулы, которые вступают в биологическое взаимодействие по принципу «ключ-замок» только с одним определенным типом биомолекул. В иммуноферментных сенсорах в качестве биоселективных слоев выступают антигены или антитела, которые являются сложными протеинами.

Для очистки от возможных частиц, загрязняющих поверхность (пыль и т. д.), наночастицы оксида титана, нанесенные на стекло, (см. параграф 4.2.2.) промывались этанолом. Поскольку измерения проводились в среде с определенным рН, во избежание возникновения дополнительных изменений в ходе тестирования биосенсоров, связанных с изменением рН, полученные

наноструктуры оксида титана промывались в растворе PBS (phosphate buffer solution, pH=7.4) и просушивались в воздушном потоке [63].

Биологические образцы были получены в Национальном Университете биоресурсов и природопользования Украины [63, 94].

Иммобилизация биологических молекул проводилась по схеме детально описанной в [16, 17, 63]. На поверхность оксида титана наносился раствор PBS, содержащий антигены лейкоза (Ag) (0.05 мг/мл). После 10 минут выдержки поверхность образца промывалась раствором PBS (phosphate buffer solution, pH=7.4) для удаления антигенов, не вступивших во взаимодействие с оксидом титана. В результате иммобилизации был сформирован адсорбционно-чувствительный слой, обладающий избирательностью к одному типу молекул – антителам лейкоза [63].

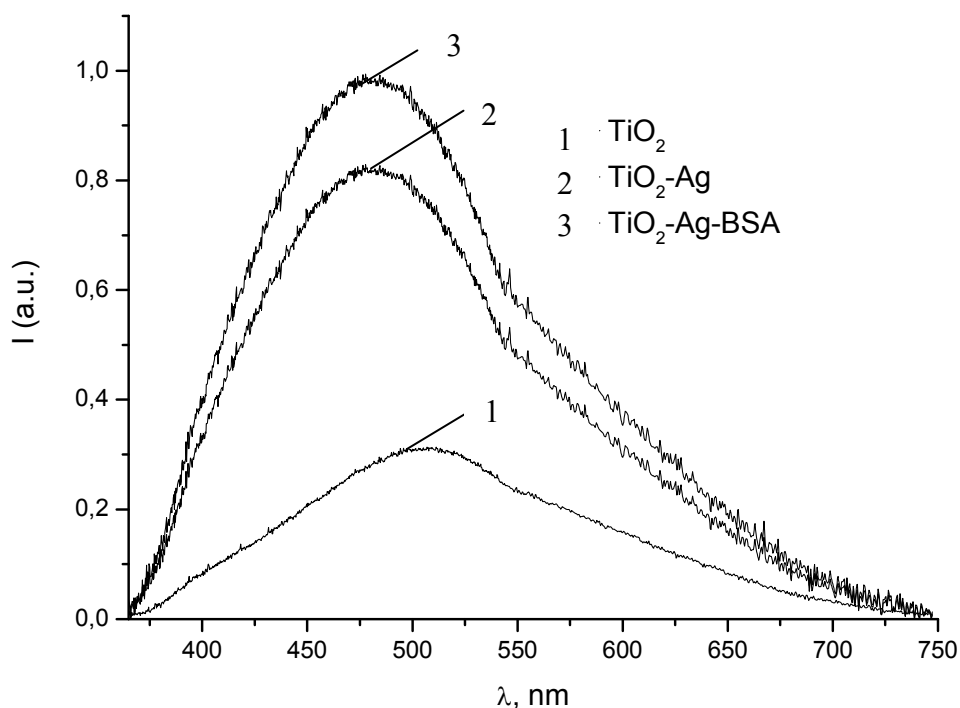
Для предотвращения неспецифического взаимодействия (т. е. связывания антител, несвязавшихся с антигенами) поверхность оксида титана дополнительно обрабатывалась раствором BSA (Bovine serum albumin), молекулы которого заполняли свободные центры адсорбции на поверхности.

По аналогичной методике осуществлялась иммобилизация антител лейкоза на поверхность биосенсора. Антитела лейкоза наносились из растворов PBS с различной концентрацией антител [63].

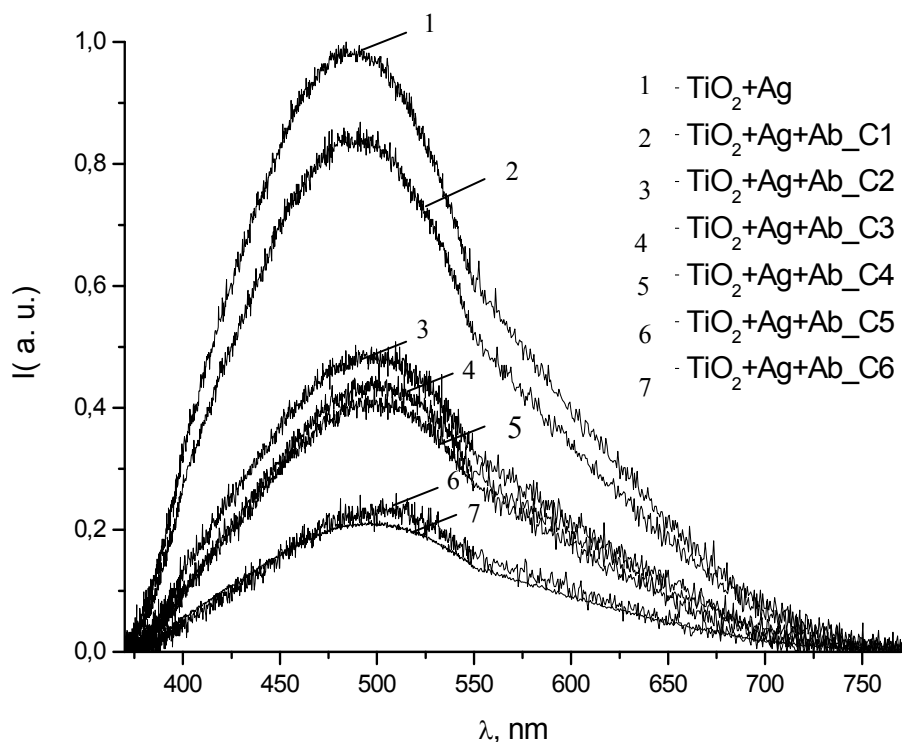
Взаимодействие биологических веществ с поверхностью наноструктур  $TiO_2$  определялось по изменению их спектров фотолюминесценции [63, 94].

#### *4.3.3.3. Адсорбционная чувствительность биосенсора на основе наночастиц оксида титана к антителам лейкоза*

Результаты исследований иммобилизации антиген (Ag) лейкоза на поверхности наноструктур  $TiO_2$  представлены на рис. 4.27. Иммобилизация антигенов лейкоза приводила к увеличению интенсивности ФЛ наноструктур  $TiO_2$  и смещению положения максимума на спектре ФЛ в область коротких длин волн. Нанесение BSA также приводило к увеличению интенсивности ФЛ. В результате нанесения BSA свободные центры адсорбции оксида титана были заблокированы и последующее взаимодействие с антителами происходило только при участии иммобилизованных антигенов. Изменения интенсивности пиков ФЛ и смещение их положения, в



**Рис. 4.27. Фотолуминесценция наночастиц  $TiO_2$  до 1 и после иммобилизации антигенов лейкоза на поверхность образцов 2,3**



**Рис. 4 28. Изменения интенсивности фотолуминесценции наночастиц  $TiO_2$  в результате взаимодействия антител лейкоза с поверхностью иммуноферментного биосенсора на основе наночастиц  $TiO_2$  ( $C_1...C_6$  - концентрации антител лейкоза, возрастающие в порядке увеличения номера)**

таком случае, будут указывать на взаимодействие между поверхностью наночастиц и иммобилизированными биомолекулами.

Известно, что в случае, если на поверхность оксидов металлов предварительно не нанести чувствительный биослой, то в ее взаимодействии с биомолекулами преобладают Ван-дер-Ваальсовы силы, электростатическое и гидрофобное взаимодействие [95].

Результаты исследований адсорбционной чувствительности к антителам (Ab) лейкоза биосенсора на основе наноструктур оксида титана представлены на рисунке 4.28. Реакция между Ag и Ab лейкоза приводит к уменьшению интенсивности ФЛ и смещению положения максимума в длинноволновую область.

Следовательно, об отклике биосенсора на антитела лейкоза можно судить по изменению двух параметров: интенсивности ФЛ и положения пика. Сигнал биосенсора определялся по изменению интегральной интенсивности ФЛ согласно выражению:

$$S = \frac{S_{Ag} - S_{Ab}}{S_{Ag}} \quad (4.9)$$

где  $S_{Ag}$  и  $S_{Ab}$  интенсивности ФЛ наночастиц  $TiO_2$  после нанесения антигенов лейкоза (после обработки BSA) и после нанесения антител лейкоза, соответственно.

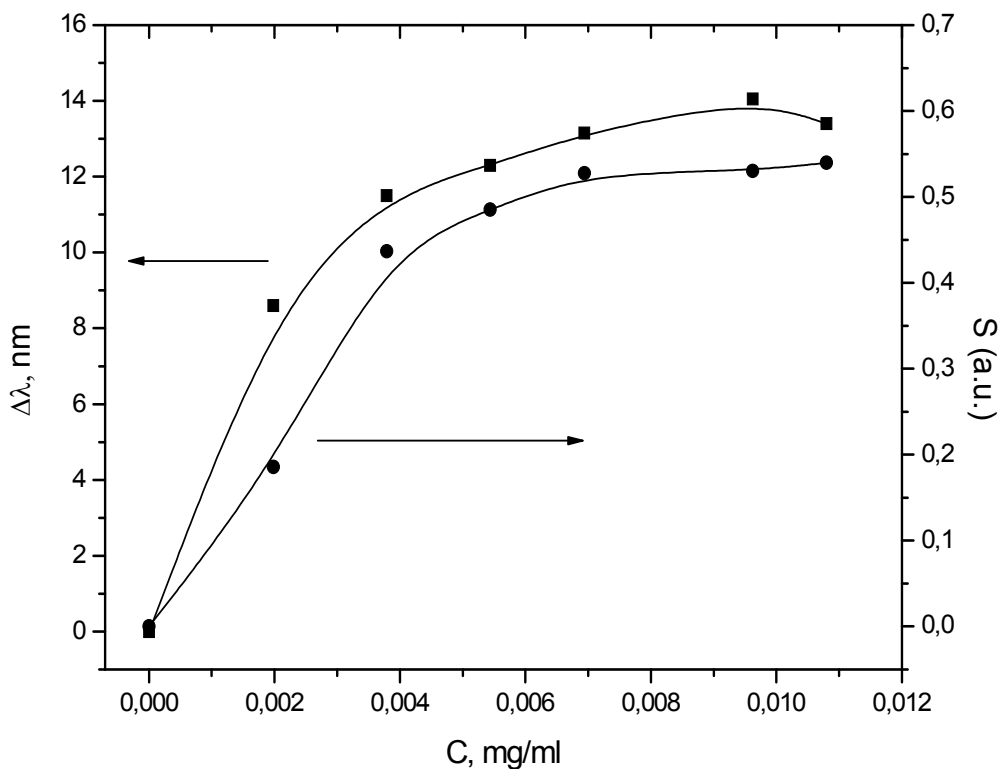
Изменение положения пика после адсорбции антител определялось согласно выражению:

$$\Delta\lambda = \lambda_{Ag} - \lambda_{Ab} \quad (4.10)$$

где  $\lambda_{Ag}$  и  $\lambda_{Ab}$  положения максимума ФЛ наночастиц  $TiO_2$  после нанесения антигенов лейкоза (после обработки BSA) и после нанесения антител лейкоза, соответственно. Результаты измерений изменений интегральной интенсивности ФЛ и положения ее максимума представлены на рисунке 4.29.

Адсорбционная чувствительность и смещение положения максимума ФЛ возрастают с ростом концентрации антител в области 0.002-0.012 мг/мл (рис. 4.29). Дальнейшее увеличение концентрации антител приводит к насыщению сигнала биосенсора. Для обоих параметров биосенсора  $\Delta\lambda$  и  $S$  линейная зависимость их от концентрации не наблюдалась.

Спектры ФЛ образцов до и после взаимодействия с биомолекулами лейкоза, представленные на рисунках 4.27 и 4.28,



**Рис. 4.29. Реакция биосенсора ( $S$ ) на увеличение концентрации антител лейкоза и изменение положения максимума  $\Delta(\lambda)$  ФЛ биосенсора при увеличении концентрации антител лейкоза**

анализировались исходя из следующих предположений:

- адсорбция биомолекул лейкоза создает дополнительные центры излучательной рекомбинации, что проявляется в образовании новых максимумов ФЛ (общий спектр ФЛ наноструктур оксида титана разлагался на 3 максимума).

- адсорбция биомолекул не создает дополнительные центры излучательной рекомбинации (общий спектр ФЛ наноструктур оксида титана разлагался на 2 максимума, аналогично рис. 4.13.).

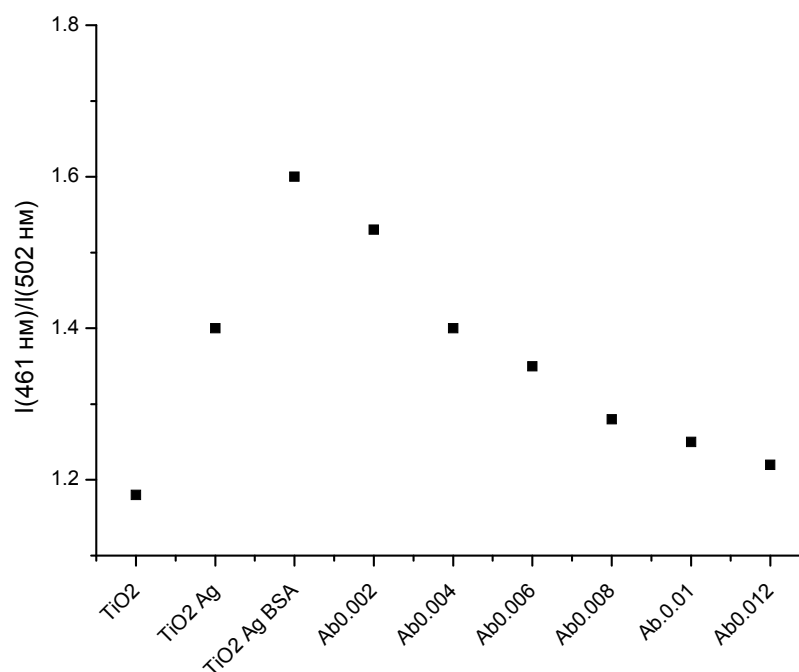
Проведенный анализ спектров ФЛ, представленных на рис. 4.27 и 4.28, показал, что точность разложения спектра ФЛ при помощи 2-х максимумов была на 4% выше, чем в случае разложения спектра ФЛ на 3 максимума. Установлено, что положение пиков в случае разложения существенно не менялось ( $\pm 1-1.5$  нм). При этом происходило перераспределение интегральной интенсивности между пиками при 461 нм (вакансии кислорода  $V[O]$ ) и 502 нм (экситоны self trapped excitons (STE)) (рис. 4.30). Формирование биоселективного слоя и блокирование свободных центров адсорбции

молекулами BSA сопровождалось увеличением интенсивности пика при 461 нм и уменьшением пика при 502 нм, что приводило к смещению общего спектра в коротковолновую область спектра (рис. 4.27). Это указывает на то, что адсорбция биомолекул на поверхности оксида титана уменьшает интенсивность излучательной рекомбинации через центры свечения, связанные с вакансиями кислорода ( $I_{V[O]}$ ) и увеличивает интенсивность ФЛ, обусловленной экситонами ( $I_{STE}$ ). Следуя [94-99] можно предположить, что возможными механизмами взаимодействия между биомолекулами и поверхностью оксида титана являются: а) передача заряда от биомолекул лейкоза в зону проводимости оксида титана, б) уменьшение поверхностного барьера, в) пассивация центров безизлучательной рекомбинации.

В результате взаимодействия с антигенами лейкоза наблюдалось уменьшение интенсивности ФЛ и смещение положения максимума спектра в длинноволновую область (рис. 4.28). Величина отношения интегральных интенсивностей ФЛ, обусловленных экситонами и вакансиями кислорода ( $I_{STE}/I_{V[O]}$ ), после взаимодействия антител с антигенами, ранее иммобилизованными на поверхности, уменьшалась с повышением концентрации антител (рис. 4.30).

В результате образования комплекса антитело-антиген могут происходить изменения структуры молекул антигена, иммобилизованных на поверхности наноструктур оксида титана, сопровождающиеся изменениями связи антиген-поверхность оксида титана. Одним из результатов такого взаимодействия может быть уменьшение концентрации свободных носителей в зоне проводимости оксида титана или увеличение величины поверхностного барьера или «активация» поверхностных центров безизлучательной рекомбинации.

Приведенные на рис. 4.28 и 4.30 результаты показывают, что ФЛ наночастиц оксида титана может быть успешно использована как метод для определения наличия биомолекул на поверхности сенсора.



**Рис. 4.30.** Отношение интегральных интенсивностей  $I_{STE}/I_{V[O]}$  до и после взаимодействия поверхности оксида титана с биомолекулами лейкоза

#### 4.3.4. Иммуноферментный оптический биосенсор на основе наностержней оксида цинка для определения Сальмонеллы

Наноструктуры оксида цинка достаточно широко применяются для создания биосенсоров [49-51, 53, 54]. Большая площадь удельной поверхности данных наноструктур позволяет проводить эффективную иммобилизацию биомолекул, а также обеспечивает увеличение полезного сигнала за счет большего числа иммобилизованных биомолекул, и, как следствие, дает возможность определять предельно малые концентрации биомолекул. Следует отметить, что благодаря закономерному изменению спектров ФЛ после взаимодействия сенсоров с биологически активными веществами [96], оптические биосенсоры, в основе работы которых лежит явление ФЛ, имеют перспективы применения в прикладных задачах.

##### 4.3.4.1. Проблема диагностики Сальмонеллы

Сальмонелла (*Salmonella sp.*) является одним из патогенов, опасных для жизнедеятельности человека. Данный инфекционный вирус может приводить к летальным исходам, как среди людей, так и

среди домашних животных. Сальмонелла распространяется среди людей и животных путем употребления заражённых продуктов питания, корма либо воды. Контроль качества продуктов и своевременное определение Сальмонеллы может предотвратить угрозу здоровью людей и животных [91-93].

На данный момент уже разработаны стационарные лабораторные методы определения сальмонеллы, которые обладают высокой чувствительностью и селективностью [91-93]. Однако данные методы достаточно дорогостоящи и требуют длительного времени (2-3 часа) для получения результатов. Биосенсоры для определения Сальмонеллы рассматривают в качестве альтернативы данным методам. Ранее были предложены методики определения сальмонеллы при помощи иммуноферментных биосенсоров, работающих на базе полевых транзисторов [91-93], поверхностного плазмонного резонанса и эллипсометрии. Однако данные методы обладали рядом недостатков, к которым относятся высокая стоимость оборудования и сложная процедура предварительной подготовки образцов.

#### *4.3.4.2. Методика формирования биоселективного слоя на поверхности наноструктур*

Наноструктуры оксида цинка, нанесенные на стеклянные подложки из коллоидных растворов в этаноле, вначале промывались этанолом, а затем в растворе PBS (phosphate buffer solution, pH=7.4) и просушивались в воздушном потоке (см. параграф 4.2.2) [96].

Биологические образцы были получены в Национальном университете биоресурсов и природопользования Украины [96].

Иммобилизация биологических молекул проводилась по следующей схеме. На поверхность оксида цинка наносился раствор PBS, содержащий антитела Сальмонеллы (Ab) (0.05 мг/мл). Данный образец помещался в чашку Петри, содержащую воду, для предотвращения образования толстого слоя антител на поверхности оксида цинка. После 10 минут выдержки поверхность образца промывалась раствором PBS (pH=7.4) для удаления антител, не вступивших во взаимодействие с оксидом цинка. В результате иммобилизации был сформирован адсорбционно-чувствительный слой, обладающий избирательностью к одному типу молекул – антигенам Сальмонеллы (Ag) [96].

Для предотвращения неспецифического взаимодействия (адсорбция антигенов на поверхности оксида цинка вместо антител) поверхность оксида цинка дополнительно обрабатывалась раствором BSA, молекулы которого заполняли свободные центры адсорбции на поверхности наноструктур [96].

По аналогичной методике осуществлялась иммобилизация антигенов Сальмонеллы на поверхность биосенсора. Антигены Сальмонеллы наносились из растворов PBS с различной их концентрацией.

Взаимодействие биологических веществ (Ab, Ag) с поверхностью наноструктур ZnO определялось по изменениям спектров фотолюминесценции оксида цинка [96].

#### *4.3.4.3. Адсорбционная чувствительность биосенсора на основе наноструктур оксида цинка к антигенам Сальмонеллы*

Иммобилизация антител Сальмонеллы на поверхность наноструктур ZnO приводила к увеличению интенсивности ФЛ наноструктур ZnO в УФ диапазоне и небольшому смещению спектрального максимума в область коротких длин волн (рис. 4.31). Изменений в видимой части спектра не наблюдалось. Нанесение BSA также приводило к увеличению интенсивности ФЛ в УФ диапазоне.

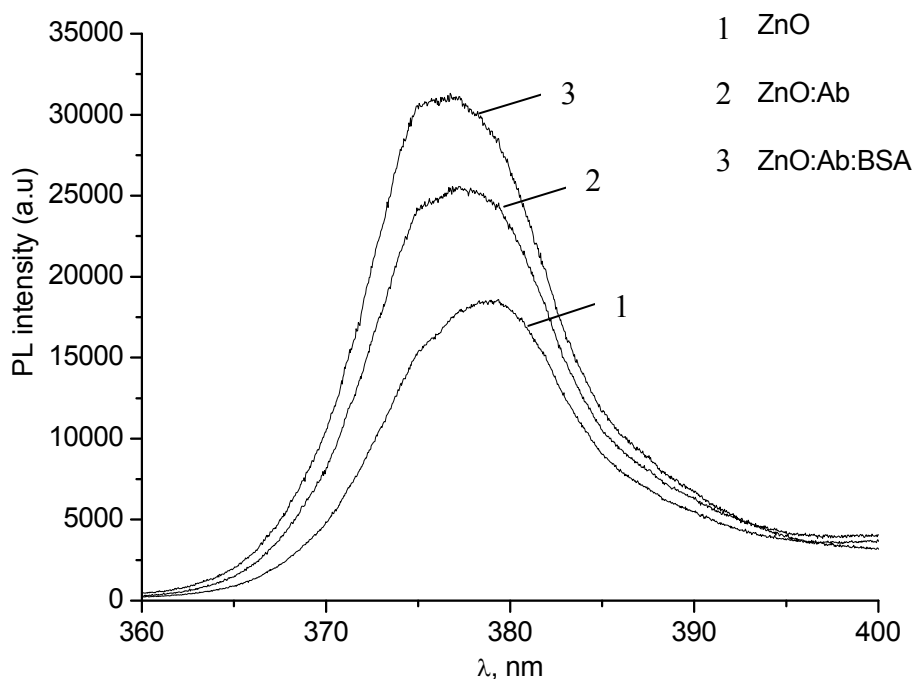
Как следует из результатов исследований адсорбционной чувствительности биосенсора на основе наноструктур ZnO к антигенам (Ag) Сальмонеллы, представленных на рис. 4.32, иммунная реакция между Ag и Ab Сальмонеллы приводит к уменьшению интенсивности ФЛ ZnO.

Отклик биосенсора определялся по изменению интегральной интенсивности ФЛ согласно выражению [96]:

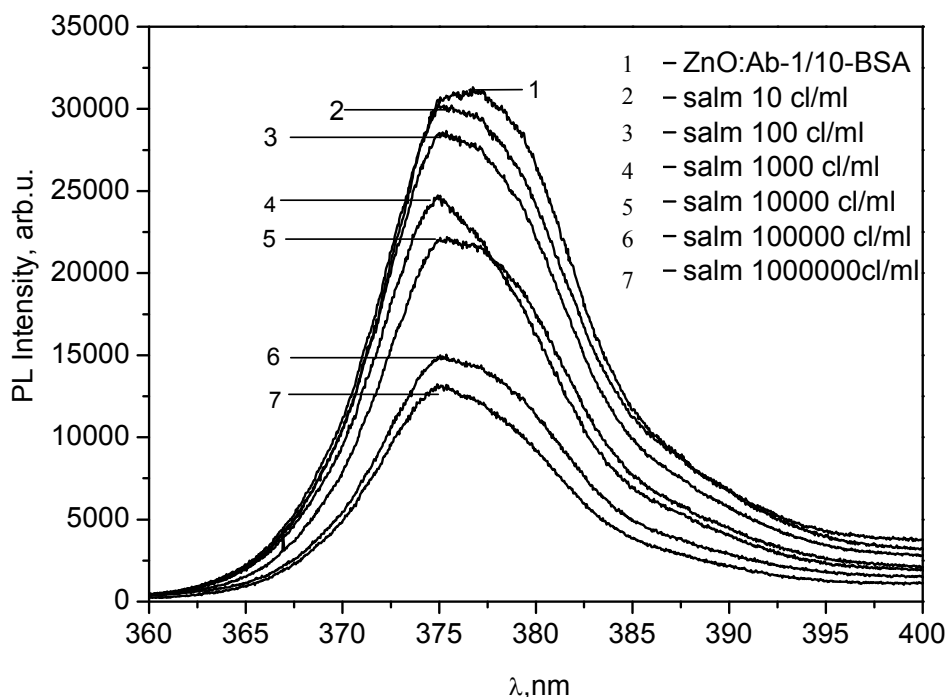
$$S = \frac{S_{Ab} - S_{Ag}}{S_{Ab}} \quad (4.11)$$

где  $S_{Ab}$  и  $S_{Ag}$  интегральные интенсивности ФЛ наноструктур ZnO после нанесения антител Сальмонеллы (после обработки BSA) и после нанесения антигенов Сальмонеллы, соответственно.

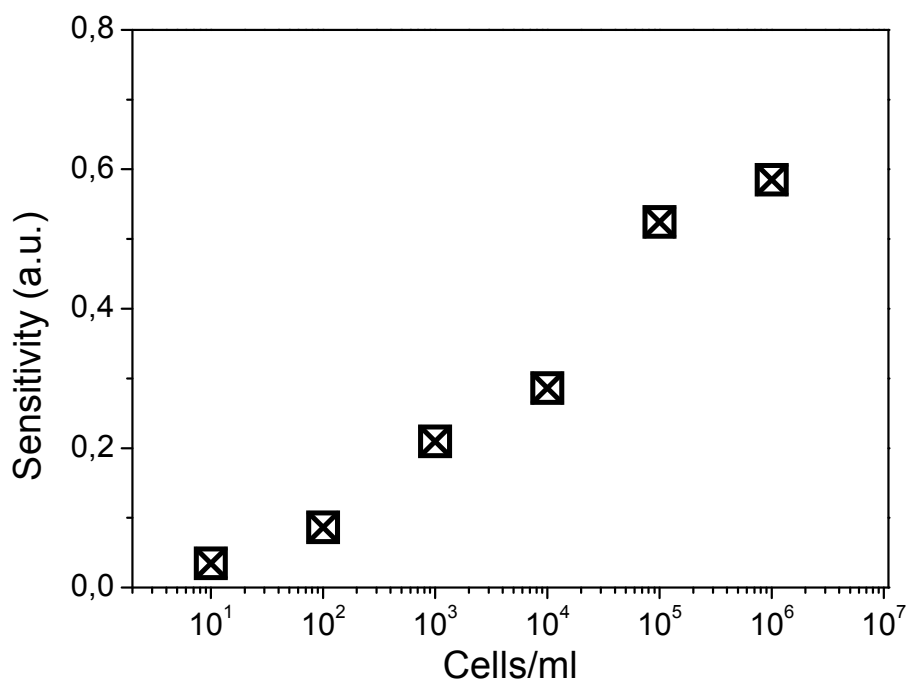
Из зависимости адсорбционной чувствительности биосенсора от концентрации антигенов Сальмонеллы, представленной на рис. 4.33 следует, что исследуемый биосенсор реагировал на изменения концентраций антигенов Сальмонеллы в диапазоне концентраций  $10^2$ - $10^6$  клеток/мл.



**Рис. 4.31. Спектры ФЛ наночастиц ZnO до 1 и после иммобилизации антител Сальмонеллы на поверхности наноструктур ZnO 2, 3 [96]**



**Рис. 4.32. Спектры ФЛ после нанесения концентраций антигенов Сальмонеллы (от  $10^2$  до  $10^6$  кл/мл) на поверхность иммунного биосенсора на основе наноструктур ZnO [96]**



**Рис. 4.33.** Зависимость адсорбционной чувствительности иммуноферментного биосенсора на основе наноструктур ZnO к антигенам Сальмонеллы от их концентрации [96]

#### **4.3.5. Механизмы адсорбционной чувствительности иммуноферментных биосенсоров на основе наноструктур оксидов металлов**

Определение механизмов взаимодействия молекул газа и биомолекул с поверхностью наноразмерных материалов при комнатных температурах представляет собой нерешенную до конца задачу. В литературе представлен ряд работ, которые предлагают возможные механизмы взаимодействия между поверхностью и молекулой адсорбата, в рамках которых объясняются изменения оптических свойств наноматериалов, вызванные адсорбцией [94-99].

Ранее было показано, что в оксидах металлов вакансии кислорода и атомы металлов в междоузлиях являются поверхностными центрами адсорбции [97-99]. Взаимодействие их с молекулами адсорбата приводит к изменению стехиометрического состава и заряда поверхности.

В [35, 52, 80] были рассмотрены возможности практического применения ФЛ наноструктур оксида титана для определения наличия на их поверхности адсорбированных органических и неорганических соединений. Показано, что при адсорбции окиси азота на поверхности TiO<sub>2</sub> имело место смещение положения

максимума ФЛ в область УФ, обусловленное перераспределением потоков излучательной рекомбинации между связанными экситонами и вакансиями кислорода (параграф 4.2.4.2) в пользу первых. При этом образование новых центров рекомбинации на поверхности не было обнаружено в пределах возможностей эксперимента [35, 52, 80].

Взаимодействие наноструктур оксида цинка с молекулами оксида азота, адсорбированными на их поверхности, сопровождалось усилением УФ полосы излучения [26, 29], что обусловлено пассивацией центров безизлучательной рекомбинации, а также уменьшением поверхностного изгиба зон.

Адсорбция молекул ДНК на поверхности  $TiO_2$  приводила к гашению ФЛ без смещения максимумов. Предполагается, что основным механизмом выступала пассивация поверхностных центров свечения молекулами ДНК [52].

Таким образом, согласно литературе, основными механизмами изменения ФЛ наноксидов металлов в результате адсорбции биомолекул и азотосодержащих газов являются пассивация поверхностных центров безизлучательной рекомбинации, пассивация центров свечения и изменение поверхностного изгиба зон [26, 29, 35, 52, 80].

Ранее упоминалось, что во взаимодействии между неочувствленной поверхностью оксида металла и биомолекулами преобладают Ван-дер-Ваальсовы силы, электростатическое и гидрофобное взаимодействие [95].

С учётом всего вышесказанного можно рассматривать следующий вероятный механизм адсорбционной чувствительности, как процесс, состоящий из нескольких фаз:

- формирование биоселективного слоя (иммобилизация антиген или антител на поверхности наноструктур оксида металла) сопровождается пассивацией части поверхностных состояний, ответственных за безизлучательную рекомбинацию, в результате чего происходит увеличение интегральной интенсивности ФЛ, а также вариации ее отдельных характеристик (изменение интенсивности ФЛ, перераспределение интенсивности между отдельными линиями и, как результат, смещение положения максимума полос ФЛ в наноструктурах  $TiO_2$ ).

- иммуноферментная реакция (взаимодействие антиген с иммобилизованными на поверхности наноксида металла антителами, либо взаимодействие антител с иммобилизованными антигенами) приводит к изменению взаимодействия между

иммобилизованными молекулами биоселективного слоя и поверхностью оксида металла, что в свою очередь может приводить к увеличению вероятности безизлучательных переходов, и, как следствие, к обратимому уменьшению ФЛ оксида металла до исходных значений (до иммобилизации биомолекул).

Каждый из рассмотренных механизмов адсорбционной чувствительности ФЛ наноструктурных оксидов металлов позволяет эффективно использовать их в иммуноферментных биосенсорах в качестве оптических трансдюсеров.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Фотолюминесценция наностержней оксида цинка при комнатной температуре обусловлена рекомбинацией свободных экситонов (УФ полоса) и излучательными переходами с участием уровней собственных дефектов в запрещенной зоне – вакансии кислорода и цинка (полоса в видимой части спектра). Одной из причин низкой интенсивности свечения полосы в видимой области спектра может быть низкая концентрация дефектов, ответственных за нее. Интенсивность ФЛ оксида цинка в УФ и видимом диапазоне нелинейно зависит от мощности возбуждающего излучения. При данных значениях мощности возбуждающего излучения (8-19 мВт) вероятность образования свободных экситонов велика, что обуславливает сверхлинейную зависимость УФ полосы от мощности возбуждающего света и приводит к сублинейной зависимости интенсивности ФЛ в видимой области спектра. Возможный захват неравновесных электронов на поверхностные адсорбционные состояния и последующая без излучательная рекомбинация могут быть дополнительными факторами, обуславливающими сверхлинейную зависимость УФ полосы свечения от мощности возбуждающего света в наностержнях оксида цинка [75-78].

2. Фотолюминесценция наноструктур на основе наночастиц оксида титана при комнатной температуре в видимой области спектра обусловлена рекомбинацией связанных экситонов и излучательными переходами с участием вакансий кислорода, которые обуславливают наличие максимумов при 461 и 502 нм на спектре ФЛ, соответственно. Интенсивности ФЛ оксида титана и оксида цинка сверхлинейно зависят от мощности возбуждающего излучения (8-19 мВт) для обеих полос свечения в видимом диапазоне.

3. Формирование гибридных структур  $\text{TiO}_2$ -порфиринов приводит к изменению электронной структуры порфирина в результате взаимодействия между оксидом титана и порфирином, которое проявляется в смещении спектра поглощения и спектра ФЛ порфирина в ИК диапазон. Уменьшение интенсивности ФЛ оксида титана и рост интенсивности ФЛ порфирина после формирования структуры  $\text{TiO}_2$ -порфиринов могут быть обусловлены резонансным поглощением молекулами порфирина, света изучаемого  $\text{TiO}_2$  в области 420-550 нм.

Наноструктуры на основе оксид титана-порфиринов являются перспективными материалами для создания оптических сенсоров, определяющих вариации количества аминокислоты по изменениям величины оптического поглощения и ФЛ.

4. Особенности фотолюминесценции наноструктур  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$  делают их перспективными для применения в оптических иммуноферментных биосенсорах, определяющих наличие патогенов (лейкоза и сальмонеллы). Имобилизация биомолекул биоселективного слоя на поверхности наноструктур  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$  сопровождается усилением их ФЛ в видимом и УФ диапазонах, а также пассивацией центров безизлучательной рекомбинации в результате адсорбции биомолекул, образующих биоселективный слой. Последующее взаимодействие очувствленных образцов с определяемыми биомолекулами патогенов (антитела лейкоза и антигены сальмонеллы) со структурой оксид металла – биоселективный слой приводит к изменению ФЛ оксида металла, что обусловлено изменением структурных и электронных свойств иммобилизованных биомолекул в результате их взаимодействия с молекулами патогенов, что в свою очередь приводит к увеличению вероятности безизлучательной рекомбинации на поверхности оксидов металлов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005). 103 p.
2. B. Fleury, G. Dantelle, S. Darbe, J. P. Boilot, T. Gacoin, Transparent coatings made from spray deposited colloidal suspensions, *Langmuir*, 28 (2012) 7639-7645
3. V. Khranovskyy, G. R. Yazdi, G. Lashkarev, A. Ulyashin and R. Yakimova, Investigation of ZnO as a perspective material for photonics, *Phys. Stat. Sol. A*, 205 (2008) 144-149
4. Q. Geng, Z. He, X. Chen, W. Dai, X. Wang, Gas sensing property of ZnO under visible light irradiation at room temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108 (2013) 293-297
5. Viter R., Smyntyna V., Evtushenko N., Philevskaya L., Kurkov V., Adsorption properties and structural changes of SnO<sub>2</sub> thin films in different atmospheres, *Proceedings of EUROSENSORS XVI, Prague, the Czech Republic (2002)*, 1113-1116
6. Viter Roman, Smyntyna Valentin., Baranovsky Igor, Evtushenko Nina, Kurkov Valeriy, SnO thin film sensors for organic vapours, *Proceedings of Nuremberg Messe (2003)* 283-287
7. Viter R., Smyntyna V., Evtushenko N., Structural properties of nanocrystalline tin dioxide films deposited by electrostatic, spray pyrolysis method, *Photoelectronics*, 15 (2005) 54-57
8. M. Pisco, M. Consales, S. D'Addio, S. Campopiano, A. Cusano, R. Viter, V. Smyntyna, M. Giordano, Simultaneous Temperature and Ammonia Detection in Water by Tin-dioxide Optoelectronic Sensor, *Proceedings of IEEE Sensors (2005)* 881-884
9. M. Pisco, M. Consales, R. Viter, V. Smyntyna, S. Campopiano, M. Giordano, A. Cutolo, A. Cusano, Tin-dioxide based fiber optic sensor for in water ppm detection of ammonia at room temperature, *Proceedings of EUROSENSORS XIX, (2005)* 1256-1260
10. M. Pisco, M. Consales, R. Viter, V. Smyntyna, S. Campopiano, M. Giordano, A. Cusano, A. Cutolo, Novel SnO<sub>2</sub> based optical sensor for detection of low ammonia concentrations in water at room temperatures, *Intern. Sc. J. Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 8 (2005) 95-99
11. A. Cusano, M. Consales, M. Pisco, P. Pilla, A. Cutolo, A. Buosciolo, R. Viter, V. Smyntyna, and M. Giordano, Optochemical sensor for water monitoring based on SnO<sub>2</sub> particle layer deposited onto optical fibers by the electrospray pyrolysis method, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 3484-3486
12. M. Consales, M. Pisco, P. Pilla, A. Buosciolo, R. Viter, V. Smyntyna, M. Giordano and A. Cusano, Influence of Layers Morphology on the Sensitivity of SnO<sub>2</sub>-Based Optical Fiber Sensors, *Proceedings of IEEE Sensors 2006 (2006)* 881-884
13. Marco Pisco, Marco Consales, Stefania Campopiano, Roman Viter, Valentin Smyntyna, Michele Giordano, and Andrea Cusano, A Novel Optochemical Sensor

- Based on SnO<sub>2</sub> Sensitive Thin Film for ppm Ammonia Detection in Liquid Environment, *Journal of Lightwave Technology* 24 (12) (2006) 5000-5007
14. R.V. Viter, V.A. Smyntyna, Yu. A. Nitsuk, Optical, electrical and structural characterization of thin nanocrystalline SnO<sub>2</sub> films for optical fiber sensors application, *Proceedings of Test sensor conference 2007*, (2007) 1252-1257
  15. V.A. Smyntyna, R.V. Viter, S. A.Gevelyuk, I. K.Doycho, Yu. V. Ishkov, S.V. Vodzinskii, I.P. Konup, A. P. Balaban and N. P. Zatovskaya, Porous glass with selective layers as sensors to VOC, *Proceedings of EUROSENSORS XXII Conference*, (2008) 392
  16. R. Viter, N. Starodub, V. Smyntyna, A. Tereschenko, A. Kusevitch, J. Sitnik, J. Buk, J. Macak, Immune biosensor based on Silica Nanotube Hydrogels for rapid Biochemical Diagnostics of Bovine Retroviral Leukemia, *Proceedia Engineering*, 25 (2011) 948-951
  17. Roman Viter, Valentyn Smyntyna, et al., ZnO Nanorods Room Temperature Photoluminescence Biosensors For Salmonella Detection, *Technical Digest Frontiers in Optics (FiO) 2012 and Laser Science (LS) XXVIII Meetings (2012) FW3A.61*
  18. Будников, Что такое химические сенсоры, *Соросовский образовательный журнал*, 3, 1998. 72-76
  19. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.*, 107 (7) (2007) 2891-2959
  20. E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri, Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors, *Progress in Materials Science*, 54 (2009) 1-67
  21. S. M. Chou, L. G. Teoh, W. H. Lai, Y. H. Su, M. H. Hon, ZnO:Al thin film gas sensor for detection of ethanol vapor, *Sensors*, 6 (2006) 1420-1427
  22. T. Krishna Kumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, N. Donato, A. Bonavita, G. Micali, G. Neri, CO Gas Sensing of ZnO Nanostructures Synthesized by an Assisted Microwave Wet Chemical Route, *Sensors and Actuators B*, 143 (2009) 198-204
  23. Mokhtar Hjiri, Lassaad El Mir, Salvatore Gianluca Leonardi, Nicola Donato and Giovanni Neri, CO and NO<sub>2</sub> Selective Monitoring by ZnO-Based Sensors, *Nanomaterials*, 3 (2013) 357-369
  24. Marla L. Frank, Matthew D. Fulkerson, Bruce R. Patton, Prabir K. Dutta, TiO<sub>2</sub>-based sensor arrays modeled with nonlinear regression analysis for simultaneously determining CO and O<sub>2</sub> concentrations at high temperatures, *Sensors and Actuators B*, 87 (2002) 471-479
  25. S. Basu and P. K. Basu, Nanocrystalline Metal Oxides for Methane Sensors: Role of Noble Metals *Journal of Sensors*, (2009), Article ID 861968, doi:10.1155/2009/861968
  26. A. Bismuto, S. Lettieri, P. Maddalena, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, L. Zanotti, Room-temperature gas sensing based on visible

- photoluminescence properties of metal oxide nanobelts, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 8 (2006) 585-588
27. Jianbo Sun, Jing Xu, Yingshuo Yu, Peng Sun, Fengmin Liu, Geyu Lu, UV-activated room temperature metal oxide based gas sensor attached with reflector, *Sensors and Actuators B*, 169 (2012) 291-296
  28. Hao Chen, Yuan Liu, Changsheng Xie, Jun Wu, Dawen Zeng, Yichuan Liao, A comparative study on UV light activated porous TiO<sub>2</sub> and ZnO film sensors for gas sensing at room temperature, *Ceramics International*, 38 (2012) 503-509
  29. G. Sberveglieri, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, A. Ponzoni, A. Vomiero, Synthesis and characterization of semiconducting nanowires for gas sensing, *Sensors and Actuators B*, 121 (2007) 208-213
  30. D. Padilla-Rueda, J.M. Vadillo, J.J. Laserna, Room temperature pulsed laser deposited ZnO thin films as photoluminescence gas sensors, *Applied Surface Science*, 259 (2012) 806-810
  31. Noriyuki Kumazawa, Mohammed Rafiqul Islam, Manabu Takeuchi, Photoresponse of a titanium dioxide chemical sensor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472 (1999) 137-141
  32. Jagdeep Singh, Anupama Mukherjee, Sandip K. Sengupta, Jisun Im, Gregory W. Peterson, James E. Whitten, Sulfur dioxide and nitrogen dioxide adsorption on zinc oxide and zirconium hydroxide nanoparticles and the effect on photoluminescence, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 5778-5785
  33. E. Della Gaspera, M. Guglielmi, G. Perotto, S. Agnoli, G. Granozzi, M.L. Post, A. Martucci, CO optical sensing properties of nanocrystalline ZnO–Au films: Effect of doping with transition metal ions, *Sensors and Actuators B*, 161 (2012) 675-683
  34. Tushar Kumeria, Dusan Losic, Reflective interferometric gas sensing using nanoporous anodic aluminium oxide (AAO), *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 5 (10-11) (2011), 406-408
  35. A. Setaro, S. Lettieri, D. Diamare, P. Maddalena, C. Malagù, M. C. Carotta, G. Martinelli, Nanograined anatase titania-based optochemical gas detection, *New Journal of Physics*, 10 (2008) 053030
  36. Huiyun Xia, Taihong Liu, Lining Gao, Luke Yan, Junwen Wu, Development of film sensors based on ZnO nanoparticles for amine gas detection, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 254-259
  37. Minghong Yang, Yan Sun, Dongsheng Zhang, Desheng Jiang, Using Pd/WO<sub>3</sub> composite thin films as sensing materials for optical fiber hydrogen sensors, *Sensors and Actuators B*, 143 (2010) 750-753
  38. N. Matsuyama, S. Okazaki, H. Nakagawa, H. Sone, K. Fukud, Response kinetics of a fiber-optic gas sensor using Pt/WO<sub>3</sub> thin film to hydrogen, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 4650-4653

39. T. Watanabe, S. Okazaki, H. Nakagawa, K. Murata, K. Fukuda, A Fiber-optic hydrogen gas sensor with low propagation, Loss, Sensors and Actuators B, 145 (2) (2010) 781-787
40. B. Renganathan, D.Sastikumar, G.Gobi, N. Rajeswari Yogamalar, A.Chandra Bose, Nanocrystalline ZnO coated fiber optic sensor for ammonia gas detection, Optics & Laser Technology, 43 (2011) 1398-1404
41. Sami Youssef, Jean Podlecki, Roland Habchi, Marwan Brouche, Alain Foucaran, David Bouvier, Nicolas Brillouet, Paul Coudray, Innovative prototype of a zinc-oxide based optical gas sensor, Sensors and Actuators B, 173 (2012) 391-395
42. Paul R. Ohodnicki Jr., Congjun Wang, Mark Andio, Plasmonic transparent conducting metal oxide nanoparticles and nanoparticle films for optical sensing applications, Thin Solid Films, 539 (2013) 327-336
43. Sing Muk Ng, Derrick Sing Nguong Wong, Jane Hui Chiun Phung, Hong Siang Chua, Integrated miniature fluorescent probe to leverage the sensing potential of ZnO quantum dots for the detection of copper (II) ions, Talanta, 116 (2013) 514-519
44. Xudong Fan, Ian M. White, Siyka I. Shopova, Hongying Zhu, Jonathan D. Suter, Yuze Sun, Sensitive optical biosensors for unlabeled targets: A review, Analytica Chimica Acta, 620 (2008) 8-26
45. Jinmyoung Joo, Changyong Yim, Donghoon Kwon, Jaejin Lee, Hwa Hui Shin, Hyung Joon Cha, Sangmin Jeon, A facile and sensitive detection of pathogenic bacteria using magnetic nanoparticles and optical nanocrystal probes, Analyst, 137 (2012) 3609-3612
46. R. Yakimova, L. Selegard, V. Khranovskyy, R. Pearce, A. L. Spetz, K. Uvdal, ZnO materials and surface tailoring for biosensing, Frontiers in Bioscience, Elite Edition E4, (2012) 254-278
47. Raphael Niepelt, Ulrich C Schröder, Jana Sommerfeld, Irma Slowik, Bettina Rudolph, Robert Möller, Barbara Seise, Andrea Csaki, Wolfgang Fritzsche, Carsten Ronning, Biofunctionalization of zinc oxide nanowires for DNA sensory applications, Nanoscale research letter, (2011) 6: 511
48. Adam Dorfman, Nitin Kumar, and Jong-in Hahm, Highly sensitive biomolecular fluorescence detection using nanoscale ZnO platforms, Langmuir, 22 (11) (2006) 4890-4895
49. A. Dorfman, N. Kumar, J. Hahm, Nanoscale ZnO-enhanced fluorescence detection of protein interactions, Advanced Materials, 18 (2006) 2685-2690
50. Di Zhao, Hongjie Song, Liying Hao, Xing Liu, Lichun Zhang, Yi Lv, Luminescent ZnO quantum dots for sensitive and selective detection of dopamine, Talanta, 107 (2013) 133-139
51. Yang S.C., Shen Y.C., Lu T.C., Yang T.L., Huang J.J., Tumor detection strategy using ZnO light-emitting nanoprobes, Nanotechnology, 23 (2012) 055202
52. Jana Drbohlavova, Jana Chomoucka, Radim Hrdy, Jan Prasek, Libor Janu, Marketa Ryvolova, Vojtech Adam, Rene Kizek, Tereza Halasova and Jaromir

- Hubalek, Effect of nucleic acid and albumin on luminescence properties of deposited TiO<sub>2</sub> quantum dots, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 1424-1432
53. Anees A. Ansari, Ajeet Kaushik, Pratima R. Solanki, B.D. Malhotra, Nanostructured zinc oxide platform for mycotoxin detection, *Bioelectrochemistry*, 77 (2010) 75-81
  54. Zhao, Z. Lei, W. Zhang, X. Wang, B. Jiang, H., ZnO-Based Amperometric Enzyme Biosensors, *Sensors*, 10 (2) (2010) 1216-1231
  55. Xi Liu, Pei Lin, Xiaoqin Yana, Xi Liua, Pei Lina, Xiaoqin Yana, Zhuo Kanga, Yanguang Zhaoa, Yang Leia, Chuanbao Lib, Hongwu Dub, Enzyme-coated single ZnO nanowire FET biosensor for detection of uric acid, *Sensors and Actuators B*, 176 (201) 22-27
  56. Pavel Ivanoff Reyes, Chieh-Jen Ku, Ziqing Duan, Yicheng Lu, Aniruddh Solanki, and Ki-Bum Lee, ZnO thin film transistor immunosensor with high sensitivity and selectivity. *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 173702
  57. Kyu-Shik Mun, Sara D. Alvarez, Won-Youl Choi and Michael J. Sailor, A Stable, Label-free optical interferometric biosensor based on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *ACS Nano*, 4 (4) (2010) 2070-2076
  58. Liying Wang, Ying Sun, Jian Wang, Jing Wang, Aimin Yu, Hanqi Zhang, Daqian Song, Water-soluble ZnO–Au nanocomposite-based probe for enhanced protein detection in a SPR biosensor system, *Journal of colloid and interface science*, 351 (2010) 392-397
  59. Elias, J. Levy-Clement, C. Bechelany, M. Michler, J. Wang, G.-Y. Wang, Z. Philippe, L., Hollow Urchin-like ZnO thin Films by Electrochemical Deposition, *Advanced Materials*, 22 (14) (2010) 1607-1614
  60. R. Vinod, P. Sajan, Sreekumar Rajappan Achary, Carmen Martinez Tomas, Vicente Munoz-Sanjose, M Junaid Bushiri, Enhanced UV emission from ZnO nanoflowers synthesized by the hydrothermal process, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 45 (2012) 425103 (6pp).
  61. A. N. Zolotko, N. I. Poletaev, J. I. Vovchuk, A. V. Florko, Nanoparticles formation by combustion techniques: gaseous dispersed synthesis of refractory oxides, *Gas Phase Nanoparticle Synthesis*, Ed. London: Springer (2005) 123-156
  62. Bechelany, M. Amin, A. Brioude, A. Cornu, D. Miele, P., ZnO nanotubes by template-assisted sol-gel route, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (8) (2012) 1-7
  63. R. Viter, V. Smyntyna, N. Starodub, A. Tereshchenko, A. Kusevitch, I. Doychoa, S. Geveluk, N. Slishik, J. Buk, J. Duchoslav, J. Lubchuk, I. Konup, A. Ubelis, J. Spigulis, Novel immune TiO<sub>2</sub> photoluminescence biosensors for leucosis detection, *Procedia Engineering*, 47 (2012) 338-341
  64. Adib Abou Chaaya, Roman Viter, Mikhael Bechelany, Zanda Alute, Donats Erts, Anastasiya Zalesskaya, Kristaps Kovalevskis, Vincent Rouessac, Valentyn Smyntyna and Philippe Miele, Evolution of microstructure and related optical

- properties of ZnO grown by atomic layer deposition, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 4 (2013) 690-698;
- V.A. Smyntyna, Kinetics of electron-molecular process on the surface of semiconductor films, *Physics, Chemistry and Mechanics of Surface*, 9 (1985) 54-59
65. Adib Abou Chaaya, Roman Viter, Ieva Baleviciute, Mikhael Bechelany, Arunas Ramanavicius, Zanda Gertnere, Donats Erts, Valentyn Smyntyna and Philippe Miele, Tuning Optical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ZnO Nanolaminates Synthesized by Atomic Layer Deposition, *J. Phys. Chem. C*, 118 (7) (2014) 3811-3819
66. Israel Lorite, Laura Villaseca, Pilar Díaz-Carrasco, Mercedes Gabás, José Luis Costa-Krämer, Doping, Carriers and intergrain fields in ZnO films: An impedance and confocal Raman spectroscopy study, *Thin Solid Films*, 548 (2013) 657-660
67. Israel Lorite, Pilar Díaz-Carrasco, Mercedes Gabás, José Francisco Fernández, José Luis Costa-Krämer, Correlation between intrinsic defect and carrier transport in ZnO thin films by confocal Raman spectroscopy, *Materials Letters*, 109 (2013) 167-171
68. M. Barberio, P. Barone, V. Pingitore, A. Bonanno, Optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase – Carbon nanotubes composites studied by cathodoluminescence spectroscopy, *Superlattices and Microstructures*, 51 (2012) 177-183
69. Mohan Chandra Mathpal, Anand Kumar Tripathi, Manish Kumar Singh, S.P. Gairola, S.N. Pandey, Arvind Agarwal, Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 555 (2013) 182-186
70. Bimal K. Sarma, Arup R. Pal, Heremba Bailung, Joyanti Chutia, Growth of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films and crystal anisotropy of anatase phase deposited by direct current reactive magnetron sputtering, *Materials Chemistry and Physics*, 139 (2013) 979-987
71. Guang Zeng, Kai-Kai Li, Hua-Gui Yang, Yun-Hong Zhang, Micro-Raman mapping on an anatase TiO<sub>2</sub> single crystal with a large percentage of reactive (001) facets, *Vibrational Spectroscopy*, 68 (2013) 279-284
72. S.H. Mousavi, H. Haratizadeh, H. Minaee, The effect of morphology and doping on photoluminescence of ZnO nanostructures, *Optics Communications*, 284 (2011) 3558-3561
- Jingxia Qiu, Shanqing Zhang, Huijun Zhao, Recent applications of TiO<sub>2</sub> nanomaterials in chemical sensing in aqueous media, *Sensors and Actuators B* 160 (2011) 875-890
73. V. Khranovskyy, V. Lazorenko, G. Lashkarev and R. Yakimova, Luminescence anisotropy of ZnO microrods, *Journal of Luminescence* 132 (2012) 2643-2647
74. Y. Zhao, Y. Jiang, Investigation of room temperature UV emission of ZnO films with different defect densities induced by laser irradiation, *Spectrochimica Acta*, 76A (2010) 336-340
75. D.O. Dumcenco, Y.S.Huang, D.H.Kuo, K.K.Tiong, Photoluminescence characterization of vertically aligned ZnO microrods, *Journal of Luminescence* 132 (2012) 1890-1895

76. Vladimir A. Fonoberov, Khan A. Alim, and Alexander A. Balandin  
Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals, *Physical Review B* 73, (2006) 165317
77. W. S. Shi, B. Cheng, L. Zhang, and E. T. Samulski, Influence of excitation density on photoluminescence of zinc oxide with different morphologies and dimensions, *J. Appl. Phys.* 98, (2005) 083502
78. Michael A. Reshchikov, A. Behrends, A. Bakin, and A. Waag, Photoluminescence from ZnO nanowires, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 27 (2009) 1688-1692
79. R Plugaru, A Cremades and J Piqueras, The effect of annealing in different atmospheres on the luminescence of polycrystalline TiO<sub>2</sub>, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) S261–S268 PII: S0953-8984(04) 67008-1
80. Jana Preclíková, Pavel Galář, František Trojánek, Stanislav Daniš, Bohuslav Rezek, Ivan Gregora, Yvonne Němcová and Petr Malý, Nanocrystalline titanium dioxide films: Influence of ambient conditions on surface- and volume-related photoluminescence, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 113502
81. Candy C. Mercado, Fritz J. Knorr, and Jeanne L. McHale, Observation of Charge Transport in Single Titanium Dioxide Nanotubes by Micro-Photoluminescence Imaging and Spectroscopy, *ACS NANO*, Vol, 6 (8) (2012) 7270-7280
82. Ana Stevanovic, Michael Buttner, Zhen Zhang, and John T. Yates, Jr., Photoluminescence of TiO<sub>2</sub>: Effect of UV Light and Adsorbed Molecules on Surface Band Structure, *J. Am. Chem.Soc.*, 134 (2012) 324-332
83. E. C. Le Ru, J. Fack, and R. Murray, Temperature and excitation density dependence of the photoluminescence from annealed InAs/GaAs quantum dots, *Physical Review B* 67, 245318 (2003)
84. Alla Tereshchenko, Roman Viter, Igor Konup, Volodymyr Ivanitsa, Sergey Geveliuk, Yuriy Ishkov, Valentyn Smyntyna, TiO<sub>2</sub> optical sensor for amino acid detection, *Proc. SPIE. 9032, Biophotonics—Riga 2013*, (2013) 90320T-90323T
85. S. Wang, R. Gao, F. Zhou, M. Selke, *J. Mater. Chem.*14, Spectral Properties and Deactivation Processes of Anionic Porphyrin Coupled with TiO<sub>2</sub> Nanostructure, 2004, 487
86. A. Kathiravan, R Renganathan, Effect of anchoring group on the photosensitization of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticlec with porphyrins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331 (2009) 401-407
87. B. Olejarz, B.Bursa, I Szyperska, A. Dudkowiak, Spectral Properties and Deactivation Processes of Anionic Porphyrin Coupled with TiO<sub>2</sub> Nanostructure, *International Journal of Thermophysics*, 31 (2010) 163-171
88. Carrie W. Rogers, Michael O. Wolf, Luminescent molecular sensors based on analyte coordination to transition-metal complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 233/234 (2002) 341-350

89. R. Viter, V. Smyntyna, I. Konup, I. Lydina, J. Puustinen, J. Lappalainen, V. Ivanitsa. Investigation of optical properties of tin oxide-porphyrin structures for optical sensors application, *Photoelectronics*, 19 (2010) 9-13
90. M. Asha Jhonsi, A. Kathiravan, R. Renganathan, An investigation on fluorescence quenching of certain porphyrins by colloidal CdS, *Journal of Luminescence*, 129 (2009) 854-860
91. N. F. Starodub, Ju. A. Ogorodnijchuk, V. O. Romanov, Optical immune biosensor based on SPR for the detection of *Salmonella typhimurium*, *The Sensor+Test Conf.*, Nurenberg (2011) 139-144
92. Timothy R.J. Holford, Frank Davis, Séamus P.J. Higonson, Recent trends in antibody based sensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 34 (2012) 12-24
93. Kellie P. Burris and C. Neal Stewart Jr., Fluorescent nanoparticles: Sensing pathogens and toxins in foods and crops, *Trends in Food Science & Technology*, 28 (2012) 143-152
94. R. Viter, N. Starodub, V. Smyntyna, A. Tereschenko, A. Kusevitch, J. Sitnik, J. Buk, J. Macak, Immune biosensor based on Silica Nanotube Hydrogels for rapid Biochemical Diagnostics of Bovine Retroviral Leukemia, *Procedia Engineering*, 25 (2011) 948-951
95. E. Sanfins, J. Dairou, F. Rodrigues-Lima and J.-M. Dupret, Nanoparticle-protein interactions: from crucial plasma proteins to key enzymes, *J. of Physics*, 304 (2011) 012039
96. Roman Viter, Volodymyr Khranovskyy, Nikolay Starodub, Yulia Ogorodniichuk, Sergey Gevelyuk, Zanda Gertner, Nicolay Poletaev, Rositza Yakimova, Donats Erts, Valentyn Smyntyna and Arnolds Ubelis, Application of Room Temperature Photoluminescence From ZnO Nano-rods for *Salmonella* Detection, *IEEE Sensors Journal*, 14(6) (2014) 2028-2034
97. U. Dembereldorj, E. Ganbold, J. Seo, S. Lee, S. Yang, S. Joo, Conformational changes of proteins adsorbed onto ZnO nanoparticle surfaces investigated by concentration-dependent infrared spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, 59 (2012) 23-28
98. V. Shewale, P. Joshi, S. Mukhopadhyay, M. Deshpande, R. Pandey, S. Hussain, S. Karna, First-principles study of nanoparticle-Biomolecular interactions: anchoring of a (ZnO)<sub>12</sub> cluster on nucleobases, *J. Phys. Chem*, 115 (2011) 10426-10430
99. Si P, Ding S, Yuan J, Lou XW, Kim DH., Hierarchically structured one-dimensional TiO<sub>2</sub> for protein immobilization, direct electrochemistry, and mediator-free glucose sensing, *ACS Nano.*, 5(9) (2011) 7617-7626

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Раздел I. Полупроводниковые квантовые точки как функциональные элементы для люминесцентных сенсоров (В. А. Смынтына, В. М. Скобеева, Н. В. Малушин)</b> .....	5
<i>Введение</i> .....	5
<i>Глава 1.1. Фотолюминесцентные свойства квантовых точек полупроводниковых соединений <math>A_2B_6</math></i> .....	6
1.1.1. Влияние поверхности на фотолюминесценцию полупроводниковых квантовых точек .....	6
1.1.2. Фотоактивационные процессы в квантовых точках CdSe и наноструктурах CdSe/ZnS .....	8
1.1.3. Фотоактивация люминесценции в квантовых точках CdS, выращенных в растворе желатины.....	13
1.1.4. Фотолюминесценция нанокристаллов сульфида кадмия, легированных марганцем .....	21
<i>Глава 1.2. Полупроводниковые квантовые точки как основа для люминесцентных биосенсоров</i> .....	27
1.2.1. Уникальные свойства квантовых точек, определяющие перспективность их применения в биомедицинских приложениях.....	27
1.2.2. Некоторые особенности и направления применения квантовых точек в биомедицине .....	29
<i>Заключение</i> .....	31
<i>Список использованной литературы</i> .....	33
<b>Раздел II. Наноструктурированный тонкопленочный диоксид олова: методы получения и оптические свойства (В. С. Гриневич, Б. К. Сердега, Л. Н. Филевская, В. А. Смынтына)</b> .....	41
<i>Введение</i> .....	41
<i>Глава 2.1. Методы получения наноструктурированных тонкопленочных металлооксидных материалов</i> .....	44
2.1.1. Химические методы синтеза оксидных наноматериалов .....	45
2.1.1.1. Синтез наноматериалов из газовой фазы или аэрозоля .....	45
2.1.1.2. Метод высокотемпературного гидролиза хлоридов олова .....	48
2.1.1.3. Золь-гель технология синтеза наноразмерных материалов .....	50

2.1.2. Прекурсоры и методика приготовления нанокристаллических пленок оксида олова с использованием полимеров .....	53
2.1.2.1. Приготовление прекурсора .....	54
2.1.2.2. Термогравиметрические исследования комплексов прекурсора для получения пленок двуокиси олова .....	55
<i>Глава 2.2. Структурные и морфологические особенности наноструктурированных тонких пленок диоксида олова .....</i>	<i>61</i>
2.2.1. Морфология поверхности и структурные особенности наноструктурированных пленок диоксида олова, полученных химическими методами .....	62
2.2.2. Морфология поверхности нанокристаллических пленок диоксида олова, полученных с использованием полимеров .....	63
<i>Глава 2.3. Комбинационное рассеяние в наноразмерном диоксиде олова .....</i>	<i>69</i>
<i>Глава 2.4. Особенности зонной структуры и оптические свойства наноструктурированных тонкопленочных металлооксидных материалов .....</i>	<i>75</i>
2.4.1. Зонная структура и оптическое поглощение диоксида олова .....	75
2.4.2. Люминесценция в наноразмерном диоксиде олова .....	85
<i>Глава 2.5. Поверхностный плазмонный резонанс в наноструктурированных тонких пленках диоксида олова .....</i>	<i>91</i>
2.5.1. Техника эксперимента .....	93
2.5.2. Экспериментальные исследования поверхностно-плазмонного резонанса в пленках диоксида олова .....	96
2.5.3. Характеризация плазмонно-резонансных эффектов в пленках диоксида олова .....	101
2.5.4. Перспективные информационные возможности метода ПМППР .....	108
<i>Список использованной литературы .....</i>	<i>109</i>
<b>Раздел III. Исследование фотолюминесцентных свойств ансамблей наночастиц красителей (И. К. Дойчо).....</b>	<b>120</b>
<i>Введение.....</i>	<i>120</i>
<i>Глава 3.1. Структура красителей .....</i>	<i>123</i>
<i>Глава 3.2. Пористое силикатное стекло как матрица для формирования наноразмерных частиц красителей .....</i>	<i>130</i>
<i>Глава 3.3. Квантоворазмерные эффекты.....</i>	<i>129</i>
<i>Глава 3.4. Зависимость люминесценции наночастиц красителя от концентрации насыщающего матрицу раствора .....</i>	<i>156</i>

<i>Заключение</i> .....	164
<i>Благодарности</i> .....	166
<i>Список использованной литературы</i> .....	166

<b>Раздел IV. Оптические, структурные и адсорбционно-чувствительные свойства наноструктур на основе оксидов титана и цинка (В. А. Смынтына, А. В. Терещенко, Р. В. Витер) .....</b>	<b>171</b>
<i>Введение</i> .....	171
<i>Глава 4.1. Сенсоры на основе адсорбционно-чувствительных слоев оксидов металлов</i> .....	172
4.1.1. Биосенсоры на основе оксидов металлов .....	175
4.1.2. Оксиды титана и цинка в качестве основы чувствительного слоя оптических биосенсоров .....	178
<i>Глава 4.2. Структурные и оптические свойства наноструктур на основе оксида титана и оксида цинка</i> .....	181
4.2.1. Получение наноструктур на основе оксида титана и оксида цинка .....	181
4.2.2. Нанесение наночастиц оксида титана и наностержней оксида цинка на планарные подложки .....	184
4.2.3. Структурные свойства наноструктур на основе оксида титана и оксида цинка, нанесенных на планарные подложки .....	185
4.2.3.1. Исследование морфологии поверхности .....	185
4.2.3.2. Исследование структурных свойств методом Рамановской спектроскопии .....	186
4.2.4. Оптические свойства наночастиц оксида титана и наностержней оксида цинка, нанесенных на планарные подложки .....	189
4.2.4.1. Фотолюминесценция наностержней оксида цинка .....	190
4.2.4.2. Фотолюминесценция наночастиц оксида титана .....	195
4.2.4.3. Зонные диаграммы наноструктур оксида цинка и оксида титана .....	198
<i>Глава 4.3. Оптические сенсоры и биосенсоры на основе наноструктур оксидов титана и цинка</i> .....	203
4.3.1. Общие основные свойства порфиринов и электронные процессы в гибридных порфирин-наноструктурах .....	203
4.3.2. Формирование и оптические свойства гибридных наноструктур TiO <sub>2</sub> -порфиринов .....	204

4.3.2.1. Оптический сенсор на основе наночастиц оксида титана, модифицированных порфирином для детектирования валиновой аминокислоты.....	208
4.3.3. Иммуноферментный оптический биосенсор на основе наночастиц оксида титана для определения лейкоза крупного рогатого скота.....	213
4.3.3.1. Проблема диагностики лейкоза крупного рогатого скота...	214
4.3.3.2. Формирование биоселективного слоя биосенсора на поверхности образца.....	214
4.3.3.3. Адсорбционная чувствительность биосенсора на основе наночастиц оксида титана к антителам лейкоза.....	215
4.3.4. Иммуноферментный оптический биосенсор на основе наностержней оксида цинка для определения Сальмонеллы .....	220
4.3.4.1. Проблема диагностики Сальмонеллы.....	220
4.3.4.2. Методика формирования биоселективного слоя на поверхности наноструктур.....	221
4.3.4.3. Адсорбционная чувствительность биосенсора на основе наноструктур оксида цинка к антигенам Сальмонеллы .....	222
4.3.5. Механизмы адсорбционной чувствительности иммуноферментных биосенсоров на основе наноструктур оксидов металлов .....	224
<i>Заключение</i> .....	226
<i>Список использованной литературы</i> .....	228

*Наукове видання*

**Вітер Роман Віталійович, Гріневич Віктор Сергійович,  
Дойчо Ігор Костянтинівич, Малущин Микола Васильович,  
Сердега Борис Кирилович, Скобєєва Валентина Михайлівна,  
Сминтина Валентин Андрійович, Терещенко Алла Володимирівна,  
Філевська Людмила Миколаївна**

## **Нерівноважні процеси в сенсорних наноструктурах**

Монографія

(російською мовою)

За загальною редакцією професора В. А. Сминтини

Підп. до друку. 22.08.2015. Формат 60x84/16.

Умов.-друк. арк. 14,18. Тираж 300 пр.

Зам. № 1196.

**Видавець і виготовлювач**

**Одеський національний університет  
імені І. І. Мечникова**

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

65082, Україна, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: [druk@onu.edu.ua](mailto:druk@onu.edu.ua)