

Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова

А.К. Зейниденов

**ФОТОПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ
В БЛИЖНЕМ ПОЛЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ**

Караганда 2018

УДК 535.371, 535.374
ББК 22.3
3-47

Зейниденов А.К. Фотопроцессы в молекулярных системах в ближнем поле металлических наночастиц: Монография.- Караганда: ТОО «Типография Арко», 2018. - 145 с.

Монография посвящена вопросам по изучению влияния локализованного плазмонного резонанса наночастиц серебра на процессы поглощения и излучения света в молекулярных системах. Монография содержит новые научно обоснованные экспериментальные результаты, совокупность которых имеет важное значение для развития такого научного направления в наноплазмонике, как локализованный плазмонный резонанс.

Монография предназначена для исследователей в области наноплазмоники, в том числе PhD докторантов и научных работников. Также возможно её применение в учебном процессе для студентов и магистрантов физико-технического и химического факультета.

УДК

Рецензенты:

Маженов Н.А., к.ф.-м.н., профессор кафедры физики Карагандинского государственного технического университета

Афанасьев Д.А., доктор PhD, директор института прикладной математики

Аймуханов А.К., к.ф.-м.н., профессор кафедры радиофизики и электроники КарГУ им. Е.А.Букетова

ISBN 978-601-204-461-4

© Изд-во ТОО «Типография Арко», 2018

© Зейниденов А.К., 2018

© Дизайн. Обложка. Оразгулова А., 2018

СОДЕРЖАНИЕ

	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
	ВВЕДЕНИЕ	6
1	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В БЛИЖНЕМ ПОЛЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ...	8
1.1	Плазмонный резонанс в металлических наноструктурах.....	8
1.2	Оптические свойства молекулярных систем в ближнем поле металлических наноструктур.....	11
1.3	Методы получения плазмонных металлических наночастиц.....	15
1.4	Пленки пористого оксида алюминия и их применение.....	22
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	27
2.1	Объекты исследования.....	27
2.2	Синтез наночастиц серебра в водном растворе.....	28
2.3	Получение пористых пленок оксида алюминия и допирование их органическими молекулами.....	29
2.4	Методика приготовления полупроводниковых пленок TiO_2 и легирование их наночастицами серебра.....	32
2.5	Экспериментальные установки для исследования люминесцентных и генерационных характеристик оптических сред.....	34
2.6	Методики исследования морфологии и дисперсности материалов.....	35
3	ФОТОНИКА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ	37
3.1	Влияние наночастиц серебра на спектры поглощения и флуоресценции красителя родамин 6Ж в водных растворах.....	37
3.2	Исследование влияния наночастиц серебра на вынужденную люминесценцию красителя родамин 6Ж в водных растворах.....	43
3.3	Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства родамина 6Ж в водно-спиртовых растворах в присутствии наночастиц серебра.....	47
3.4	Плазмон-усиленная вынужденная люминесценция красителя родамин 6Ж в растворах полимер-протектированных наночастиц серебра.....	50
3.5	Моделирование влияния плазмонов на поглощение и испускание света молекулами.....	54
4	СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА В ПОРАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	60
4.1	Фотолюминесценция пористого оксида алюминия, полученного жестким методом анодирования.....	60
4.2	Исследование спектрально-люминесцентных свойств лазерных	

	красителей в матрице анодированного алюминия.....	64
4.3	Вынужденное излучение пленок анодного оксида алюминия, допированных родамином бЖ.....	74
4.4	Плазмон усиленное вынужденное излучение красителя родамин бЖ в нанопорах анодного оксида алюминия.....	79
5	УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ В СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЙКАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ.....	84
5.1	Исследование влияния наночастиц Ag на эффективность поглощения света органическими красителями в этанольном растворе и на поверхности пористой пленки TiO ₂	86
5.2	Влияние наночастиц серебра на генерацию фотовозбужденных электронов в пористых пленках оксида титана.....	90
6	УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ И ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПРИ ДОПИРОВАНИИ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ.....	96
6.1	Влияния наночастиц серебра на эффективность поглощения и флуоресценции полупроводникового полимера poly(3-hexylthiophene).....	97
6.2	Влияние плазмонного резонанса на трансформацию световой энергии в пленках poly(3-hexylthiophene) на островковых пленках серебра.....	102
6.3	Исследование оптических и электрофизических свойств полимерных пленок PEDOT:PSS, допированных наночастицами серебра.....	110
6.4	Изучение влияния наночастиц серебра на КПД органических солнечных ячеек.....	116
6.5	Влияние плазмонного эффекта наночастиц серебра на фотовольтаические и электрофизические свойства органических солнечных ячеек.....	118
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	125
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	128

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПП	поверхностные плазмоны
ЛПР	локализованный плазмонный резонанс
ППП	поверхностные плазмон-поляритоны
НЧ	наночастицы
ПММА	полиметилметакрилат
ПВП	поли-N-винил-2-пирролидон
AgNO ₃	нитрат серебра
Al ₂ O ₃	оксид алюминия
ПОА	пористый оксид алюминия
ГКР	гигантское комбинационное рассеяние
СЭМ	сканирующий электронный микроскоп
ПЭМ	просвечивающий электронный микроскоп
Ag	серебро
Р6Ж	родамин 6Ж
λ_{\max}	длина волны в максимуме спектра поглощения или люминесценции
$\Delta\lambda_{1/2}$	полуширина спектра поглощения или люминесценции

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно ведутся исследования, связанные с возбуждением локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) НЧ металлов. Предметом наноплазмоники являются оптические свойства металлических частиц и наноструктур, которые обусловлены колебаниями электронов проводимости относительно кристаллической решетки. Привлекательность наноплазмоники состоит, прежде всего, в том, что благодаря плазмонам можно концентрировать электромагнитную энергию в малых объемах. Плазмоны обладают гигантским дипольным моментом и являются эффективными посредниками при взаимодействии этих малых объемов со световой волной. Данное резонансное взаимодействие сопровождается рядом нелинейных оптических эффектов, таких как увеличение эффективности поглощения света, усиление люминесценции и комбинационного рассеяния, которые успешно применяются для повышения эффективности работы солнечных элементов, управления светом в оптоэлектронике, повышения разрешающей способности микроскопов.

В оптике металлических наноструктур остается еще много нерешенных вопросов как фундаментального, так и технологического характера. С теоретической точки зрения наиболее интересные проблемы состоят в последовательном учете поверхностных эффектов при описании коллективных электронных возбуждений в системах с большим числом электронов. Если эти проблемы будут решены, станет ясно, каковы предельно достижимые добротности коллективных электронных возбуждений. С практической точки зрения наибольший интерес представляет поиск недорогих технологий массового производства однородных ансамблей металлических частиц с заданными формами и размерами. Несмотря на значительные трудности, возникающие при решении указанных выше проблем, металлические наноструктуры находят все более широкое практическое применение.

Тенденция к миниатюризации лазерных излучателей требует создания высокоэффективных активных сред широкого спектрального диапазона. В этом плане весьма многообещающим является направление, связанное с исследованием активных сред, представляющих собой композиты, составленные из лазерно-активных молекул и НЧ различных металлов. Внедрение плазмонных НЧ металлов в активные среды приводит к существенному увеличению в них эффективности оптических процессов, в том числе и лазерной генерации, что, в свою очередь, открывает широкие перспективы создания миниатюрных лазерных излучателей, преобразователей частоты, высокочувствительных оптических сенсоров. В последнее время наблюдается рост интереса к подобным исследованиям, что связано с развитием нанотехнологий. Безрезонаторная генерация света в сильно рассеивающей усиливающей среде реализуется либо путем создания случайным образом кольцевых резонаторов [1], либо за счет увеличения времени взаимодействия фотонов вторичного излучения с молекулами

активного вещества из-за многократного светорассеяния на НЧ в среде [2,3], либо в средах с НЧ, обладающими ярко выраженными плазмонно-резонансными свойствами [4]. Проявление плазмонного резонанса в нанодисперсной среде, а именно совпадение частоты падающего излучения с частотой собственных колебаний плазмонов, дает возможность существенным образом понизить энергетические пороги возникновения вынужденного излучения. В видимом диапазоне плазмонно-резонансными свойствами обладают НЧ небольшого ряда веществ: золота, серебра, меди и некоторых соединений редкоземельных металлов. Этот факт существенно ограничивает спектральные возможности излучателей, создаваемых на основе эффекта плазмонного резонанса. Преодолеть это становится возможным, если использовать НЧ с геометрией отличной от сферической. Изменяя геометрию НЧ, можно плавно сдвигать резонансную частоту.

Таким образом, оптические материалы на основе плазмонных НЧ представляют как фундаментальный, так и практический интерес, поскольку они перспективны для применения в современных оптических нанотехнологиях. В связи с этим исследование фотопроецессов в молекулярных системах в ближнем поле металлических НЧ и в наноструктурированных материалах является актуальной задачей.

1 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В БЛИЖНЕМ ПОЛЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

1.1 Плазмонный резонанс в металлических наноструктурах

Поверхностные плазмоны (ПП) - это связанные колебания электромагнитного поля и электронов проводимости, распространяющиеся вдоль поверхности проводника. Физической причиной возникновения ПП является результат взаимодействия электромагнитных полей диэлектрика с электронной плазмой проводника. В результате такого взаимодействия электроны проводимости коллективно реагируют на электромагнитное воздействие, осциллируя в резонансе со световой волной. Электронные колебания в их собственной частоте называются плазмонной частотой. Для большинства металлов плазмонная частота лежит в диапазоне видимой и ультрафиолетовой области [5-8].

Поэтому эту бурно развивающуюся в последнее время область физики часто называют наноплазмоникой. По существу, наноплазмоника очень давно используется человечеством. Локализованные плазмоны в серебряных и золотых нанокластерах в стекле обеспечивают чрезвычайную яркость и долговечность цветных витражей средневековых соборов. Часто приводят даже более старый пример - знаменитый кубок Ликурга, изготовленный в Риме в IV веке н.э. и хранящийся ныне в Британском музее, также сделан из стекла с металлическими нанокластерами. Однако, только в последнее время в связи с развитием нанотехнологии и расчётных электродинамических методов началось по-настоящему бурное развитие и применение наноплазмоники. Привлекательность наноплазмоники состоит, прежде всего в том, что благодаря плазмонам можно концентрировать электромагнитную энергию в малых (по сравнению с длиной волны света) объёмах. При этом плазмоны, обладая гигантским дипольным моментом, являются эффективными посредниками при взаимодействии этих малых объёмов со светом. Кроме того, свойствами плазмонов можно управлять в чрезвычайно широких пределах [9-14].

Условно ПП подразделяют на два компонента, поверхностные плазмон-поляритоны (ППП), распространяющиеся на границе раздела проводник-диэлектрик и представляющие собой электромагнитную волну, и связанное с ней коллективное возбуждение электронной плазмы и локализованный плазмонный резонанс (ЛПР), представляющий собой электромагнитное поле, и связанное с ним коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наноструктурах [15-17].

Простейшей структурой поддерживающей ППП является плоская граница раздела двух сред. На рисунке 1 представлено электромагнитное поле и ассоциированный с ним электрический заряд ПП для случая плоской поверхности металла, граничащего с диэлектриком. Приповерхностный положительный заряд металла связан с дефицитом электронов проводимости в данной области, отрицательный - с их избытком.

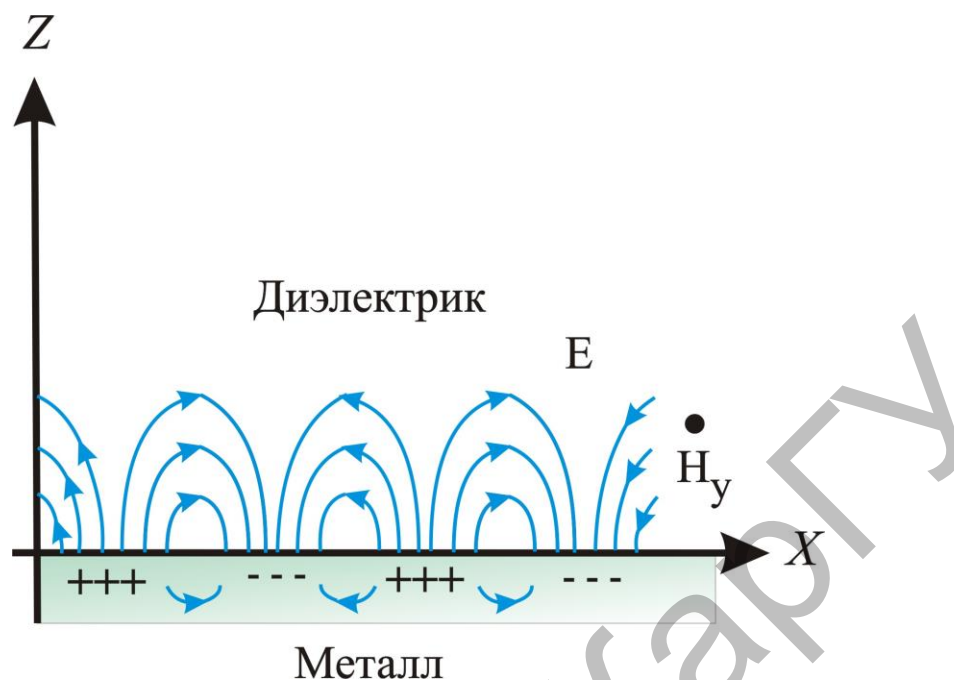


Рис. 1. Электромагнитное поле поверхностного плазмона

Магнитное поле ПП направлено параллельно границе раздела сред и перпендикулярно плоскости рисунка 1. Напряженность электрического поля имеет нормальную к поверхности составляющую, что необходимо для формирования поверхностного электрического заряда. В местах выхода силовых линий напряженности электрического поля в металле локализуется положительный заряд, а в местах их входа в металл-отрицательный. При этом силовые линии электрического поля загибаются так, чтобы удовлетворить граничным условиям, вытекающим из уравнений Максвелла. В результате электрическое поле затухает экспоненциально с удалением от поверхности проводника так, что энергия ПП сконцентрирована вблизи границы раздела металл-диэлектрик. При этом электрическое поле проникает в металл на глубину скин-слоя [18]:

$$\delta_m \approx \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}} \quad (1)$$

где σ - проводимость металла; ω - круговая частота излучения, а в диэлектрик на глубину порядка длины волны излучения:

$$\delta_d \approx \frac{c}{\omega} \quad (2)$$

Возбуждение ППП на плоских границах раздела сред были предложены А. Отто и Е. Кретчманн. В предложенной конфигурации Отто ПП возбуждались через воздушную прослойку между призмой и металлом. Схема Отто неудобна

с точки зрения эксперимента, поскольку требует труднореализуемого контроля узкого воздушного зазора между двумя границами раздела. В случае конфигурации Кретчманн металлическая пленка наносилась непосредственно на поверхность призмы. В дальнейшем эти две конфигурации возбуждения ПП были названы методом нарушенного полного внутреннего отражения. Возбуждение ППП светом возможно, если только компонента волнового вектора возбуждающего излучения превысит его значение в свободном пространстве. Есть несколько путей достижения увеличения компоненты волнового вектора. Самое простое решение состоит в возбуждении ПП с помощью эванесцентных волн, созданных на границе раздела между средой с показателем преломления $n > 1$ и воздухом [19].

В отличие от ППП ЛПР представляет собой электромагнитное поле и связанное с ним коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наноструктурах. На рисунке 2 показана схема, объясняющая явление ЛПР в металлических наноструктурах.

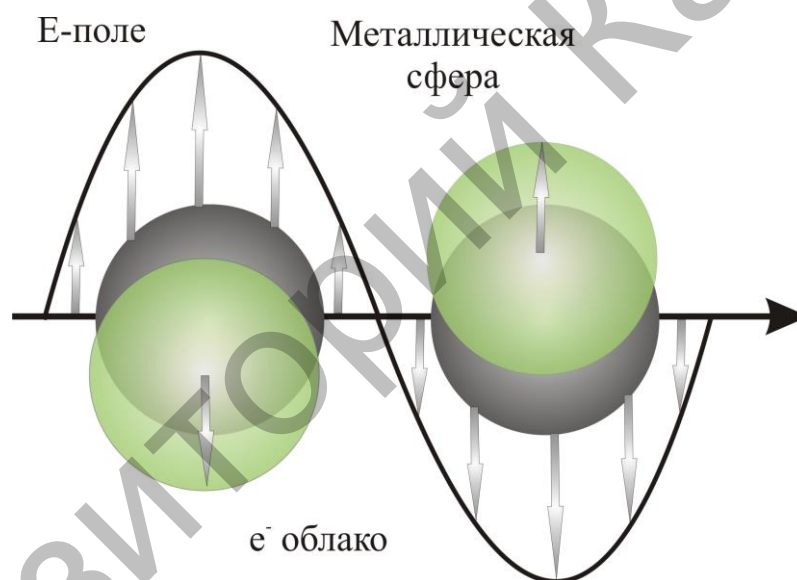


Рис. 2. Схематическое изображение ЛПР в металлических наноструктурах

Согласно теории электронного газа, электроны внутренних оболочек локализованы вблизи атомного ядра, а электроны внешних валентных оболочек могут свободно перемещаться внутри металлической частицы, а также обуславливают, в частности, высокую электропроводность металлов. Под действием переменного электрического поля светового луча подвижные электроны проводимости смещаются. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя, колеблющегося с частотой возбуждающего электрического поля. Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний электронов проводимости вблизи поверхности частицы, то наблюдается резонансное поглощение и рассеяние света [20].

Таким образом, свободные электроны в сферической частице представляют собой колебательную систему, в отличие от объемного материала.

Частота плазмонного резонанса в наноструктурах, критически зависящая от формы и размера НЧ, а также их распределение по размеру являются определяющими факторами при использовании их в различных областях. Это связано с зависимостью диэлектрической проницаемости от размера $\varepsilon(\omega, R)$ - внутренним размерным эффектом, который обусловлен изменением атомной структуры НЧ, влиянием поверхности частицы (повышением локализации электронов, изменением координационного числа). Эти параметры НЧ металлов обычно контролируют изменением условий синтеза - температуры, соотношения стабилизатора и НЧ, добавки электролитов. По характерным особенностям спектров поглощения НЧ металлов можно получить информацию как о размерах, так и о форме получаемых НЧ [21-23]. Интенсивность и положение возбуждаемых плазмонных резонансов также существенным образом зависят от вещества частицы. Так, плазмонный резонанс для частицы серебра с размером 20 нм почти в десять раз сильнее по величине плазмонного резонанса частицы золота с аналогичным размером. Значение резонансных длин волн, соответствующих плазменным частотам, также определяется типом металла. Также оптические свойства НЧ металлов зависят не только от характеристик индивидуальных частиц, но и от их окружения, в том числе и от способа пространственного упорядочения частиц. ЛПП является ключевым свойством металлических НЧ. Положение максимума ЛПП для НЧ благородных металлов, как было показано выше, очень зависит от показателя преломления окружающей среды и поэтому уже используется для химических и биологических сенсоров.

1.2 Оптические свойства молекулярных систем в ближнем поле металлических наноструктур

В последние 25 лет широко изучаются оптические свойства материалов, усиленные металлической поверхностью. Этот интерес обусловлен как самой проблемой в понимании механизмов, так и широкой возможностью использования процессов поверхностного усиления в различных научных и практических приложениях [24]. Металлические наноструктуры являются важным классом материалов фотоники, который позволяет реализовать функциональность благодаря специфическим фотонным функциям, выполняемых индивидуальным доменным включениям. Они нашли широкое применение в качестве рассеивающих сред, через которые может регулироваться прохождение света для выполнения различных оптоэлектронных функций [25]. Можно выделить несколько важных достоинств нанокompозитных сред в качестве фотонных сред, среди которых: управление эффективным показателем преломления, локализация фотонов андерсоновского типа, увеличение локального поля, введение мультифункциональности и т.д. Важность металлических НЧ как фотонных материалов растет вследствие увеличения локального поля в условиях генерации плазмонного резонанса, который ведет к повышению различных

свето-индуцированных линейных и нелинейных оптических процессов в наноскопических объемах среды, окружающей НЧ. В отличие от тонкой металлической пленки на поверхности диэлектрика, при работе со сферическими металлическими наноструктурами, распределенными в диэлектрической среде, не нужны критические фазовые условия соответствия для возбуждения поверхностных плазмонов. Это является одной из причин широкого использования НЧ серебра в плазмон-усиленной рамановской спектроскопии [26, 27], их влияние на оптические и свойства флуоресцирующих молекул красителей [28]. Также они нашли применение в различных областях нелинейной оптики, оптоэлектроники и лазерной физики [29].

Физическая причина для всех усиленных поверхностью оптических явлений одинакова. При попадании на шероховатую проводящую поверхность фотоны вызывают электронные плазменные осцилляции в металлических частицах. Осцилляции поверхностных плазмонов особенно сильны при резонансном возбуждении и могут привести к сильным локальным полям вблизи металлической поверхности так, что молекула, адсорбированная на ней, испускает усиленные поверхностью оптические сигналы [30]. Таким образом, усиление флуоресценции и сигналов комбинационного рассеяния молекул, помещенных в ближнее поле металлических наноструктур, так же как и других линейных и нелинейных оптических процессов, связано с возбуждением ПП, эффективность возбуждения которых характеризуются сильной зависимостью от геометрической структуры металла [31, 32].

Основными процессами дезактивации возбужденного состояния флуоресцирующей молекулы вблизи металла являются безызлучательные: 1) перенос заряда; 2) перенос энергии на металл; 3) межмолекулярное взаимодействие, приводящее к тушению свечения; 4) излучательный процесс. Исследования последних лет показали, что влияние ЛПР наноразмерного металла на флуорофоры проявляется в том, что интенсивность их излучения может существенно усиливаться вблизи поверхности НЧ [33, 34].

Для изучения флуоресценции в зависимости от расстояния между молекулой и металлической наноструктурой применялись различного рода промежуточные диэлектрические слои (белки, фосфолипиды, органические кислоты, амины и их производные), позволяющие контролируемым образом изменять расстояние от флуорофора до металла, наносимые на металлические подложки методом Лэнгмюра - Блоджетт полимеры и кварц [35, 36]. В работе [6] исследовалось изменение флуоресценции молекул красителя в зависимости от расстояния золотой наносферы диаметром 80 нм, которая была прикреплена к игле сканирующего микроскопа. Было показано, что при приближении наносферы к молекуле красителя сначала происходит увеличение интенсивности флуоресценции в 30 раз, которая затем сменяется за счет преобладания нерадиационных процессов.

В работе [37] рассмотрено влияние нанотел, т.е. тел, размеры которых малы по сравнению с длиной волны излучения, на спонтанное излучение атома, расположенного вблизи них. Описаны различные квантовые и классические

методики вычисления скоростей спонтанных переходов в присутствии нанотел. Показано, что нанотела можно использовать для эффективного управления скоростью спонтанных переходов. Так, возбужденный атом вблизи наноцилиндра или полюса наносфероида с нормальной к поверхности ориентацией дипольного момента перехода может распадаться со скоростью, в десятки и сотни раз большей скорости распада в свободном пространстве. При некоторых (отрицательных) диэлектрических проницаемостях возможно увеличение скорости распада в 10^5 - 10^6 и более раз. С другой стороны, распад возбужденного атома с тангенциальной к поверхности нанотела ориентацией дипольного момента существенно замедляется. Показано, что в присутствии нанотел, обладающих потерями, существенно возрастает эффективность нерadiационного распада возбужденного состояния.

Одной из особенностей НЧ серебра по сравнению с другими благородными металлами (в частности, золота и меди) является то, что энергия ЛПР серебра лежит далеко от энергии, соответствующей синглет-синглетному переходу многих лазерных красителей, таких как родамин. Это открывает возможность их использования в качестве композитных материалов с этими красителями, изучать процессы переноса энергии и новые нелинейные оптические явления в таких композитах. В работе также сообщали о нелинейных оптических свойствах серебряного коллоидного раствора из-за термальных эффектов при импульсном возбуждении на 532 нм. Прежде метод установившегося состояния термальных линз был использован для изучения квантового выхода флуоресценции родаминового красителя в окружении серебряного коллоида [38].

В работе [39] метод тепловых линз был использован для измерения тепла диффузии в наножидкости серебра с различными объемами РБЖ, растворенными в воде. Было сделано важное наблюдение, что все тепло распространяется медленнее в химически приготовленном золе серебра, по сравнению с водой. Экспериментальные результаты были объяснены в предположении, что броуновское движение является основным механизмом переноса тепла в настоящих экспериментальных условиях. Светоиндуцированная агрегация НЧ также может быть результатом аномального поведения диффузии.

В работе [40] также был использован метод тепловых линз двойного лазерного пучка для изучения процесса переноса энергии между НЧ серебра и молекулами красителя РБЖ. Обнаружено, что начальная флуоресценция РБЖ ($10 \cdot 10^{-6}$ М) тушится в присутствии НЧ и эффективность тушения увеличивается с увеличением концентрации Ag ($2,5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М). При оценке расстояния между молекулами красителя и НЧ серебра показано, что этот параметр уменьшается от 92 до 69 Å с увеличением концентрации НЧ в смеси. Дистанционная зависимость эффективности переноса энергии в смеси краситель-НЧ описывается зависимостью от R^{-4} . Эффективность переноса энергии увеличивается с увеличением концентрации НЧ в смеси краситель-НЧ.

Взаимодействие плазмонов и органических красителей было исследовано в работе [41]. В частности, изучено влияние адсорбции РБЖ на ЛПР НЧ серебра.

Путем переключения длины волны ЛПР в видимом диапазоне, был зафиксирован отклик, зависящий от связывания Р6Ж с НЧ серебра. К тому же, были изучены электронные переходы Р6Ж на поверхности серебра путем измерения спектров поглощения Р6Ж на пленках Ag. Обнаружены три сдвинутых максимума ЛПР, тогда как в спектре поглощения красителя присутствуют только два характерных пика. Деконволюция спектра поглощения поверхности Р6Ж при различных концентрациях красителя свидетельствует о том, что Р6Ж формирует димеры на поверхности металла. Электромагнитная модель, основанная на квазистатической теории (Ганса) подтверждает, что особенности сдвига ЛПР связаны с поглощением мономеров и димеров Р6Ж. Был выполнен расчет электронной структуры Р6Ж при различных условиях, чтобы изучить причину особенностей сдвига ЛПР. Эти расчеты подтвердили предположение, что образование димеров Р6Ж является наиболее вероятной причиной для сложного отклика ЛПР. Эти исследования показали предельную чувствительность ЛПР для объяснения подробной электронной структуры адсорбированных молекул.

В работе [42] для изучения усиления флуоресценции родаминового красителя посредством ЛПР было приготовлено два типа гибридных наноструктур. Одна структура - на основе треугольных нанопластинок и родамина С, со-допированных в структуру ПММА, и вторая - треугольные нанопластины серебра, прикрепленные к поверхности структуры ПММА, допированного красителем. Исследовалась зависимость испускания света как функции концентрации и размера НЧ серебра. В сравнении с отсутствием серебра было получено усиление флуоресценции красителя в 13,8 раз при прикреплении 0,015-nM Ag TNPs на слой ПММА, допированный родамином С, тогда как максимальное 24-кратное увеличение излучения было получено при допировании того же количества серебра внутрь слоя с красителем. Гибридные наноструктуры могли быть потенциально использованы в качестве компонентов светоизлучающих устройств или в модулях преобразования энергии.

Увеличение интенсивности флуоресценции Р6Ж на 225% наблюдалось в присутствии НЧ серебра в стеклах Zirconia-Glymo (Glymo-3-Glycidoxupropyltrimethoxysilane), полученных золь-гель методом [43]. Механизм увеличения был изучен методами стационарной люминесценции и спектрально-кинетическими измерениями. Оптическая плотность красителя в стеклах в присутствии НЧ увеличилась. Кинетические данные показали, что кривые затухания флуоресценции красителя в стеклах в присутствии и без НЧ идентичны. Рассчитанный квантовый выход флуоресценции также почти не различается. Это означает, что вероятности безызлучательных переходов также не изменились. Поэтому увеличение интенсивности излучения в допированных образцах является результатом увеличения поглощения света, усиленного рассеянными фотонами. Поверхностные электроны на НЧ серебра, которые осциллируют с той же частотой, что и падающий свет, формируют поверхностные плазмоны в области поглощения красителя. Это позволяет дополнительно поглощать свет молекуле красителя. Возбужденные

поверхностные плазмоны позволяют излучению электромагнитного поля взаимодействовать с электронными уровнями хромофора Р6Ж, увеличивая вероятность поглощения. Получающееся увеличение поглощения дает увеличение интенсивности излучения без изменения времени жизни флуоресценции. Величина рассеяния растет с увеличением неоднородности размеров НЧ. Как показано в работе, частицы, у которых спектр рассеяния совпадает с флуоресценцией красителя, дают вклад в увеличение интенсивности флуоресценции.

Аналогичное увеличение поглощения и флуоресценции было получено для флуоресцеина в коллоидных растворах НЧ серебра [44]. При измерении спектров красителя наблюдалось как увеличение интенсивности свечения, так и увеличение поглощения. Авторы предположили, что такое поведение связано с модификацией локальной плотности электромагнитных мод вблизи НЧ серебра при энергиях, резонансных с поверхностным плазмоном. Увеличение поглощения флуоресцеина было связано с эффективным переносом энергии между НЧ серебра и молекулами красителя. Полуширина спектров флуоресценции красителя в присутствии НЧ серебра уменьшается, а максимальное увеличение интенсивности было получено при соотношении краситель-серебро 1:0,05 (примерно в 3 раза). Дальнейшее увеличение концентрации серебра ведет к тушению интенсивности свечения. Это может быть связано с увеличением безызлучательных процессов в хромофоре в результате сближения с поверхностью НЧ.

Увеличение интенсивности свечения является результатом взаимодействия ЛПР металла с молекулами красителя через перенос электрона [45, 46]. Были измерены кинетики затухания флуоресценции при возбуждении азотным лазером (800 пс, 1 мДж). Обнаружено, что время жизни флуоресценции уменьшилось с 5,2 до 3,5 нс, что является результатом увеличения общей скорости излучательного распада вследствие переноса энергии от НЧ серебра. В дополнение, при более высоких концентрациях НЧ серебра, увеличивается скорость безызлучательных распадов, что еще более уменьшает время жизни флуоресценции и поэтому ее тушит. Также были измерены спектры флуоресценции при увеличении энергии накачки. Показано, что при использовании НЧ серебра происходит понижение порога переключения спонтанного на вынужденное излучение.

1.3 Методы получения плазмонных металлических наночастиц

В последние годы среди исследователей существенно возрос интерес к изучению НЧ металлов, которые в объеме обладают постоянными физическими свойствами, не зависящими от размера. НЧ занимают промежуточное состояние между материалом в объеме и атомно-молекулярными структурами. В первую очередь это обусловлено тем, что ряд физических свойств, таких как оптические и магнитные, удельная теплоемкость, температура плавления и поверхностная активность зависят от размера частиц. Из-за большой значимости частиц металлов в науке и промышленности представляется

существенным понимание изменения их свойств от малых кластеров до состояния в объеме.

Считается, что НЧ открыты современной наукой, однако на самом деле история их использования в стеклянных и керамических изделиях уходит корнями в средние века. Первое научное описание оптических свойств наноразмерных частиц металлов принадлежит Майклу Фарадею, который сделал описание для коллоидного золота [47]. Дальнейшие исследования по получению золей металлов первой половины двадцатого века нашли отражение в работах Туркевича и сотр. [48]. Названный в его честь метод получения НЧ золота заключается в восстановлении золотохлороводородной кислоты цитратом натрия при кипячении в водном растворе.

К настоящему времени в науке о нанотехнологиях и в коллоидной химии накоплен относительно большой объем информации по получению и свойствам НЧ металлов. Частицы веществ классифицируют в соответствии с их размерами на: тонкодисперсные частицы, находящиеся в диапазоне размеров 50-10³ нм, ультрамелкие частицы (или НЧ), которые лежат в интервале размеров 10-50 нм, а также на нанокластеры, имеющие размеры менее 10 нм, хотя бы в одном из измерений [49]. Наноразмерные монокристаллы или одиночные домены часто называют нанокристаллами.

Существуют и более строгие определения нанообъектов. В работе [50], рассматривая достижения в области ионного сшивания кластеров и НЧ золота, *Schmid* делает разграничение понятий «кластер» и «наночастица» и дает им свое определение. Так, кластеры - это частицы с четко определенной стехиометрией и одинаковым строением. Под НЧ же следует понимать наноразмерные частицы, не одинаковые ни по размеру, ни по структуре.

Методы синтеза НЧ металлов делятся на две категории: «снизу вверх» и «сверху вниз». Суть метода «сверху вниз» заключается в измельчении блочного материала и последующей стабилизации конечных наноразмерных частиц металла путем добавления соответствующих реагентов. Другим способом получения НЧ металла в лабораторных условиях является его испарение. Однако использование данного метода является ограниченным из-за необходимости иметь специальное оборудование и сложности в получении НЧ с узким распределением по размеру [51].

Наибольший интерес вызывает так называемый «влажный» способ синтеза НЧ, который заключается в восстановлении солей металлов и представляет собой подход «снизу вверх».

Восстановленные до нуль-валентного состояния атомы металла могут сталкиваться с ионами металла в растворе, а также с другими атомами металла или кластерами, что приводит к образованию частицы зародыша. Ее диаметр может быть меньше 1 нм в зависимости от редокс потенциала между солью металла и используемым восстановителем, а также от прочности связи металл-металл [52].

На коротком расстоянии две частицы могут притягиваться друг к другу ванн-дер-ваальсовыми силами и, при отсутствии сил отталкивания, незащищенный золь может коагулировать. Противостоянием этому может

служить электростатическая, либо стерическая стабилизация. Электростатическая стабилизация может достигаться возникновением кулоновского отталкивания между частицами вследствие формирования двойного электрического слоя на поверхности частицы при адсорбции соответствующих ионов. Но повышение ионной силы раствора, либо адсорбция более нейтрального компонента с повышенным сродством к поверхности, может привести к агломерации диспергированных частиц. Другим способом предотвращения агрегации коллоидных частиц является адсорбция молекул, таких как полимеры, поверхностно-активные вещества (ПАВ) или лиганды на поверхности частиц с образованием защитного слоя. В этом случае НЧ физически изолированы друг от друга, что предотвращает их агрегацию. Основные классы защитных функциональных групп представлены полимерами [53-55] и блок сополимерами [56-59]; донорами Р, N, S (например, фосфины, амины, тиоэфиры и тиолы) [60-62]; ПАВ [63-71] и цитратом натрия [72-76]. В качестве наиболее важных синтетических стерических полимерных стабилизаторов необходимо отметить поли-N-винил-2-пирролидон (ПВП) и поливиниловый спирт (ПВС) [77-89]. Однако, до недавнего времени предпочтение отдавалось природным полимерам [90], таким как желатин и агар-агар, ацетат и нитрат целлюлозы, циклодекстрины и другие. Для описания меры способности полимера стабилизировать коллоидный металл предложено использовать защитную эффективность. Она равна весу полимера, способного стабилизировать 1 г стандартного красного золя золота, содержащего 50 мг/л золота, от коагулирующего эффекта 1% раствора хлорида натрия. На размер образующихся НЧ влияет природа функциональных групп полимеров, молекулярная масса и в случае сополимеров - их состав и даже тип распределения в полимерной цепи (чередование, статистическое распределение, блок, прививка).

В общем случае, использование липофильных стабилизирующих реагентов приводит к образованию коллоидных частиц, растворимых в органической среде (органозоли), тогда как использование гидрофильных - в воде (гидрозоли) [91].

Ниже приведены основные способы синтеза НЧ серебра и других металлов, наиболее часто встречающиеся в литературе:

1. Химическое восстановление;
2. Синтез при помощи микроволнового излучения;
3. Фотовосстановление;
4. Электролиз и электроформование;
5. Биосинтез;
6. Механохимическая активация;
7. Радиолиз и ионная имплантация;
8. Испарение металла и термолиз;
9. Лазерная абляция.

Первые пять способов условно относят к так называемому «влажному» виду синтеза, а остальные - к «сухому». При влажном синтезе, в соответствии с названием, реакция восстановления ионов металла проводится в растворе.

Наиболее распространенными растворителями, используемыми для синтеза, являются вода, водно-органические смеси [92-94], этиленгликоль (ЭГ) [95-100], этанол [101-106] и метанол [107], диметилформамид (ДМФА) и его производные [108-113], диметилсульфоксид (ДМСО) [114-116], а также другие органические растворители [117, 118]. В качестве источника ионов серебра в основном используется нитрат серебра, а также такие соли, как ацетат [119], перхлорат [120] и другие.

Химическое восстановление является наиболее распространенным способом получения наноразмерных частиц серебра и других металлов в растворе. Метод восстановления солей имеет важное преимущество перед другими способами синтеза НЧ металлов - воспроизводимость результатов и возможность получать большие количества НЧ с узким распределением по размеру. Тип восстановителя при этом оказывает существенное влияние на формирование НЧ металлов. В случае серебра экспериментально показано [121], что более сильные восстановители приводят к образованию меньших ядер в зародышах. Во время так называемого процесса «созревания» эти ядра вырастают до наноразмеров в зависимости от условий. Считается, что механизм образования частиц заключается в агломерации нуль-валентных ядер в зародышах, или в столкновении сформировавшихся ядер, состоящих из восстановленных атомов металлов. Пошаговое изучение образования кластеров Ag^{3+} and Ag^{4+} показало, что восстановление серебра является автокаталитическим процессом, включающим в себя адсорбцию и дальнейшее восстановление ионов металла на поверхности нуль-валентных кластеров

При восстановлении ионов металла в полимерной матрице кинетические закономерности этого процесса зависят от многих факторов: скорости диффузии ионов металла и восстановителя в полимере, скорости движения в порах (в случае пористых материалов, суспензий и др.), скорости процесса восстановления и скорости кристаллизации изолированного металла или его оксида.

К примеру, кинетическая кривая восстановления ионов серебра в водно-этанольной смеси в присутствии ПВП имеет индукционный период и эффект вторичного автокаталитического ускорения реакции [122]. Такое поведение можно объяснить каталитическим воздействием ПВП, который меняет сольватную оболочку ионов серебра и переводит комплекс в возбужденное состояние $(PVP \cdot Ag^0 \cdot Ag^+ \cdot HOC_2H_5)^*$. При этом ПВП может участвовать в реакции восстановления ионов серебра посредством концевых альдегидных групп.

В настоящее время для восстановления ионов переходных металлов в растворах широко используются тетрагидридоборат (или боргидрид) натрия [123-125] и гидразин [126, 127] из-за их относительно высокой реакционной способности и возможности проводить процесс восстановления в водных растворах при комнатной температуре.

Получение НЧ переходных металлов в присутствии высокомолекулярного спирта (полиольный синтез) является модификацией метода восстановления в спиртах и остается одним из интенсивно развивающихся направлений. Обычно

в качестве растворителей используются диолы, такие как 1,2-этанediол (этиленгликоль, ЭГ) или 1,2-пропандиол (пропиленгликоль), реже - их эфиры, например, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и тетраэтиленгликоль [128]. При этом прекурсор металла может быть как хорошо растворим в жидком полиоле (нитраты, хлориды, ацетаты), так и плохо растворим (оксиды, гидроксиды). Преимуществом такого метода является то, что реакцию можно проводить в большом интервале температур (до 250 °С) на воздухе при атмосферном давлении.

Sylvert и др. получили коллоидные дисперсии серебра с узким распределением по размеру из растворов нитрата серебра в этиленгликоле в присутствии ПВП [95, с. 045603]. Средний размер полученных частиц лежал в диапазоне 15-36 нм. Частицы имели правильную и полиэдрическую форму, что свидетельствует об изотропном росте. Количество, как прекурсора, так и полимера, а также температуры реакции определяли средний размер монодисперсных частиц серебра. Точный контроль концентрации ПВП позволил осуществить синтез монодисперсных частиц. Мониторинг реакции и влияния органической среды позволил охарактеризовать процесс зародышеобразования и роста, а также предложить механизм формирования частиц. Было показано, что частицы не агрегируют во время реакции, а гомогенизация и стабилизация системы происходит за счет оствальдовского созревания. Однако изменение температуры во время реакции усложняет интерпретацию кинетических процессов и не способствует их механистическому пониманию.

Образование квазисферических НЧ предпочтительно с точки зрения термодинамики, так как они обладают наименьшей поверхностной энергией. Поэтому для получения формы НЧ, которая не является выгодной термодинамически, кинетика роста зародыша должна тщательно контролироваться. Факторы, которые влияют на кинетику роста в жидкофазном синтезе, включают: (1) концентрацию соли металла, (2) скорость восстановления (концентрация и восстанавливающая способность восстановителя), (3) присутствие матрицы или стабилизирующего реагента и (4) специфическая адсорбция стабилизирующего реагента на определенной кристаллографической грани НЧ [98, с. 045605].

Исследования влияния различных добавок на морфологию НЧ металлов показали, что нитрат-анион оказывает замедляющее действие на реакцию восстановления ионов Pt в этиленгликоле [129]. В работах [130, 131] теми же авторами изучены некоторые аспекты синтеза нанопроволоки серебра в присутствии частиц палладия, как зародышеобразователей. Показано, что анизотропным ростом нанопроволока обязана присутствию в растворе ПВП, который селективно адсорбируется на грани, оставляя грань весьма реакционноспособной [132].

Сольвотермальный или гидротермальный подход также используется для синтеза НЧ переходных металлов и заключается в восстановлении солей соответствующих металлов в растворах при повышенных температуре и давлении. Для создания таких условий реакции обычно используют автоклав. В

качестве растворителей при этом используются как органические растворители, преимущественно высококипящие, так и вода.

В работе [133] НЧ серебра осаждены на поверхность оксида алюминия из раствора при гидротермальном синтезе в условиях сверхкритического состояния воды. Такой подход ввиду высокого коэффициента диффузии позволяет осаждать НЧ металлов на поверхности пористых материалов.

В работе [134] прямая сольвотермальная обработка раствора нитрата серебра в этаноле в присутствии додекантиола сопровождалась образованием НЧ серебра. Было показано, что размер образующихся НЧ серебра можно контролировать, изменяя такие параметры реакции, как время реакции, температура и соотношение исходных компонентов. В работе показано одновременное протекание двух конкурентных процессов - оствальдовского созревания, приводящего к росту частиц, и травления тиолами. Соотношение скоростей этих процессов определяло морфологию образующихся НЧ.

В работе [135] гидротермальным методом при повышенном давлении были синтезированы нанопластины кобальта, никеля, меди и серебра из водных растворов их хлоридов в присутствии ПАВ додецилсульфата натрия (ДДСNa). Найдено, что нанопластинки кобальта и никеля обладают значительной магнитной анизотропией благодаря интересному сочетанию новых наноструктур. Анизотропные нанопластинки меди и серебра проявляли выраженный ЛПП. Авторы полагают, что эти металлические нанопластинки принесут новые возможности в исследования и внедрение в области магнитных накопительных устройств, в катализе и поверхностно-усиленном комбинационном рассеянии (SERS).

В работе [136] НЧ серебра треугольной формы были получены при нагревании водных растворов AgNO_3 и ПВП при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов. Концевые гидроксильные группы ПВП восстанавливают Ag^+ при достаточно низкой скорости, благодаря чему рост нанокристаллов серебра становится кинетически контролируемым. Такой кинетически контролируемый синтез позволяет получать нанопластины серебра с определенной длиной сторон при варьировании времени синтеза.

Другим перспективным направлением получения НЧ металлов является синтез под воздействием микроволнового излучения. По сравнению с традиционным нагреванием микроволновое диэлектрическое нагревание происходит из-за биполярной поляризации вследствие диполь-дипольных взаимодействий между полярными молекулами и электромагнитным полем. Этот метод стал довольно популярным среди исследователей из-за особенностей нагревания, которое в отличие от традиционного способа происходит более равномерно, благодаря рассеиванию энергии внутри обрабатываемого материала [83, с. 1942].

Основными преимуществами микроволнового излучения являются: (1) равномерное нагревание раствора, благодаря чему достигается гомогенное зародышеобразование, а время кристаллизации уменьшается; (2) очень короткий период термической индукции, что позволяет экономить энергию; (3) локализованное повышение температуры в реакционных центрах, которое

ускоряет восстановление ионов металла; (4) селективное формирование определенной морфологии НЧ; (5) перегрев растворителей выше их температуры кипения [137].

В работе [83, с. 1942] получены полихромные НЧ серебра микроволновым облучением и химическим восстановлением ионов серебра в различных растворителях в присутствии ПВП. Показано, что диэлектрические свойства и температура кипения растворителей оказывают влияние на кристалличность НЧ серебра. Более высококипящие растворители способствуют высокой кристалличности НЧ серебра. НЧ серебра, приготовленные в разных растворителях, имеют различную морфологию и размеры, что было показано с помощью ПЭМ и УФ-спектроскопии. В пиридине образовывались сферические НЧ со средним размером 8 нм, которые окрашивали раствор в желтый цвет, а в УФ-спектре наблюдалась одна узкая полоса при 403 нм. В этаноле большинство образовавшихся частиц имели размер 32 нм и были сферическими, но при этом на изображениях ПЭМ наблюдалось небольшое количество многогранных и трехгранных частиц. При этом раствор имел светло-коричневую окраску и пик поглощения при 420 нм. Нанопризмы с двумя отчетливыми квадрупольными плазмонными резонансами в УФ-спектре наблюдались в случае использования ДМФА в качестве растворителя, а раствор имел розовато-лиловый оттенок и некоторую опалесценцию. N-метил-2-пирролидон образовывал темно-коричневый раствор с тремя полосами в УФ и видимой области и содержал менее правильные нанопризмы. Точный механизм образования НЧ серебра различной формы и морфологии можно объяснить двумя причинами: (1) скорости роста отличаются для разных плоскостей частицы и (2) рост частицы конкурирует с координационным действием стабилизаторов. В системе ПВП- AgNO_3 полимер может кинетически контролировать скорости роста различных плоскостей при взаимодействии с ними посредством адсорбции и десорбции. Более того, в разных растворителях ПВП находится в различных состояниях. Все эти факторы могут кинетически контролировать рост частиц серебра и способствовать образованию той или иной формы, размера и морфологии.

Другим достаточно эффективным способом синтеза НЧ металлов является радиолитический метод, заключающийся в воздействии на образец γ -излучения или ускоренных электронов [138]. Одним из его преимуществ, наряду с отсутствием необходимости в использовании традиционных восстановителей, является возможность плавного изменения интенсивности излучения, а также дозы и времени облучения. Это позволяет контролировать параметры образующихся НЧ.

Для создания благоприятных условий для восстановления ионов металлов, в случае восстановления в воде, к ней добавляют органические соединения (спирты или соли органических кислот), которые являются эффективными акцепторами радикалов ОН, образующихся при ионизирующем облучении. Их взаимодействие обеспечивает трансформацию сильного окислителя - радикала ОН в органический радикал, обладающий свойствами восстановителя [139].

При фотовосстановлении, также как и в случае радиолитических методов, в процессе восстановления металлов участвуют радикалы, образующиеся при возбуждении УФ- и видимым светом молекул растворителя или мономера. В работе [58, с. 2969] НЧ серебра были получены при восстановлении катионов Ag^+ свободными радикалами, образующимися при УФ облучении метоксиполиэтиленгликоля. В [140] проводился направленный рост НЧ серебра при использовании ориентированного в пространстве метоксиполиэтиленгликоля (МПЭГ). При УФ облучении МПЭГ генерирует свободные радикалы, которые служат в качестве восстановителя для ионов серебра.

Фотохимическое осаждение НЧ серебра на поверхности кварцевых микросфер было проведено в работе [141] при УФ облучении раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ на воздухе при комнатной температуре. Размер и плотность осаждения НЧ серебра контролировали временем экспозиции. УФ-индуцированное восстановление $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, по мнению авторов, может быть инициировано переносом заряда от NH_3 к иону серебра с образованием радикала NH_2 и атома Ag . Последующая же агломерация атомов серебра приводит к формированию НЧ.

НЧ со структурой ядро-оболочка (Ag-полипиррол) диаметром менее 60 нм получают при фотополимеризации пиррола в присутствии водных растворов нитрата серебра и ПВП [142]. Реакция протекает при длине волны УФ лампы 254 нм. Изменение спектрального состава облучающего света позволяет осуществлять конкурентное фотовосстановление ионов Ag^+ полиакрилат-анионами в объеме водного раствора и на поверхности НЧ серебра, которое сопровождается их коалесценцией [143].

Таким образом, анализ литературных источников в области НЧ металлов показывает, что в наноразмерном состоянии изменяются многие механические, термодинамические, магнитные и электрические характеристики веществ. Например, НЧ золота, в отличие от объёмного золота, обладают каталитическими, ферромагнитными, настраиваемыми оптическими свойствами, способностью к самосборке. Они хорошо поглощают и рассеивают свет, нетоксичны, химически стабильны, биосовместимы. Их интенсивная окраска уже используется для детектирования, визуализации и количественного определения биомедицинских объектов. Металлические НЧ перспективны для создания целого спектра приборов - от средств диагностики до различных сенсоров, волоконной оптики и компьютерных наносхем. Благодаря указанным свойствам металлические НЧ могут играть роль удобного, легкодоступного, универсального модельного объекта для ознакомления с основными методами и понятиями нанонауки.

1.4 Пленки пористого оксида алюминия и их применения

Изучение фотоники молекулярных систем на поверхности твердого тела представляет значительный научный и практический интерес. Это связано с тем, что молекулярная электроника, оптоэлектроника, проблемы молекулярных химических и физических сенсоров, молекулярный катализ и т.п. основываются

на законах обмена энергией и электроном между адсорбированными частицами и твердым телом.

Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с проблемами получения наноструктур с заданными характеристиками и созданием функциональных наноматериалов на их основе [144, 145]. Интерес к наноматериалам, прежде всего, связан с тем, что они обладают характеристиками, которые не присущи объемным материалам, например, специфическими оптическими или магнитными свойствами. Использование наносистем в качестве материалов сильно затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии [146]. Для решения этой проблемы широко применяется подход, связанный с получением композитных наноматериалов, то есть частиц, заключенных в химически инертную матрицу [147]. Во многих случаях в качестве таких матриц используют различные пористые материалы, размер полостей которых лежит в нанометровом диапазоне. В эти поры можно вводить различные соединения, а затем, после химической модификации получать частицы искомого материала, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды. Этот подход позволяет синтезировать НЧ самых различных химических соединений: металлов и сплавов, оксидов и халькогенидов [148].

Наиболее распространенной интересной матрицей для получения одномерных НЧ является пористый оксид алюминия, образующийся при анодном окислении Al в ряде электролитов [149]. Самоупорядочение нанопористой структуры происходит в процессе длительного анодного окисления алюминия [150]. Матрица оксида алюминия (Al_2O_3) состоит из гексагонально-расположенных нанометровых пор, геометрические характеристики которых (диаметр пор, расстояние между порами, глубина пор) могут широко варьироваться путем изменения условия анодирования. Таким образом, можно получать материалы с разными размерами периодически расположенных пор. Для получения оксидных пленок наиболее часто используются электролиты на основе серной, щавелевой и ортофосфорной кислот [151].

Для получения ПОА используются два способа синтеза оксидных пленок. Анодирование в мягких условиях (Mild Anodization), включающее две стадии, протекает при малых значениях напряжения (для щавелевой кислоты - $U=40$ В, для серной - $U=25$ В) и характеризуется малой скоростью роста (порядка 2 мкм/час) [152]. Жесткие условия анодирования (Hard Anodization) требуют больших напряжений (в щавелевой кислоте - до 180 В, в серной - до 80 В), что увеличивает скорость роста до 50 мкм/час и позволяет получать большие межпоровые расстояния для аналогичного электролита по сравнению с первым способом [153].

В зависимости от условий синтеза, в частности, от используемого электролита, могут быть получены два типа оксидных пленок. При окислении алюминия в полностью нерастворяющихся электролитах (нейтральных или щелочных растворах) образуется барьерный тип пленок. Пленки пористого

типа образуются при проведении анодирования алюминия в растворах кислот (чаще всего используют щавелевую, фосфорную или серную кислоты) [154].

Массив нанодоверстий пористого оксида алюминия обладает собственной люминесценцией в голубой области спектра [155]. Вопросы, связанные с фотолюминесценцией пористого оксида алюминия, обсуждаются более 30 лет. В первых работах по исследованию пленок пористого оксида алюминия, полученных при различных режимах формирования и температурах отжига, было показано, что спектры и интенсивность фотолюминесценции не зависят от чистоты исходного алюминия и наличия примесей в нем [156, 157].

В работе [158] исследовали фотолюминесцентные свойства пористых мембран алюминия, полученных анодным окислением с использованием щавелевой кислоты или серной кислоты. Авторы обнаружили синие полосы флуоресценции в диапазоне длин волн 400-600 нм, с интенсивным пиком при 460 нм. Эта полоса происходит от единично ионизированных кислородных вакансий (F^+ -центров) ПОА в мембранах. Интенсивность флуоресценции пористой пленки оксида алюминия увеличилась при отжиге при высокой температуре. Интенсивность флуоресценции ПОА, изготовленного на основе щавелевой кислоты, была намного сильнее, чем изготовленного с использованием серной кислоты.

Авторами [159] исследовались спектральные закономерности свечения анодных пористых пленок оксидов алюминия в различных электролитах. Регистрация спектров видимого излучения барьерных и пористых пленок проводилась по различным методикам. Обнаружено, что для оксидов обоих типов, сформированных на алюминии высокой чистоты, спектр представляет собой широкую полосу, положение максимума которой (в синей или зеленой области) в большей степени определяется электролитом, использованным при регистрации спектра, и в меньшей - электрическим режимом формирования оксидного покрытия.

В работе [160] представлены результаты комплексных исследований оптических свойств пленок ПОА, в том числе и заполненных полупроводниковыми нанокристаллами. Пленки ПОА толщиной 15-40 мкм формировали на алюминиевых подложках в водных растворах серной, щавелевой и ортофосфорной кислот при плотности анодного тока 5-10 мА/см². Для исследования оптических свойств пленок создавали оксидные мембраны селективным растворением не прореагировавшего алюминия на нерабочей стороне пластин. Применение различных электролитов позволило сформировать пленки, в которых среднее расстояние между осями соседних пор контролируемо, изменяли в диапазоне 20-250 нм. Показано, что в зависимости от формируемого периода структуры происходят изменения оптических спектров пропускания оксидов. Обнаружено наличие фотонной запрещенной зоны в периодической пористой структуре и высокая анизотропия показателя преломления оксида в зависимости от угла падения света. На основании полученных экспериментальных данных был сделан вывод о том, что полученные пленки могут стать основой для создания двумерных фотонных кристаллов.

В неорганических матрицах удается достичь очень высоких концентраций молекул без заметного тушения флуоресценции, что позволяет исследовать межмолекулярные взаимодействия в условиях существенного подавления столкновительных процессов. Кроме того, оказалось, что низкоразмерное структурирование приводит к увеличению световой эффективности электролюминесцентных устройств [161]. Усиление флуоресценции наблюдалось при заполнении диоксида титана тербием (Tb) и эрбием (Er) [162]. Массив нанопроводов CdS, полученных электроосаждением, проявляется в виде трех УФ полос и одной желто-зеленой полосы флуоресценции [163]. Лазерный краситель Р6Ж и другая люминесцентная органическая молекула, 8-гидрооксихинолин алюминия (ALQ (3)), были внедрены в нанотверстия пористого алюминия [164]. Наблюдалась сине-сдвинутая флуоресценция как для ALQ, так и для Р6Ж, заключенных в поры. Измеренные спектральные характеристики демонстрируют влияние размера пор на свечение органических молекул. Эти исследования показывают, что пленки ПОА обладают высоким потенциалом для использования в электролюминесцентных устройствах.

Изучение флуоресцентных свойств красителей, внедренных в ПОА, проводилось в работах [165, 166]. Увеличение интенсивности флуоресценции Р6Ж в матрице оксида алюминия по сравнению с пористыми стеклами авторы работы [167] связывают с передачей энергии от кислородных вакансий к молекулам люминофора. В работе [168] матрица ПОА использована для формирования активных лазерных нановолокон из поливинилкарбазола, допированных частицами TiO_2 и Р6Ж. Органические светоизлучающие устройства получены на основе анодных пленок пористого оксида алюминия [161, с. 593]. В работе [169] предложено использовать матрицу нанопористого анодного оксида алюминия с НЧ серебра в качестве ГКР активных сред. При синтезе НЧ серебра в матрице оксида алюминия наблюдается образование шероховатой структуры, как вертикально расположенных цилиндрических пор, так и на поверхности мембраны. Когда электромагнитное излучение попадает на шероховатую поверхность, создается сильное электрическое поле за счет возбуждения плазмонов на острых краях структуры, это усиление электрического поля производит ГКР эффекты для активных молекул Р6Ж, прикрепленных к НЧ серебра.

В последние годы мембраны пористого оксида алюминия широко используются при разработке наноструктур для применения в солнечной энергетике, квантовой электронике, оптике [170]. Для разработки новых нанокмозитов на основе подложек и пленок пористого оксида алюминия необходимы детальные сведения об их свойствах, в том числе оптических, чтобы прогнозировать характеристики формируемых материалов.

Пленки пористого оксида алюминия перспективны как мембранные материалы. Возможно их практическое применение в качестве селективных газовых или жидкостных мембран для очистки от загрязнения окружающей среды [171]. Помимо этого ряд работ показывает перспективы использования пористого оксида алюминия для создания сенсоров биологических веществ. Хорошо известно, что проводимость пористого оксида весьма чувствительна к

влажности, а соответственно, пленки оксида алюминия могут быть использованы в качестве влагочувствительных сенсоров. *Basu* и соавт. (2001) предложили микро-датчик влажности на основе пористого оксида алюминия нового типа. Они разработали датчик влаги на основе пористого оксида алюминия с гребенчатыми металлическими электродами для измерения влажности в диапазоне концентраций 50-100 ppm. Была получена почти линейная зависимость между концентрацией влаги и емкости. Датчики имеют хорошую чувствительность и высокую воспроизводимость.

В работе [172] было показано, что мембраны анодного оксида алюминия являются перспективным материалом для создания высокотехнологичных устройств, работающих при повышенных температурах. Пористая структура анодного оксида алюминия не претерпевает значительных изменений и остается стабильной в широком интервале температур, вплоть до 1000°C. Коэффициент теплопроводности пленок оксида алюминия равен 1,6 Вт/м/К.

Таким образом, использование пористого оксида алюминия в нанотехнологии открывает широкие возможности разработки и формирования новых устройств хранения информации, электронных устройств, сенсоров и биомембран.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Органические красители благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам являются важным и широко применяемым в технике классом соединений со сложным молекулярным строением. Красители способны эффективно преобразовывать поглощаемую световую энергию в излучение другой длины волны или в другие формы энергии.

Для установления технологических условий допирования пористых пленок оксида алюминия, при которых достигаются высокие квантовые выходы их флуоресценции, использовались ряд лазерных красителей. Структурные формулы красителей представлены на рисунке 3.

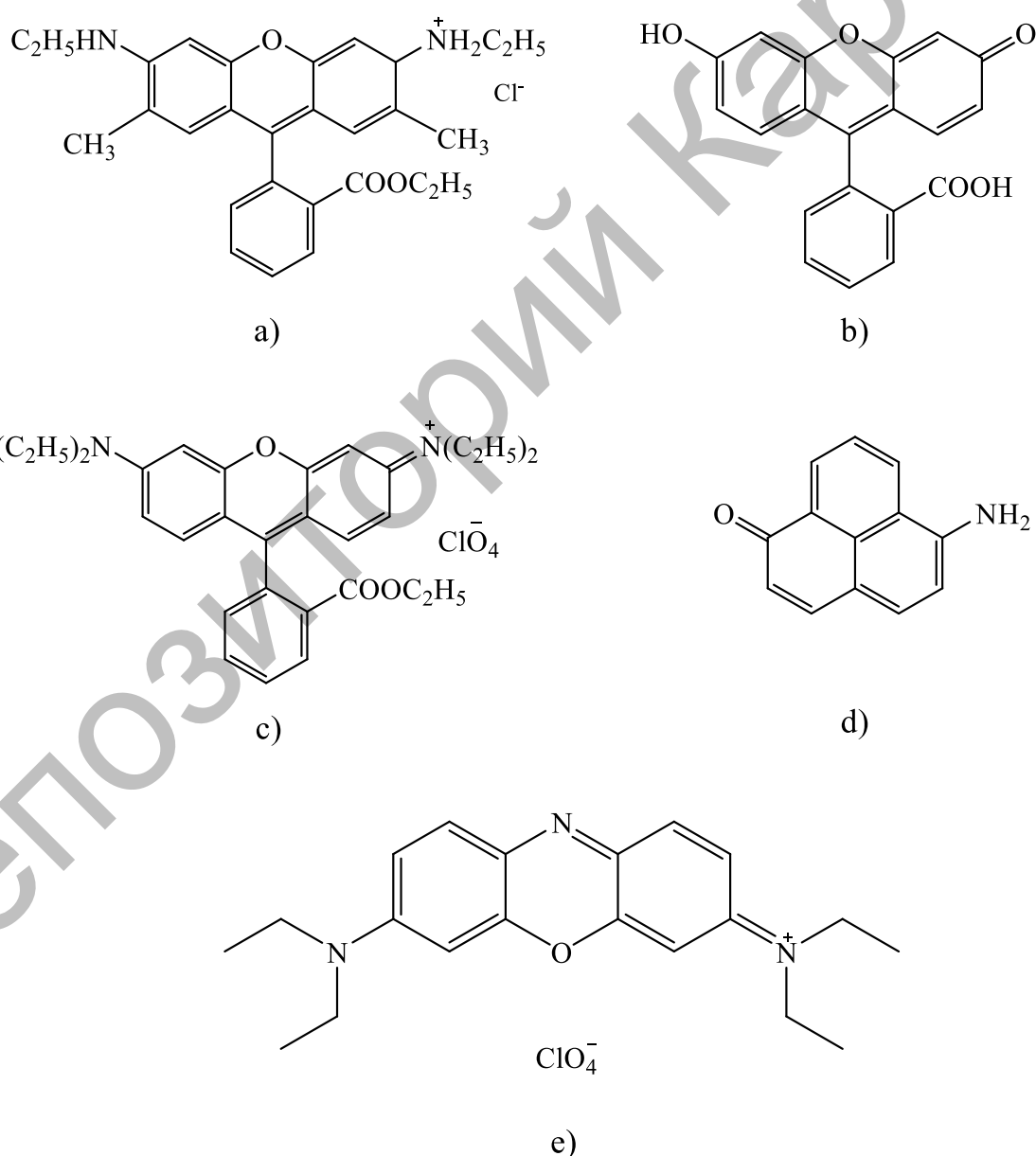


Рис. 3. Структурные формулы Р6Ж (а), Флуоресцеин (b), Родамин 4с перхлорат (с), Феналемин 160 (d) и Оксазин 1 перхлорат (e)

2.2 Синтез наночастиц серебра в водном растворе

НЧ серебра были получены методом цитратного восстановления AgNO_3 в водном растворе [173]. Восстановление проводилось следующим образом. Отдельно приготавливали раствор AgNO_3 - 16,99 мг на 100 мл H_2O . Приготовленный раствор наливали в термостойкую посуду и доводили до кипения. Затем в кипящий раствор AgNO_3 добавляли 10 мкл водного раствора $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 19,99 мг на 2 мл. Полученный раствор кипятили в течение 1 часа. После этого доливали H_2O до 200 мл. В процессе получения коллоидного раствора НЧ серебра использовали деионизованную воду, полученную методом многоступенчатой фильтрации на водоочистителе AquaMax 360 Basic. Удельное сопротивление воды составляло 18,2 МОм/см. Схема получения НЧ серебра в водном растворе показана на рисунке 4.

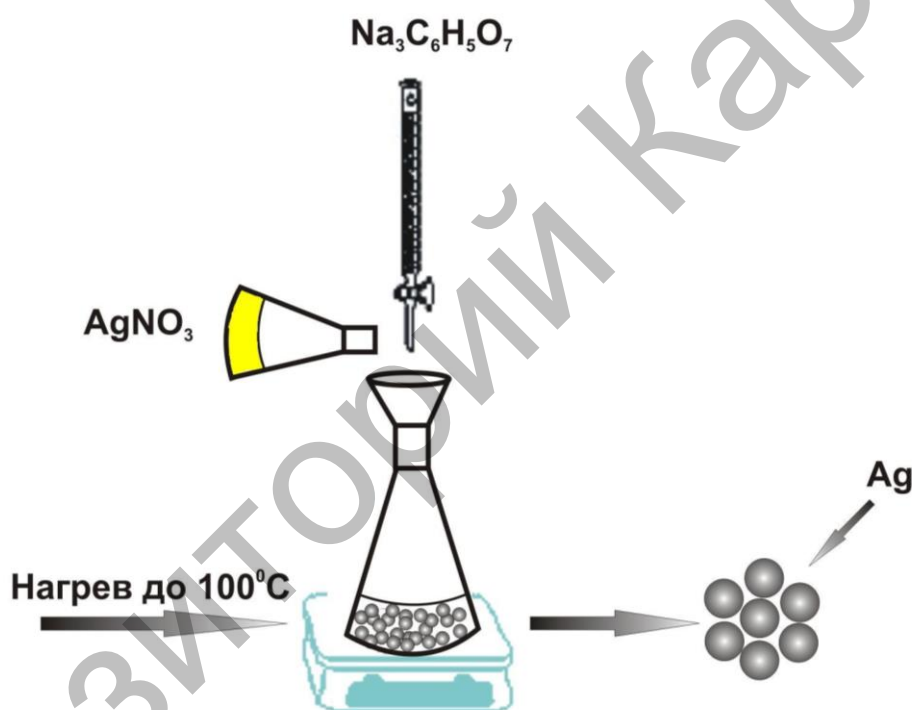


Рис. 4. Получение НЧ серебра в водном растворе

Размер НЧ Ag в коллоидных растворах определялся методом динамического рассеяния света на анализаторе размера субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern). Средний размер частиц серебра равен 85 нм. Разброс полученных значений по дисперсности частиц серебра минимальный и находится в пределах от 5 до 10 нм (рисунок 5).

На рисунке 6 представлены СЭМ изображения НЧ серебра. Форма НЧ преимущественно сферическая. Размер НЧ серебра составил 40-100 нм.

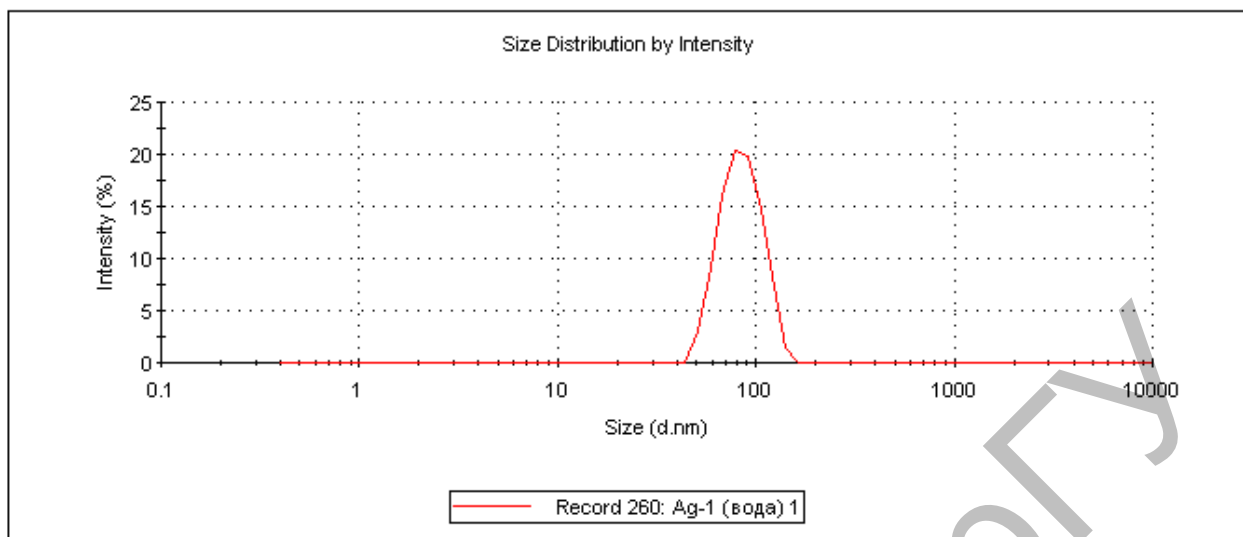


Рис. 5. Распределение размеров НЧ серебра в водном растворе



Рис. 6. СЭМ изображения НЧ серебряного золя

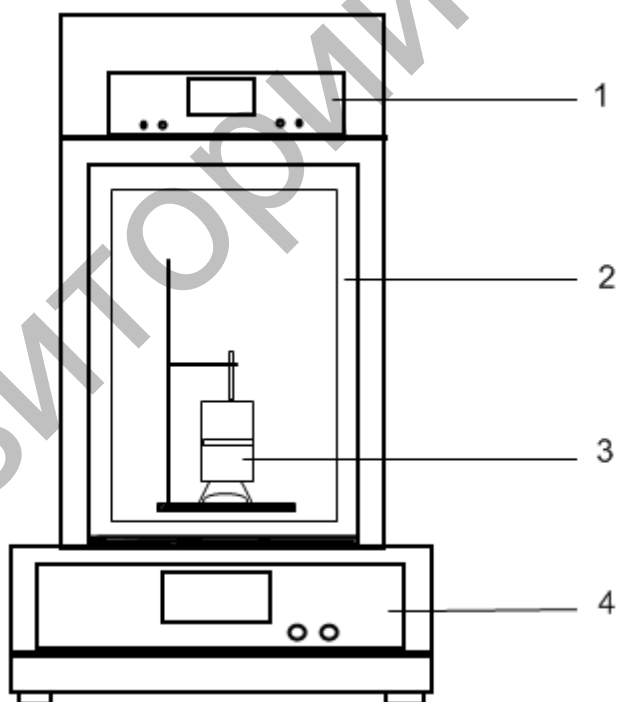
2.3 Получение пористых пленок оксида алюминия и допирование их органическими молекулами

Синтез пористого оксида алюминия осуществлялся двумя способами: при «жестких» условиях анодирования ($U = 80-140$ В) и «мягких» условиях анодирования, включающих две стадии анодирования при напряжении $U = 40$ В в 0,3 М растворе щавелевой кислоты [152, с. 677]. В качестве исходного материала были использованы алюминиевые пластины (степень чистоты 99,99%) толщиной 0,5 мм и размерами 3,5×3,5 см. Для увеличения размера

кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений в образце и последующего достижения лучшей упорядоченности получаемых пор, подложки алюминия отжигали в муфельной печи на воздухе в течение 10 часов при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для удаления поверхностных дефектов пластины алюминия проводилась электрохимическая полировка в импульсном режиме в растворе CrO_3 и H_3PO_4 . После этого образцы промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе.

Анодирование алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока MPS-7081. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина, а рабочим электродом - отполированная алюминиевая фольга. Электролит был получен на основе воды двойной фильтрации и деонизации на водоочистителе AquaMax 360 Basic. Полученные матрицы оксида алюминия отделялись от непрореагировавшего алюминия селективным растворением последнего в растворе CuCl_2 в HCl .

Анодирование пленок ПОА проводилось при низкой температуре. На рисунке 7 приведена схема установки для анодирования металлов.



1 - потенциостат; 2 - холодильная камера; 3 - двухэлектродная электрохимическая ячейка; 4 - источник тока

Рис. 7. Установка для анодирования пластин металлов

Морфология поверхности и поперечного скола образцов, полученных при «жестких» условиях анодирования, показаны на рисунке 8. Из полученного изображения на верхней стороне (рисунок 8а) наблюдаются поры одинакового

диаметра ~ 50 нм и с расстоянием между порами около 250 нм. На нижней стороне образца (рисунок 8б) показан барьерный слой с плотной гексагональной упаковкой пор.

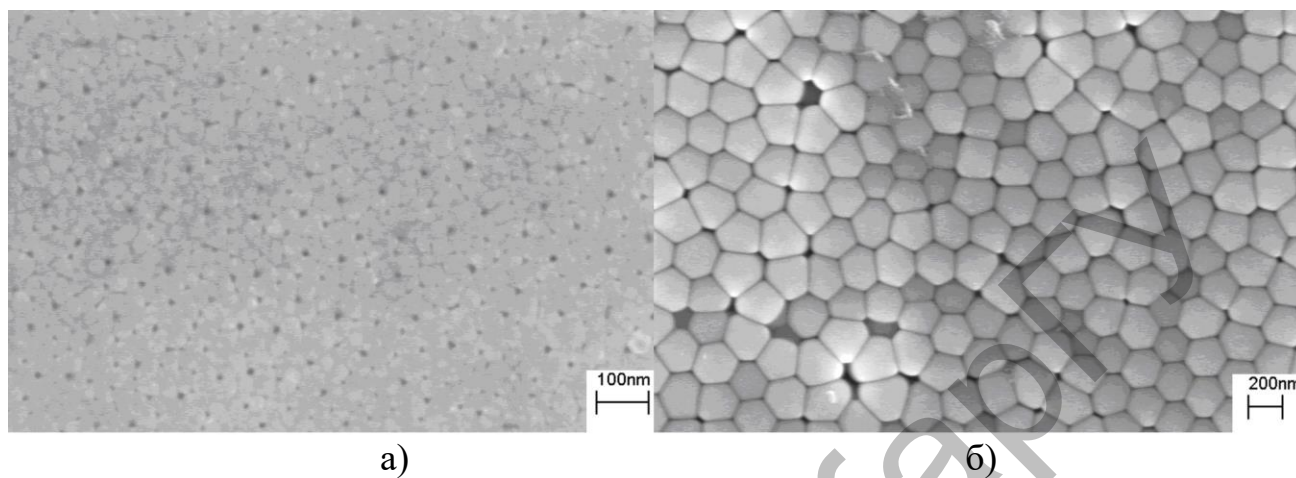


Рис. 8. СЭМ изображения пленки ПОА, полученной при «жестких» условиях анодирования в растворе щавелевой кислоты: а) верхняя сторона, б) нижняя сторона

Морфология поверхности и поперечного скола образцов, полученные методом двухстадийного анодирования, показаны на рисунке 9. На поверхности пленки наблюдаются поры одинакового диаметра ~ 50 нм и с расстоянием между порами около 105 нм (рисунок 9а). На поперечном сколе образца (рисунок 9б) видны параллельные прямые каналы, расположенные перпендикулярно поверхности.

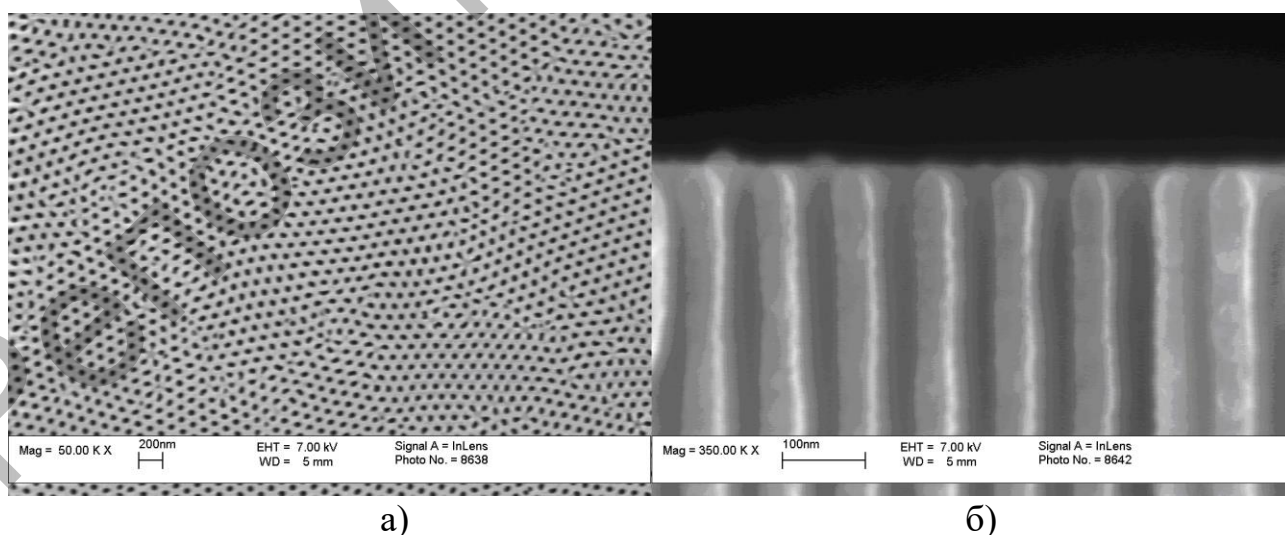


Рис. 9. СЭМ изображения пленки анодного ПОА, полученной методом двухстадийного анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В: а) верхняя сторона оксидной пленки после удаления барьерного слоя, б) поперечный скол

Сорбция молекул красителя Р6Ж в поры осуществлялась путем выдерживания пленок оксида алюминия в этанольном растворе люминофора с исходной концентрацией $C' = 10^{-4}$ моль/л в течение 5 часов с последующим высушиванием пленок в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 1 часа.

Количество адсорбированных молекул люминофора определяли по изменению оптической плотности раствора до и после сорбции с помощью уравнения:

$$C = \frac{N_A * C' * V}{S} (1 - D_2 / D_1) \quad (3)$$

где V - объём раствора, C' - концентрация раствора красителя, D_1 и D_2 - оптическая плотность раствора до и после сорбции, S - удельная поверхность пористого оксида алюминия, N_A - число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹).

2.4 Методика приготовления полупроводниковых пленок TiO₂ и легирование их наночастицами серебра

Паста на основе TiO₂ Degussa P25 была приготовлена по следующей методике: 100 мг коллоидного TiO₂ (размер частиц 25 нм) растирали в фарфоровой ступке с небольшим количеством деионизованной воды (2 мл) и ацетилацетона (0,2 мл). После образования вязкой пасты, постепенно добавляли дополнительно 3 мл воды, продолжая растирание.

Для приготовления пленок из титановых паст были использованы стеклянные подложки, покрытые проводящим слоем FTO ($6 \Omega/\text{см}^2$, Sigma Aldrich), очищенные в ультразвуковой ванне (ПСБ-Галс, Россия). После 15 минутной обработки ультразвуком подложки промывались дистиллированной водой и этанолом. После этого в течение 20 минут проводилась очистка поверхности подложек ионным травлением в плазме аргона на универсальном вакуумном посту ВУП-5. Затем пасту наносили на поверхность проводящей стеклянной пластинки трафаретной печатью. Процедура трафаретной печати (нанесение, высушивание) повторялась до получения подходящей толщины полупроводниковой пленки. После этого полупроводниковые пленки постепенно нагревали в муфельной печи при следующих температурах: 325 °С - 5 мин; 375 °С - 5 мин; 450 °С - 15 мин; 500 °С - 15 мин. В результате были получены пленки, приготовленные из паст Degussa P25.

Внедрение НЧ серебра в пористый порошок TiO₂ происходило на этапе приготовления пасты. В итоге НЧ серебра были равномерно распределены по объему слоя TiO₂. Микроструктура пленки приведена на рисунке 10. Изучение элементного состава пленок показало присутствие атомов титана, кислорода и серебра (рисунок 11).

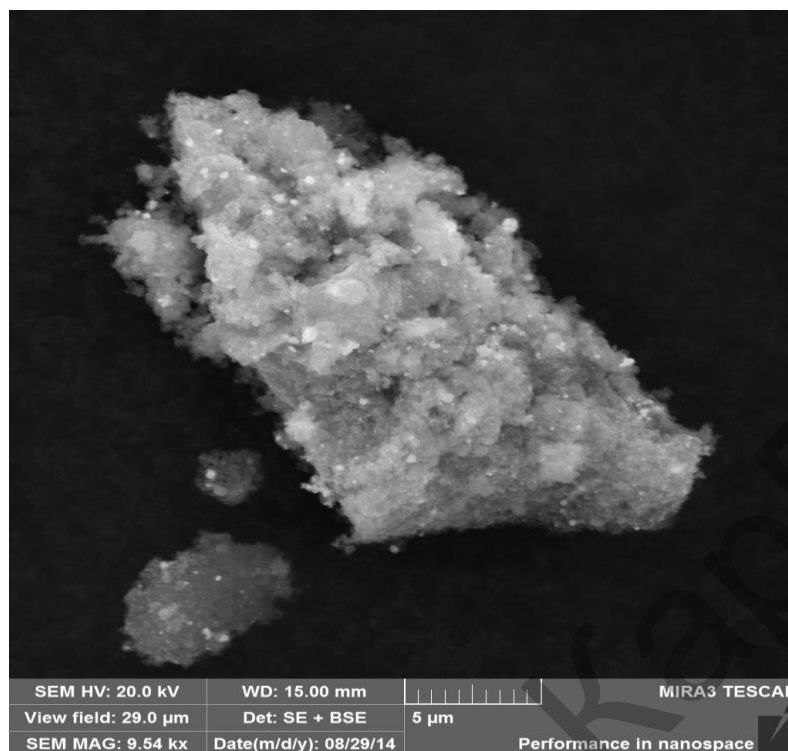


Рис. 10. СЭМ изображения пасты TiO_2 с НЧ серебра

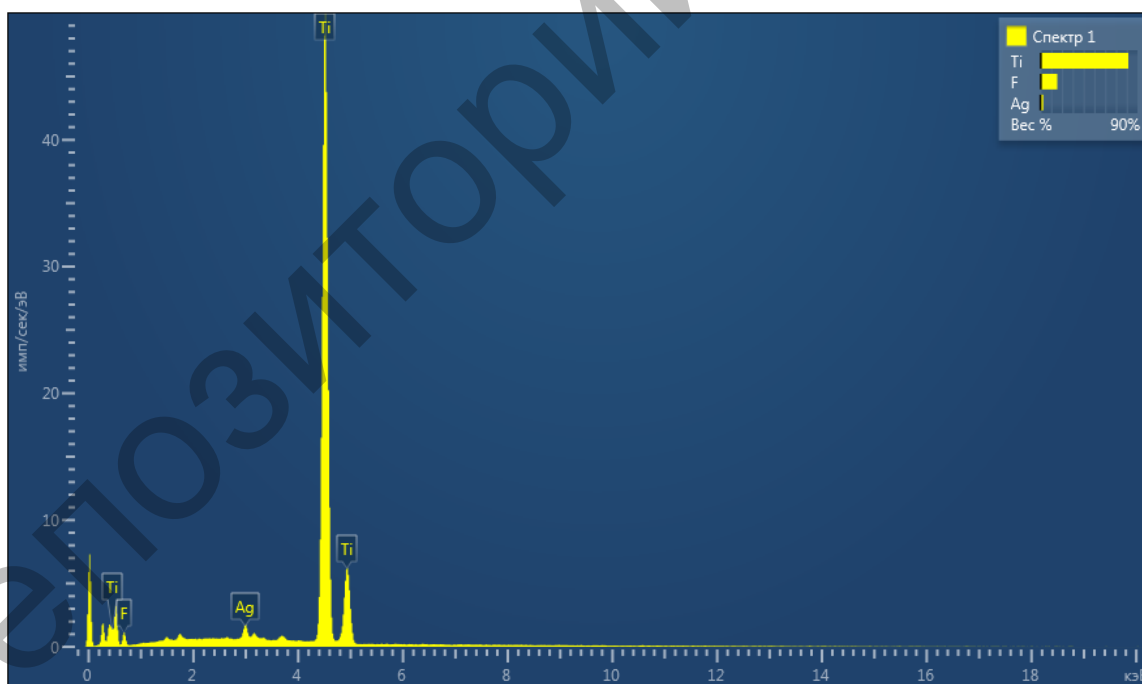


Рис. 11. Элементный анализ пасты с НЧ Ag

ВАХ ячеек измеряли при освещении ячейки Гретцеля со стороны проводящего слоя излучением ксеноновой лампы мощностью 100 мВт/см^2 . Измерения проводились в фотовольтаическом режиме при комнатной температуре. Параметры вольтамперной кривой - напряжение холостого хода (U_{xx}), ток короткого замыкания ($I_{кз}$) и фактор заполнения (FF). Фактор заполнения определяется по формуле:

$$FF = \frac{(I_{\max} * U_{\max})}{I_{\text{кз}} * U_{\text{хх}}} \quad (4)$$

Максимальная эффективность солнечной батареи достигается в точке максимальной энергии, в которой произведение тока на напряжение достигает максимума, в этой точке ток обозначается I_n , а напряжение - U_n . Эта точка определяет реальную эффективность солнечной батареи.

2.5 Экспериментальные установки для исследования люминесцентных и генерационных характеристик оптических сред

Спектры поглощения и спектры флуоресценции исследуемых образцов измерены на спектрофлуориметре CM2203 (Solar). В качестве источника возбуждения служили ксеноновые лампы. Прибор позволяет записывать спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции в диапазоне от 220 до 820 нм. Измерения спектров оптической плотности и флуоресценции проводились при комнатной температуре (~300 К). Относительная погрешность спектральных измерений спектрофлуориметра не превышает 2%. Точность измерения спектров поглощения составляет ± 2 нм, а точность измерения спектров флуоресценции ± 1 нм.

Времена жизни возбужденного состояния молекул красителей измерялись с помощью импульсного спектрофлуориметра с пикосекундным разрешением с регистрацией в режиме время-коррелированного счета фотонов (Becker&Nikl, Germany). Возбуждение исследуемых образцов проводилось с помощью импульсных полупроводниковых лазеров с длинами волн генерации $\lambda_{\text{ген}} = 375$ нм, $\lambda_{\text{ген}} = 488$ нм с длительностями импульсов на полувысоте $\tau = 40$ пс.

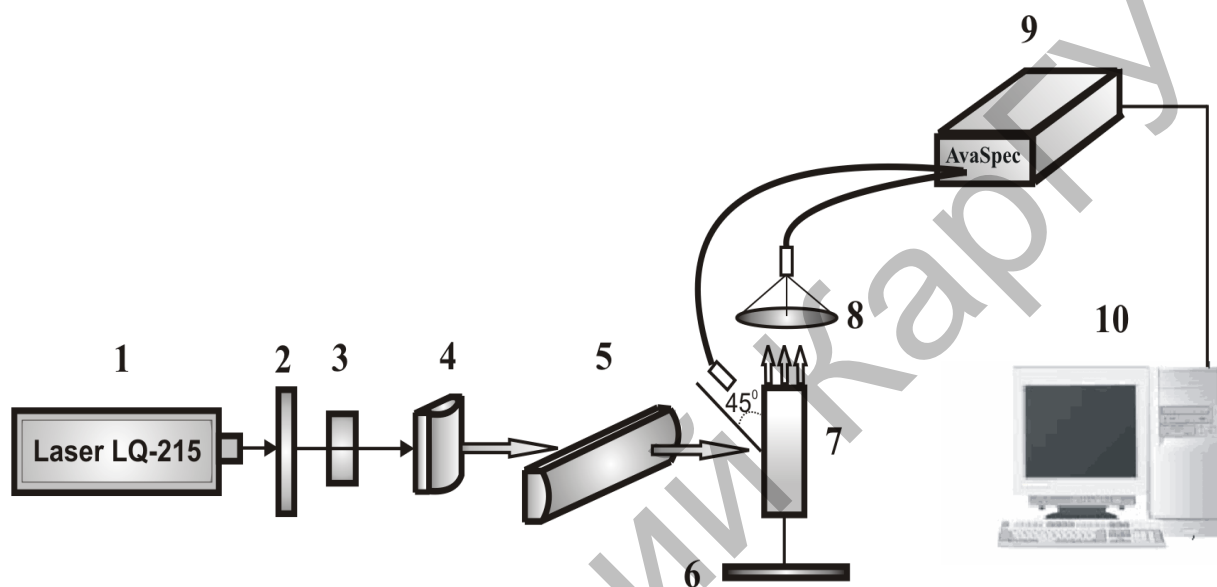
Измерение спектральных характеристик вынужденного излучения образцов проводили на установке, блок-схема которой приведена на рисунке 12. Измерения спектральных и энергетических характеристик вынужденной люминесценции проводились при возбуждении образцов второй гармоникой Nd:YAG лазера (1) (SOLAR LQ 215, $\lambda_{\text{ген}} = 532$ нм, $E_{\text{имп}} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс).

При измерении характеристик лазерной генерации был использован оптический резонатор, который был образован глухим зеркалом (6) и передней гранью кюветы с раствором красителя (7). Излучение накачки пройдя диафрагму (3) с помощью цилиндрических линз (4, 5) фокусировалось на боковую грань кюветы в полосу площадью $0,07 \text{ см}^2$. Генерация излучения возникала в узкой пристеночной области со стороны входной стенки кюветы.

Плотность мощности накачки варьировалась с помощью нейтральных фильтров (2) и составляла $0,005-0,2 \text{ МВт/см}^2$. Сигнал люминесценции с помощью собирающей линзы (8) фокусировался на вход оптоволоконного спектрометра AvaSpec-2048 (9). Относительная погрешность определения спектральных характеристик составляла 3%.

Исследование суперлюминесценции красителя Р6Ж осуществлялось при измерении свечения растворов на «отражение». В этом случае приемная часть оптоволоконна располагалась под углом 45° к входной стенке кюветы.

Квантовый выход флуоресценции молекул (Φ_f) красителя в порах оксида алюминия был измерен абсолютным методом с помощью рефлектометрической сферы AvaSphere-50-REFL (Avantes BV). Точность определения квантового выхода флуоресценции составляла не более 5%.



1 - лазер LQ 215; 2 - нейтральные фильтры; 3 - диафрагма;
4,5 - цилиндрические линзы; 6 - глухое зеркало; 7 - исследуемый образец;
8 - собирающая линза; 9 - спектрометр AvaSpec-2048; 10 - компьютер

Рис. 12. Схема экспериментальной установки для исследования генерационных характеристик молекулярных систем

2.6 Методики исследования морфологии и дисперсности материалов

Удельная поверхность пленки была определена методом БЭТ (Brunauer, Emmet, Teller) по адсорбции азота на измерительном комплексе «Sorbi MS». Удельная площадь поверхности полученных мембран оксида алюминия составила $15,3 \pm 0,2$ м²/г. Измерительный комплекс состоит из основного прибора «Sorbi MS» и дополнительного комплекса подготовки образцов «SorbiPrep». Прибор «Sorbi MS» состоит из системы подачи и отвода газов гелия и азота, датчика-анализатора состава газовой смеси, специальной калиброванной колбы, изготовленного из стекла особого образца «Sintex», для помещения внутрь ее контролируемых образцов. В качестве адсорбатов использовался азот и гелий (рисунок 13).

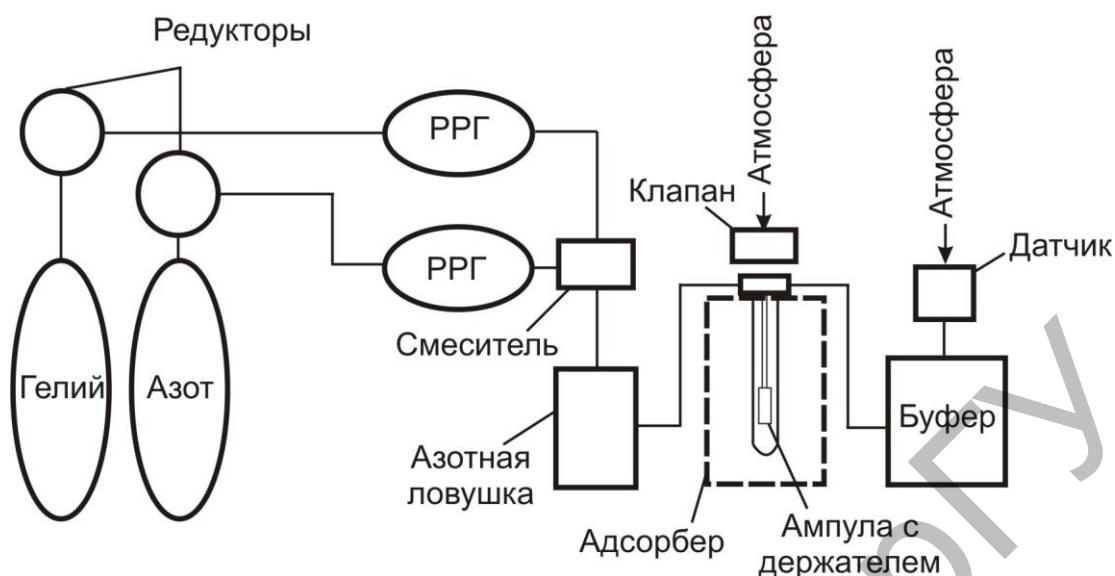


Рис. 13. Структурная схема газовой магистрали прибора

Для анализа размеров частиц в коллоидных растворах привлекался метод динамического рассеяния света с использованием анализатора размера субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern). Данный метод позволяет найти функцию распределения исследуемых частиц по размерам в результате сканирования диаграммы рассеяния излучения лазера, зондирующего коллоидный раствор.

Исследование микроструктуры образцов проводили с помощью СЭМ с полевой эмиссией MIRA 3LMU (Tescan, Чехия). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 10-30 кВ. На поверхность непроводящих образцов перед их исследованием наносили слой углерода с помощью термического напыления на установке Q150R ES (Quorum Technologies, Англия).

3 ФОТОНИКА ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время активно ведутся исследования, связанные с возбуждением ЛПР НЧ металлов [5, с. 206; 15, с. 73]. Среди оптических проявлений ЛПР НЧ металлов наиболее известным является гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) света [174]. Молекулы люминофоров, помещенные вблизи поверхности НЧ металлов, также испытывают действие локальных электромагнитных полей. При этом в зависимости от расстояния между НЧ и молекулой флуоресценция последних либо усиливается, либо гасится [36, с. 757; 175]. При близких расстояниях и непосредственном контакте НЧ и флуорофоров свечение гасится из-за преобладания безызлучательного переноса энергии от флуоресцирующих молекул к НЧ.

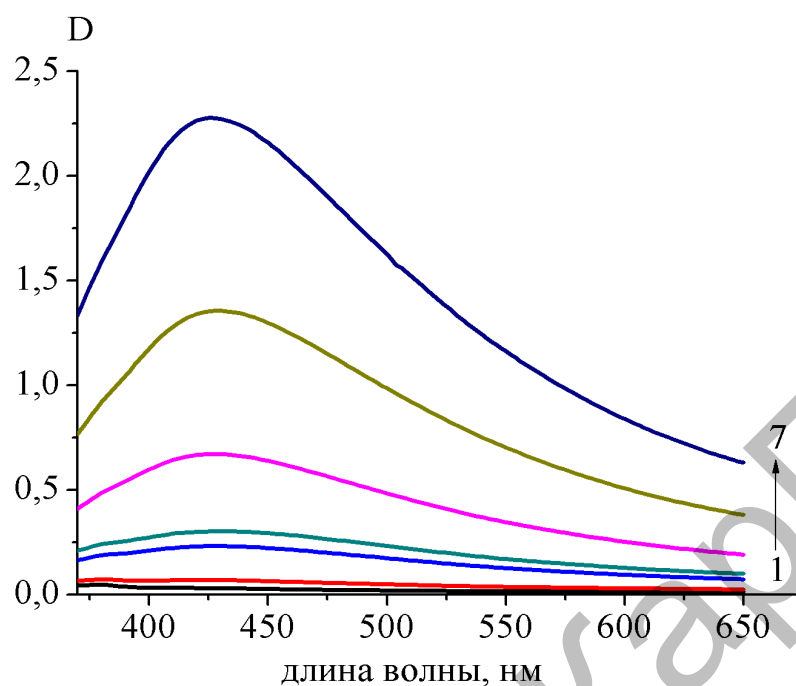
С практической точки зрения интерес к плазмонному эффекту связан с возможностью созданию высокочувствительных люминесцентных сенсоров [176], оптоэлектронных устройств [19, с. 346], нанолазеров [177], эффективных фотовольтаических ячеек [21, с. 1] и др. Одним из современных перспективных направлений лазерной физики является создание и исследование композитных сред из лазерно-активных молекул и металлических нанокластеров [178]. Есть данные о том, что добавление НЧ металлов в активную среду лазеров на красителях приводит к понижению порога генерации [179, 180].

Данный раздел работы посвящен исследованию влияния металлических НЧ серебра на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства органических красителей.

3.1 Влияние наночастиц серебра на спектры поглощения и флуоресценции красителя родамин 6Ж в водных растворах

Регистрация спектров поглощения и флуоресценции исследуемых образцов осуществлялась на спектрометре Solar CM2203. Спектры поглощения НЧ Ag были измерены в кварцевой кювете толщиной 10 мм относительно кюветы с деионизованной водой. При измерении зависимости спектров поглощения красителя от концентрации НЧ в кювету сравнения наливались водные растворы НЧ серебра соответствующей концентрации.

Спектры поглощения НЧ серебра в водном растворе (рисунок 14) представляют собой широкую полосу с максимумом на 428 нм. Увеличение концентрации НЧ серебра от 10^{-6} до 10^{-3} моль/л приводит к росту оптической плотности в максимуме полосы НЧ Ag от 0,03 до 2,2. Полуширина спектра при этом уменьшается (таблица 1).



Концентрация НЧ, моль/л: 1- 10^{-6} ; 2 - $2 \cdot 10^{-5}$, 3 - $5 \cdot 10^{-5}$;
4 - 10^{-4} ; 5 - $3 \cdot 10^{-4}$; 6 - $6 \cdot 10^{-4}$; 7 - 10^{-3}

Рис. 14. Спектры поглощения НЧ серебра в водном растворе

Таблица 1 - Характеристики спектров поглощения наночастиц серебра в водном растворе

Образец	C_{Ag} , моль/л	D_{max} , $\lambda=428$ нм	λ_{max}^{noz} , нм	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{noz}$, нм
1	10^{-6}	0,03	428	144
2	$2 \cdot 10^{-5}$	0,07	428	128
3	$5 \cdot 10^{-5}$	0,2	428	95
4	10^{-4}	0,3	428	92
5	$3 \cdot 10^{-4}$	0,6	428	86
6	$6 \cdot 10^{-4}$	1,3	428	74
7	10^{-3}	2,2	428	68

Спектр поглощения НЧ серебра в воде (рисунок 15, кривая 1) представляет собой широкую полосу с максимумом на 428 нм и хорошо перекрывается со спектрами поглощения и флуоресценции РБЖ (рисунок 15, кривые 2, 3), что свидетельствует о выполнении условий плазмонного резонанса.

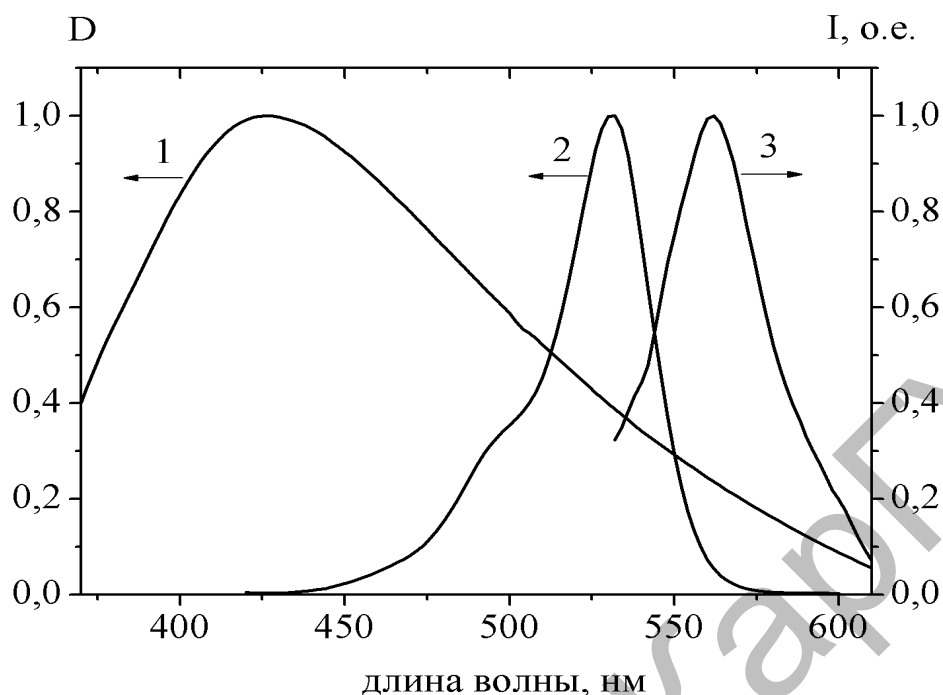
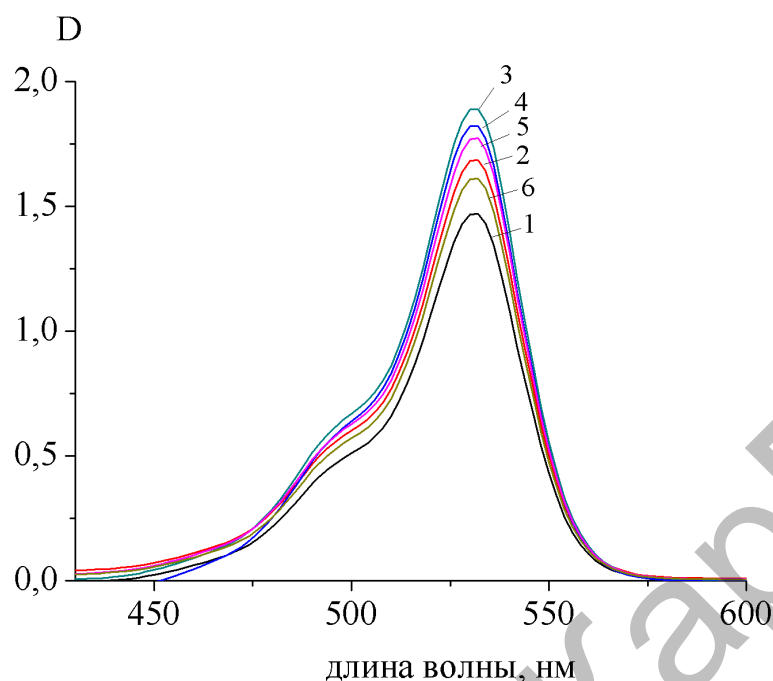


Рис. 15. Относительное расположение спектров поглощения НЧ Ag (1), Р6Ж (2) и флуоресценции красителя (3) в водном растворе

В чистом водном растворе полоса поглощения при концентрации Р6Ж 10^{-5} моль/л имеет максимум на длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 531$ нм и полуширину $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{полг}} = 32$ нм. С ростом концентрации красителя полоса поглощения уширяется вследствие развития процесса агрегации. При фотовозбуждении водного раствора красителя наблюдается спонтанная флуоресценция с максимумом спектра на длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 564$ нм и полушириной полосы $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{полг}} = 34$ нм.

На рисунке 16 показаны спектры поглощения молекул Р6Ж в присутствии НЧ серебра при разных концентрациях. При малых концентрациях НЧ серебра наблюдается небольшое увеличение поглощательной способности раствора красителя. При добавлении в окрашенный раствор ($C_{\text{кр}} = 10^{-5}$ моль/л) НЧ серебра концентрации 10^{-4} моль/л величина оптической плотности в полосе поглощения Р6Ж увеличивается в 1,3 раза. Дальнейшее увеличение НЧ в растворе приводит к падению оптической плотности в полосе поглощения красителя. При этом положение максимума полосы поглощения и ее полуширина не меняются. Уменьшение оптической плотности Р6Ж в присутствии НЧ Ag наблюдалось и в работе [28, с. 1077].



1 - 0; 2 - $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 - 10^{-4} моль/л; 4 - $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
5 - $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 6 - 10^{-3} моль/л

Рис. 16. Спектры поглощения Р6Ж ($C=10^{-5}$ моль/л) в присутствии НЧ серебра при разных концентрациях

Таблица 2 - Характеристики спектров поглощения Р6Ж в присутствии НЧ серебра в водном растворе

Образец	C_{Ag} , моль/л	D	$\lambda_{\text{max}}^{\text{погл}}$, нм	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{\text{погл}}$, нм
1	0	1,47	531	32
2	$2 \cdot 10^{-5}$	1,68	531	32
3	10^{-4}	1,92	531	32
4	$3 \cdot 10^{-4}$	1,81	531	32
5	$6 \cdot 10^{-4}$	1,77	531	32
6	10^{-3}	1,61	531	32

Усиление поглощения красителя при низких концентрациях НЧ серебра (до 10^{-4} моль/л) связано с тем, что молекулы красителя находятся в ближнем поле металлических НЧ, в которых возбуждены плазмоны. Так как поля вблизи НЧ значительно усилены по сравнению с полем падающей световой волны, молекулы красителя, находящиеся в ближнем поле, поглощают больше, чем в отсутствие НЧ в растворе.

С ростом числа НЧ будет происходить их сближение. Это приводит к увеличению взаимодействия между ними, и когда расстояние между ними становится порядка их размера или менее, происходит образование кластеров НЧ [5, с. 242]. Увеличение размеров НЧ приводит к росту интенсивности

рассеянного света в среде. Это может вызвать падение числа возбужденных плазмонных частиц и, как следствие, уменьшение поглощения красителя. Кроме того, сильное рассеяние света может привести к тому, что падающие на раствор фотоны могут не доходить до молекул красителя и будет наблюдаться просветление среды.

На рисунке 17 приведена зависимость интенсивности рассеянного света водным раствором НЧ серебра на длине волны 520 нм. Видно, что при концентрациях НЧ выше, чем 10^{-4} моль/л наблюдается практически линейное увеличение рассеянного света.

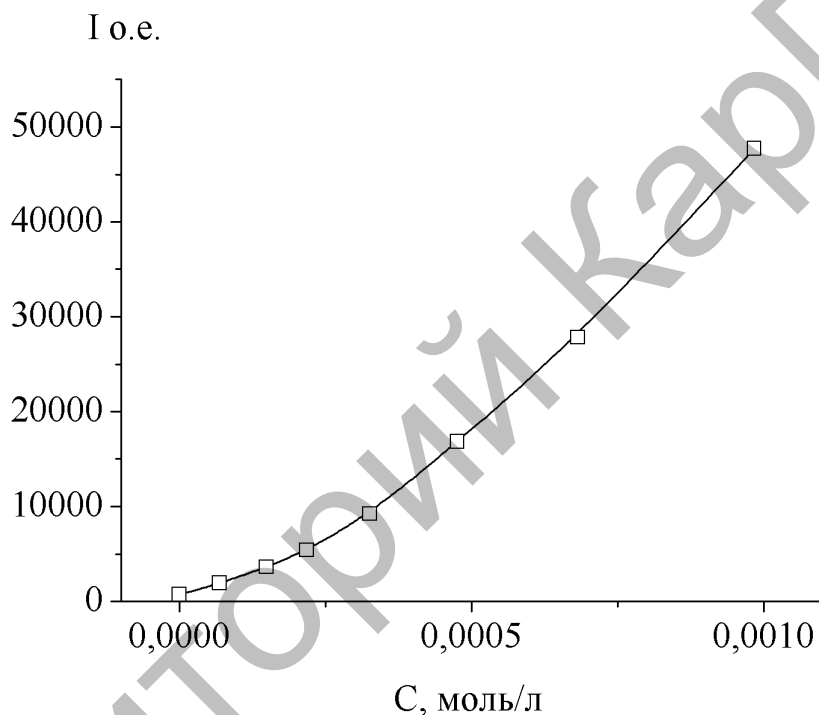
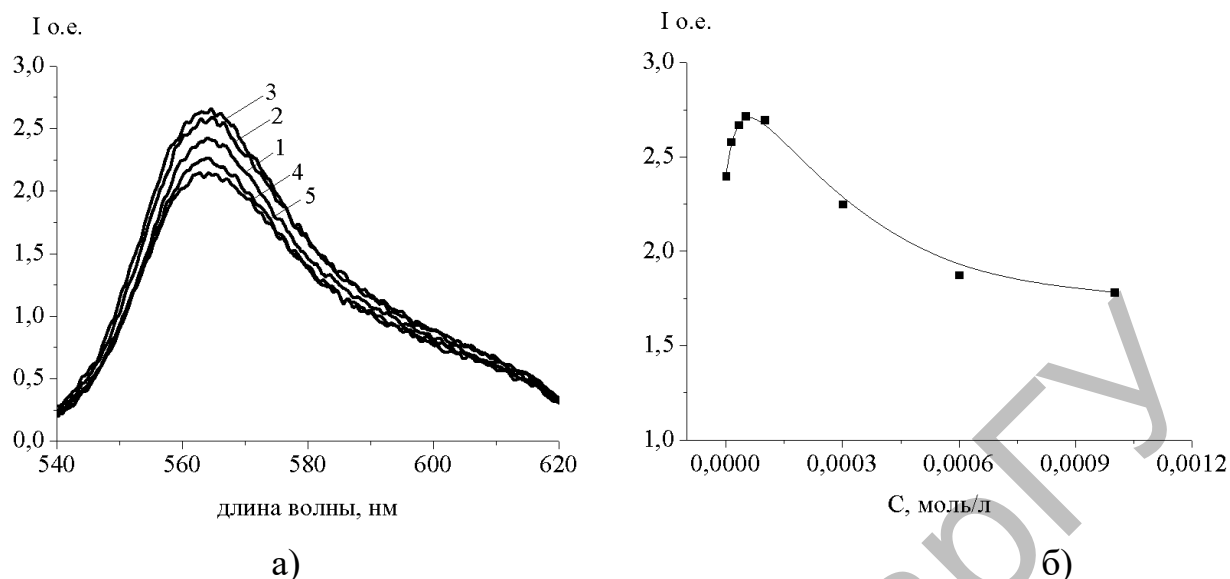


Рис. 17. Влияние концентрации НЧ серебра в воде на интенсивность рассеянного света

При фотовозбуждении водного раствора красителя концентрации 10^{-5} моль/л наблюдается спонтанная флуоресценция Р6Ж (рисунок 18а) с максимумом спектра на $\lambda_{\text{макс}}=564$ нм и полушириной полосы $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{полн}}=34$ нм. При добавлении в водный раствор Р6Ж НЧ серебра интенсивность флуоресценции красителя зависит от концентрации НЧ Ag (табл.1). Интенсивность свечения красителя растет вплоть до концентрации НЧ $C_{\text{Ag}} = 10^{-4}$ моль/л, а дальнейшее увеличение C_{Ag} приводит к тушению флуоресценции (рисунок 18б). Положение максимума полосы и ее полуширина не меняются (таблица 3).

Измерения кинетических характеристик флуоресценции методом время-коррелированного счета фотонов при возбуждении образцов диодным лазером ($\lambda_{\text{ген}}=488$ нм, $\tau=150$ пс) показали, что затухание свечения Р6Ж происходит по экспоненте с $\tau_{\text{фл}}=3,2$ нс. При добавлении НЧ серебра в раствор длительность флуоресценции не меняется.



1 - 0; 2 - $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 - 10^{-4} моль/л; 4 - $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 - 10^{-3} моль/л

Рис. 18. Спектры флуоресценции РБЖ в присутствии НЧ серебра при разных концентрациях (а) и зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации (б)

Таблица 3 - Влияние НЧ серебра на характеристики флуоресценции РБЖ

Образец	C_{Ag} , моль/л	I_{\max}^{fl} , о.е.	λ_{\max}^{fl} , нм	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{fl}$, нм
1	0	2,43	564	34
2	10^{-6}	2,60	564	33
3	$2 \cdot 10^{-5}$	2,66	564	34
4	$5 \cdot 10^{-5}$	2,68	564	34
5	10^{-4}	2,73	564	34
6	$3 \cdot 10^{-4}$	2,30	564	34
7	$6 \cdot 10^{-4}$	2,16	564	34
8	10^{-3}	1,91	564	34

Согласно [6, с. 113002; 15, с. 203] причиной усиления флуоресценции молекул вблизи НЧ металлов является увеличение скорости возбуждения флуоресценции из-за ЛПР. В то же время при расположении молекул вблизи металлической поверхности или в контакте с ней происходит безызлучательный перенос энергии от молекул к НЧ, что приводит к уменьшению вероятности излучательного распада возбужденных молекул.

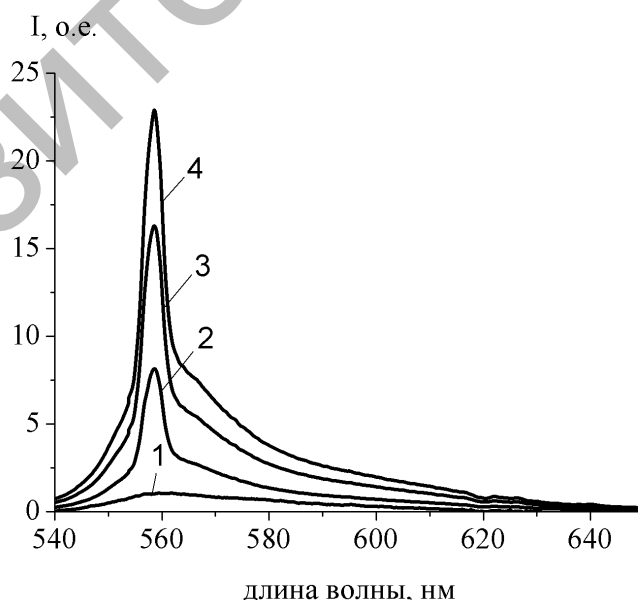
При низких концентрациях НЧ Ag, когда НЧ и молекулы красителя достаточно далеки друг от друга, наблюдаемое увеличение флуоресценции РБЖ связано с плазмонным резонансом НЧ серебра. При больших концентрациях НЧ Ag из-за уменьшения расстояния между флуорофорами и НЧ доминирует безызлучательная дезактивация возбужденного флуоресцентного состояния.

Интенсивность флуоресценции в растворах с НЧ серебра может увеличиться и вследствие дополнительного поглощения молекулами красителя возбуждающего излучения, рассеянного НЧ серебра. Однако, при высоких концентрациях НЧ, определяющим видимо, является безызлучательный канал распада возбужденных молекул.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при добавлении в водный раствор РБЖ НЧ серебра интенсивность флуоресценции красителя увеличивается. Максимум интенсивности свечения наблюдается при концентрации НЧ 10^{-4} моль/л. Дальнейшее увеличение числа НЧ приводит к тушению свечения. Длительность флуоресценции РБЖ, равная 3,2 нс, не меняется при добавлении в раствор НЧ серебра.

3.2 Исследование влияния наночастиц серебра на вынужденную люминесценцию красителя родамин 6Ж в водных растворах

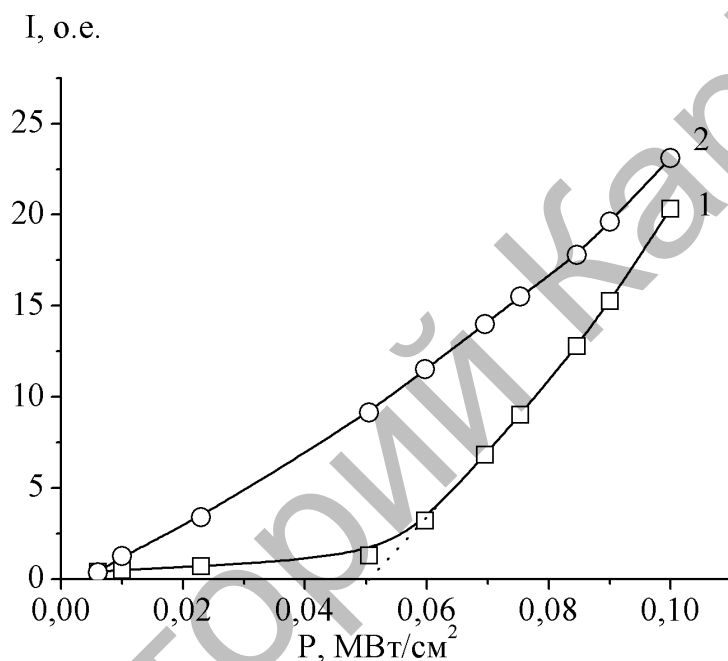
Для изучения генерационных характеристик были использованы водные раствора РБЖ с концентрацией 10^{-3} моль/л. На рисунке 19 приведены спектры излучения водного раствора РБЖ при разных плотностях мощности накачки. При малых плотностях мощности накачки наблюдается спонтанная флуоресценция (кривая 1) с характеристиками спектра, что и при стационарном возбуждении. С увеличением мощности накачки интенсивность максимума полосы увеличивается с одновременным сужением спектра (кривые 2, 3). При плотности мощности источника накачки $P=0,05$ МВт/см² наблюдается генерация лазерного излучения красителя с максимумом спектра на длине волны $\lambda_{\text{max}}^{\text{ген}}=559$ нм и полушириной $\Delta\lambda_{1/2}=12,6$ нм (кривая 4).



1 - 0,01; 2 - 0,03; 3 - 0,04; 4 - 0,05 МВт/см²

Рис. 19. Спектры излучения водного раствора РБЖ при разных плотностях мощности накачки

При добавлении в раствор красителя НЧ серебра происходит рост интенсивности излучения и сужение полосы генерации. В таблице 4 приведены данные по интенсивности лазерной генерации Р6Ж и полуширины полосы при различных концентрациях НЧ Ag. Максимум интенсивности генерации наблюдается при $C_{Ag}=10^{-4}$ моль/л. При максимальной интенсивности вынужденного излучения полуширина полосы генерации уменьшается почти в два раза. Следует отметить, что максимум спектра генерации сдвинут в коротковолновую сторону относительно максимума спектра спонтанной флуоресценции на 5 нм.



1 - чистый раствор красителя; 2 - раствор Р6Ж с 10^{-4} моль/л НЧ Ag

Рис. 20. Зависимость интенсивности излучения от энергии накачки

Таблица 4 - Влияние НЧ Ag на генерационные свойства Р6Ж в воде

C_{Ag} , моль/л	$I_{\text{пик}}^{\text{ген}}$, о.е.	$\lambda_{\text{пик}}^{\text{ген}}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм
0	6,77	559	12,6
10^{-6}	6,80	559	10,8
$2 \cdot 10^{-5}$	7,06	559	9,3
$5 \cdot 10^{-5}$	7,13	559	8,4
10^{-4}	7,62	559	7,1
$3 \cdot 10^{-4}$	6,48	559	16,7
$6 \cdot 10^{-4}$	6,37	559	20,6
10^{-3}	5,32	559	21,9

Из таблиц 3 и 4 видно, что зависимость интенсивности генерации от концентрации НЧ серебра коррелирует с данными по спонтанной флуоресценции. Это является свидетельством того, что вынужденное излучение рождается из спонтанной флуоресценции.

Известно [181, 182], что в сильно рассеивающей дисперсной среде может реализоваться эффект *random*-лазера. В нашем случае такое явление не наблюдается, т.к. в противном случае с ростом концентрации НЧ, когда вероятность рассеяния вынужденного излучения на НЧ усиливается, эффективность *random*-лазера должна возрастать. Из полученных данных следует, что при больших концентрациях НЧ серебра $I_{\max}^{\text{ген}}$ падает.

При измерении свечения растворов РБЖ на «отражение» со стороны падения возбуждающего лазерного импульса обнаружена суперлюминесценция, которая возникает вследствие усиления спонтанной флуоресценции [183, 184]. Вид спектра суперлюминесценции отличается как от вида спектра спонтанной флуоресценции, так и от вида спектра лазерной генерации (рисунок 21). Максимум сдвинут в коротковолновую область по сравнению со спектром флуоресценции и совпадает с максимумом спектра генерации (таблица 5). Коротковолновый сдвиг максимума спектра суперлюминесценции РБЖ в растворах наблюдался и в [178, с. 94]. Полуширина спектра суперлюминесценции меньше полуширины спектра флуоресценции, но больше чем у спектра генерации.

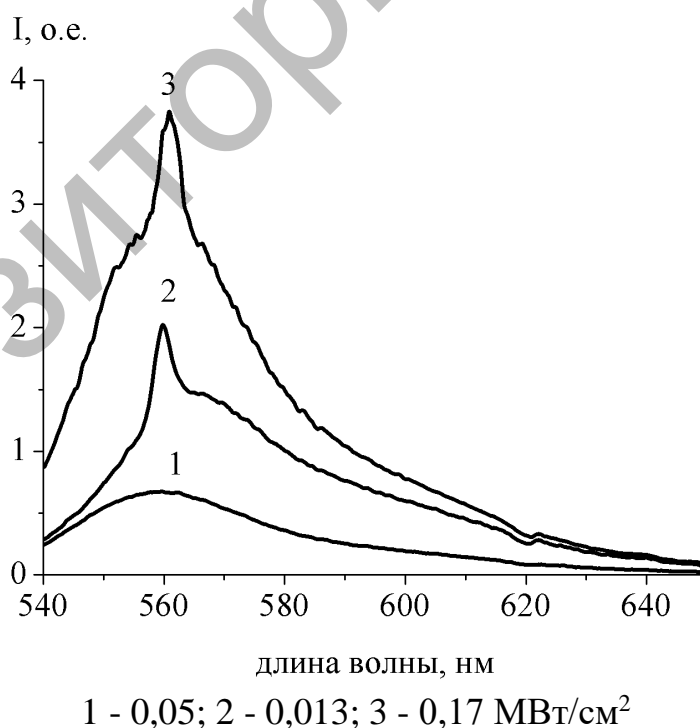
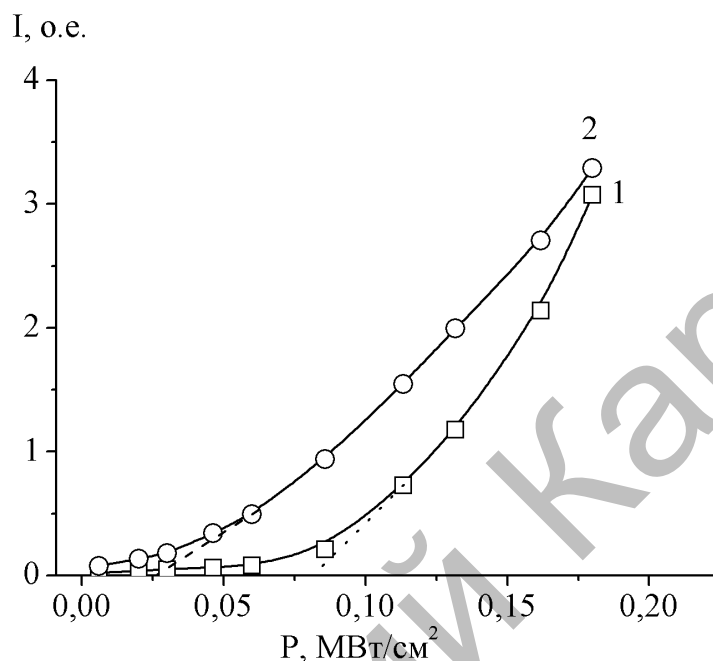


Рис. 21. Спектры излучения водного раствора РБЖ, измеренные на «отражение», при разных плотностях мощности накачки

Из полученных экспериментальных данных было установлено влияние присутствия НЧ серебра на пороговые значения накачки суперлюминесценции

(рисунок 22). Как и в случае лазерной генерации, наличие в растворе НЧ Ag приводит к понижению порога возникновения суперлюминесценции. В отличие от лазерной генерации для суперлюминесценции характерна меньшая разница величин порога генерации в отсутствии и присутствии в растворе НЧ серебра.



1 - чистый раствор красителя; 2 - раствор Р6Ж с 10^{-4} моль/л НЧ Ag

Рис. 22. Зависимость интенсивности излучения от энергии накачки

Таблица 5 - Влияние НЧ Ag на характеристики суперлюминесценции Р6Ж в воде

C_{Ag} , МОЛЬ/Л	$I_{\text{макс}}^{\text{суперлюм}}$, о.е.	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{суперлюм}}$ НМ	$\Delta\lambda_{1/2}$, НМ
0	3,78	559	26,5
10^{-6}	3,98	559	27,3
$2 \cdot 10^{-5}$	3,88	559	28,2
$5 \cdot 10^{-5}$	4,47	559	29,5
10^{-4}	4,54	559	30,2
$3 \cdot 10^{-4}$	3,85	559	31,2
$6 \cdot 10^{-4}$	3,68	559	32,1
10^{-3}	3,60	559	32,5

Из таблицы 5 видно, что при добавлении в раствор красителя НЧ Ag интенсивность свечения растет вплоть до $C_{Ag} = 10^{-4}$ моль/л, а затем уменьшается. Полуширина спектра растет с ростом концентрации НЧ серебра.

Таким образом, при возбуждении водных растворов Р6Ж с концентрацией красителя 10^{-3} моль/л второй гармоникой Nd:YAG лазера при плотности

мощности источника накачки $P=0,05 \text{ МВт/см}^2$ наблюдается генерация лазерного излучения красителя с максимумом спектра на длине волне 559 нм. При добавлении в раствор красителя НЧ Ag наблюдается рост интенсивности излучения и сужение полосы генерации. Порог генерации уменьшается примерно в 10 раз.

При измерении свечения растворов на «отражение» обнаружена суперлюминесценция Р6Ж. Вид спектра суперлюминесценции отличается как от вида спектра спонтанной флуоресценции, так и от вида спектра лазерной генерации. Максимум сдвинут в коротковолновую область по сравнению со спектром флуоресценции и совпадает с максимумом спектра генерации. Полуширина спектра суперлюминесценции меньше полуширины спектра флуоресценции, но больше, чем у спектра генерации. В отличие от лазерной генерации для суперлюминесценции характерна меньшая разница величин порога генерации в отсутствии и присутствии в растворе НЧ серебра. Зависимости интенсивности лазерной генерации и суперлюминесценции от концентрации НЧ Ag коррелируют с данными по спонтанной флуоресценции. Это является свидетельством того, что оба вида вынужденного излучения рождаются из спонтанной флуоресценции [185].

3.3 Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства родамина 6Ж в водно-спиртовых растворах в присутствии наночастиц серебра

При растворении в жидкостях органические молекулы окружены сольватной оболочкой из молекул растворителя. Исследованиями переноса энергии триплетными молекулами в водных и спиртовых растворах [186] было показано, что сольватная оболочка из молекул воды характеризуется большей прочностью, чем из молекул спирта. В воде хуже обеспечиваются расстояния необходимые для обменно-резонансных взаимодействий между реагентами. Кроме того, диэлектрическая проницаемость воды почти в три раза больше, чем у спирта [187]. В этой связи представляется интересным провести исследования влияния плазмонного эффекта на фотопроцессы в молекулах красителей в водно-спиртовых растворах.

На рисунке 23 показаны зависимости оптической плотности Р6Ж от концентрации НЧ серебра при различных соотношениях воды и спирта. В чистой воде при добавлении в раствор красителя ($C=10^{-5}$ моль/л) НЧ серебра зависимость оптической плотности от C_{Ag} (кривая 1) имеет максимум при $C_{Ag}=10^{-4}$ моль/л. Данная зависимость обсуждалась выше. Для водно-спиртовых растворов (кривые 2-5) наблюдаются аналогичные зависимости. Их отличием от водного раствора и друг от друга является то, что концентрация НЧ, при которой наблюдается максимум поглощения красителя, сдвигается в сторону меньших значений по мере увеличения в растворе доли спирта.

Флуоресценция красителя при изменении соотношения воды и спирта претерпевает аналогичные изменения (рисунок 24): с ростом объемной доли спирта точка экстремума сдвигается в сторону меньших концентраций НЧ серебра.

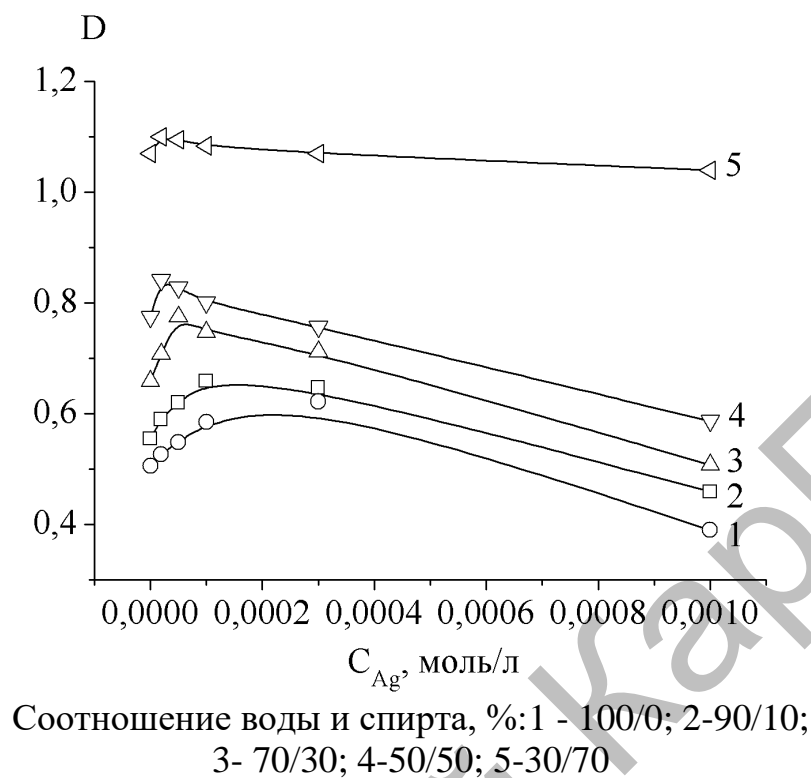


Рис. 23. Зависимость оптической плотности Р6Ж от концентрации НЧ серебра в водно-спиртовом растворе

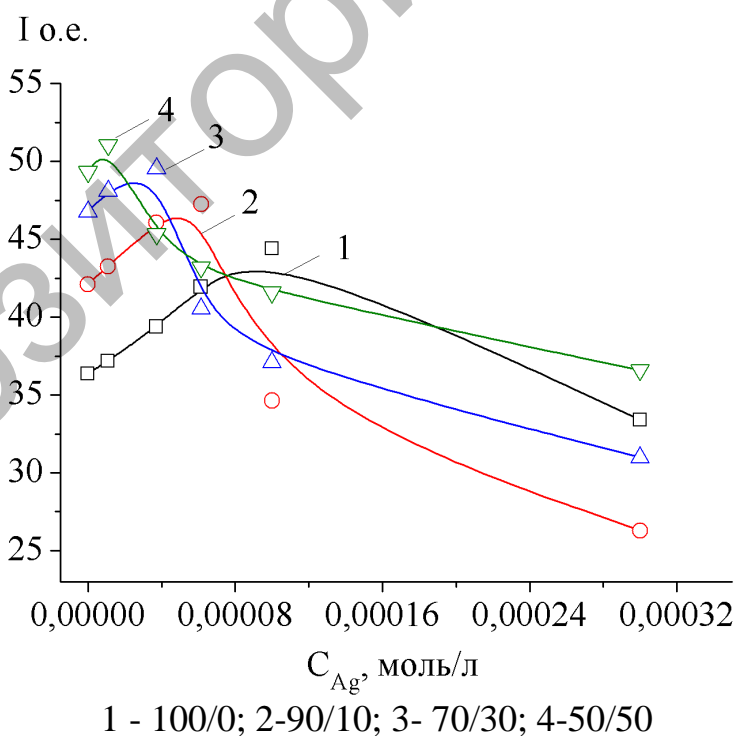


Рис. 24. Зависимость спектров флуоресценции Р6Ж от концентрации НЧ серебра в водно-спиртовом растворе

Для объяснения полученных зависимостей следует принять во внимание различие в структурах воды и водно-спиртовых смесей [188-193]. В отличие от чистого водного раствора в разбавленном спиртом водном растворе часть молекул красителя окружена сольватной оболочкой из молекул спирта, которые имеют более низкую прочность, чем в случае воды. Это приводит к тому, что время жизни спиртовой сольватной оболочки меньше времени жизни сольватов из молекул воды. В периоды между развалом и сборкой сольватной оболочки молекулы красителя и НЧ могут сблизиться до расстояний, необходимых для взаимодействия. Поскольку частота перестройки сольватов из молекул спирта выше, чем для воды, то вероятность образования пар «молекула-НЧ» в спиртовой среде будет выше, чем в воде. Этим и объясняется уменьшение концентрации НЧ Ag для достижения максимумов поглощения и флуоресценции с ростом объемной доли спирта в бинарном растворе.

Измерения свойств генерационного излучения в водно-спиртовой смеси от концентрации НЧ показали такую же зависимость, что и для поглощения и флуоресценции. На рисунке 25 приведены кривые для трех процессов соотношения воды и спирта - 50/50 %. Для всех кривых максимум перегиба наблюдается практически при одной и той же концентрации. Относительное увеличение значений также остается, примерно, одинаковым.

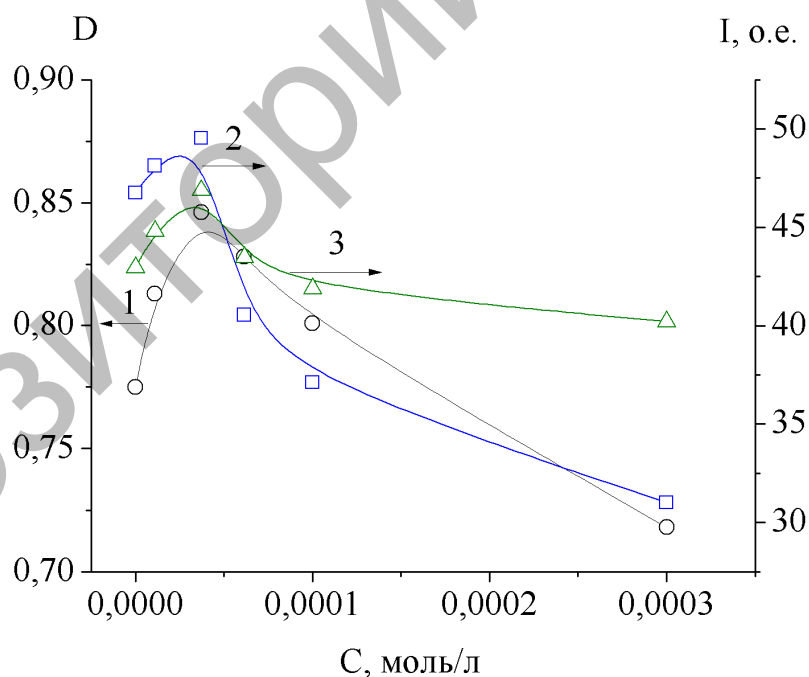


Рис. 25. Зависимость оптической плотности (1), интенсивности флуоресценции (2, $\lambda_{рег}=564$ нм) и интенсивности генерации (3, $\lambda_{рег}=563$ нм) Р6Ж в водно-спиртовом растворе при соотношении компонентов 50/50 % от концентрации НЧ серебра

Таким образом, исследования влияния плазмонного резонанса НЧ на поглощение, спонтанное и вынужденное излучение молекул красителя в водно-спиртовых растворах показали, что критические концентрации НЧ, при

которых наблюдаются максимумы поглощения и излучения, уменьшаются с увеличением объемной доли спирта в смеси. Это указывает на то, что вероятность сближения молекул и НЧ в спиртовой среде выше, чем в воде из-за особенностей природы сольватных оболочек растворителей.

3.4 Плазмон-усиленная вынужденная люминесценция красителя родамин 6Ж в растворах полимер-протектированных наночастиц серебра

Широкое практическое применение серебряных НЧ ограничено их реакционной способностью. Не стабилизированные должным образом НЧ окисляются и агрегируют. Этим обусловлен повышенный интерес исследователей к многочисленным методам получения полимер-протектированных НЧ [57, с. 68; 67, с. 055603].

Синтез полимер-протектированных НЧ серебра проводился по методике, описанной в [194]. В качестве стабилизатора и восстановителя использовался гидрофильный полимер поли-N-винилпирролидон (ПВП, Sigma-Aldrich), его использовали без дополнительной очистки. Роль ПВП помимо восстанавливающего действия состоит в стабилизации НЧ серебра и предотвращении их от дальнейшего агрегирования.

Водно-спиртовой коллоидный раствор был получен по следующей методике. Отдельно растворяли требуемые количества азотнокислого серебра (0,00066 моль/л) и водорастворимого полимера ПВП (M=40000) в деионизованной воде. Затем добавляли этиловый спирт. Реакционную смесь кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 2 ч.

Результаты измерения полимер-протектированных НЧ серебра методом динамического рассеяния света в образце представлены на рисунке 26. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что средний размер частиц серебра равен 48 нм. Представленные данные свидетельствуют о том, что разброс полученных значений по дисперсности частиц серебра минимальный и находится в пределах от 5 нм до 10 нм.

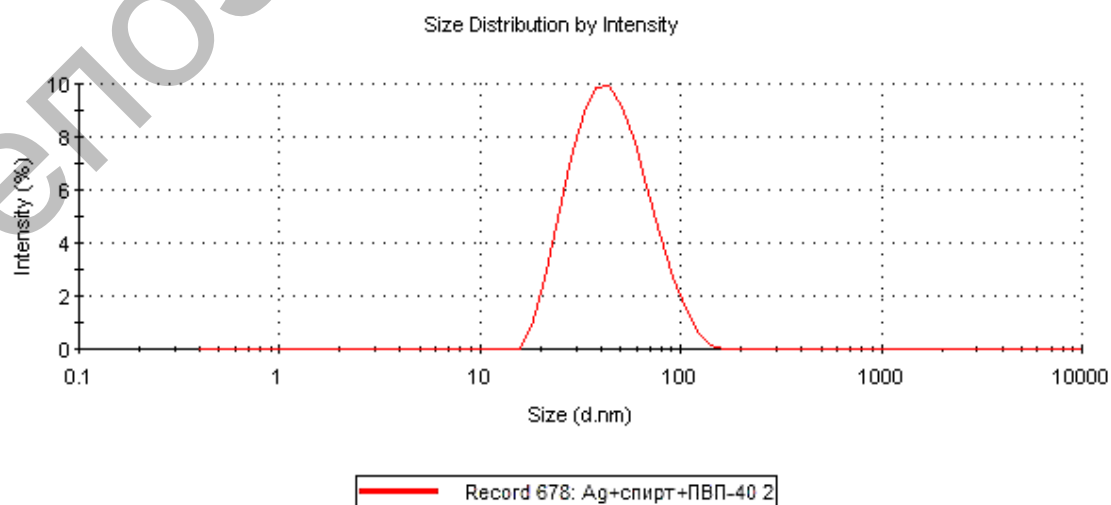


Рис. 26. Распределение по размерам полимер-протектированных НЧ серебра

На рисунке 27 представлены СЭМ изображения полимер-протектированных НЧ серебра. Электронно-микроскопический анализ показал наличие не только сферических НЧ серебра, но также частиц треугольной и вытянутой палочкообразной формы. Размер полимер-протектированных НЧ серебра составил 40-90 нм.

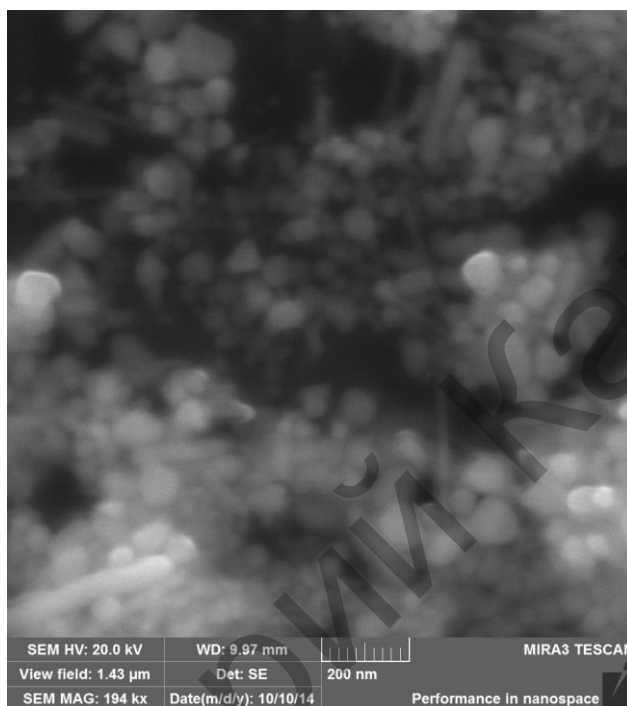


Рис. 27. СЭМ изображения полимер-протектированных НЧ серебра

Спектр поглощения полимер-протектированных НЧ серебра представляет собой широкую полосу с максимумом на 422 нм и хорошо перекрывается со спектрами поглощения и флуоресценции Р6Ж, что свидетельствует о выполнении условий плазмонного резонанса. Увеличение концентрации НЧ серебра от 10^{-6} до 10^{-4} моль/л приводит к росту оптической плотности в максимуме полосы поглощения от 0,06 до 1,1.

При фотовозбуждении водно-спиртового раствора Р6Ж концентрации 10^{-5} моль/л наблюдается спонтанная флуоресценция красителя с максимумом спектра на 565 нм и полушириной полосы 22 нм. При добавлении в раствор Р6Ж НЧ серебра интенсивность флуоресценции красителя растет вплоть до концентрации НЧ $C_{Ag} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а дальнейшее увеличение C_{Ag} приводит к тушению флуоресценции. Увеличение интенсивности свечения раствора при $C_{Ag} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л относительно чистого раствора красителя составляет 1,5 раза. Положение максимума полосы и ее полуширина не меняются.

Для изучения генерационных характеристик был использован водно-спиртовой раствор Р6Ж с концентрацией 10^{-3} моль/л. На рисунке 28 приведены спектры излучения раствора красителя при разных плотностях мощности накачки. При малых плотностях мощности накачки наблюдается спонтанная

флуоресценция (кривая 1). С увеличением мощности накачки интенсивность максимума полосы увеличивается с одновременным сужением спектра (кривые 2,3). При плотности мощности источника накачки $P=0,065$ МВт/см² наблюдается генерация лазерного излучения красителя с максимумом спектра на длине волны $\lambda_{\text{max}}^{\text{ген}}=564$ нм и полушириной $\Delta\lambda_{1/2}=3,3$ нм (кривая 4).

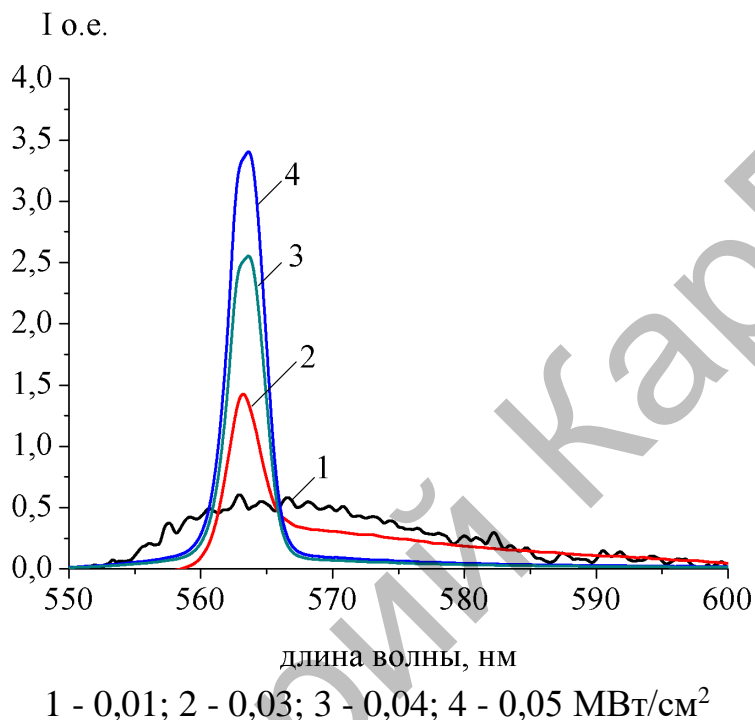


Рис. 28. Спектры излучения раствора Р6Ж при разных плотностях мощности накачки

При добавлении в раствор красителя НЧ серебра происходит рост интенсивности излучения и сужение полосы генерации. На рисунке 29 приведены данные по интенсивности лазерной генерации Р6Ж и полуширины полосы при различных концентрациях НЧ Ag. Максимумы интенсивности генерации и полуширины спектра наблюдаются при $C_{\text{Ag}}=5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Следует отметить, что зависимость интенсивности генерации от концентрации НЧ серебра коррелирует с данными по спонтанной флуоресценции.

В ходе экспериментов было установлено влияние НЧ серебра на порог генерации растворов Р6Ж. На рисунке 30 приведены зависимости интенсивности лазерной генерации от мощности накачки, из которых были определены пороговые значения. Из представленных зависимостей видно, что в присутствии НЧ Ag порог генерации лазерного излучения существенно уменьшается (более, чем в 10 раз) по сравнению с чистым раствором красителя [195].

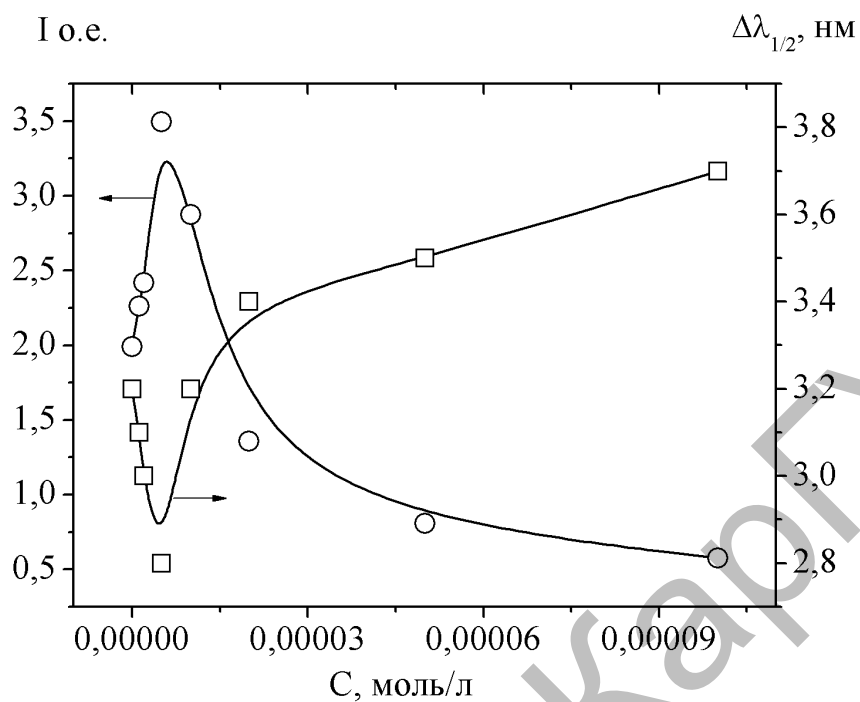
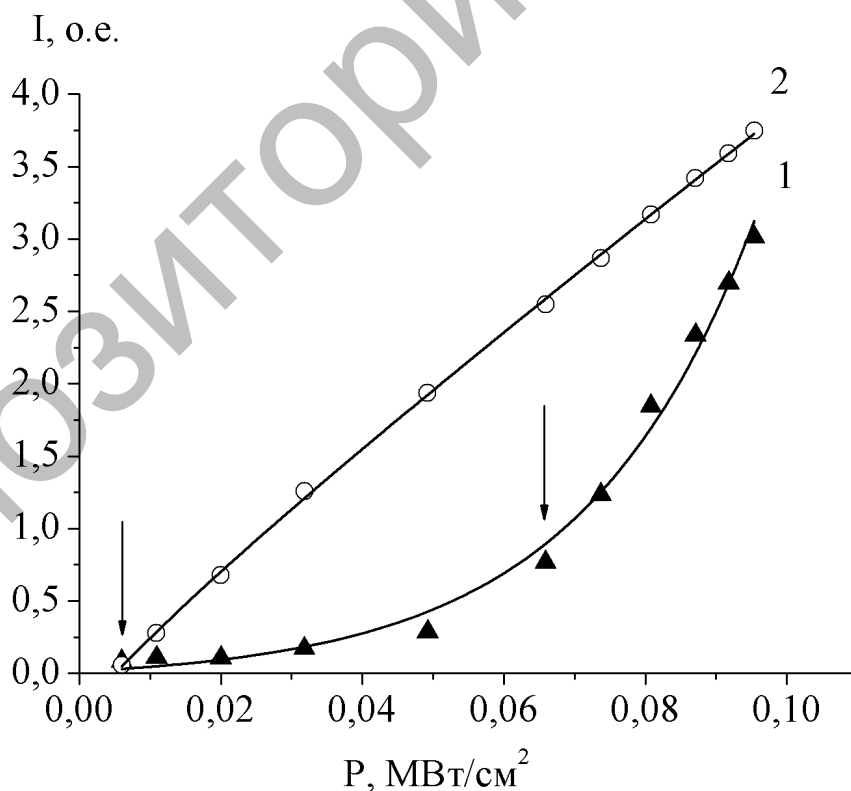


Рис. 29. Влияние концентрации НЧ серебра на интенсивность и полуширину спектра лазерной генерации РБЖ



1 - чистый раствор красителя; 2 - раствор РБЖ с $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л НЧ Ag

Рис. 30. Зависимость интенсивности генерации от энергии накачки

Проведенные исследования поглощения и люминесценции РБЖ в водно-спиртовой смеси с полимер-протектированными НЧ Ag показали, что наблюдаются аналогичные зависимости, как и для чисто водных, так и для водно-спиртовых растворов.

3.5 Моделирование влияния плазмонов на поглощение и испускание света молекулами

Для объяснения некоторых из наблюдаемых изменений в электронных спектрах поглощения, флуоресценции и вынужденного свечения окрашенных растворов с металлическими НЧ рассмотрим простейшую модель вынужденных и спонтанных электродипольных переходов в органических молекулах, расположенных в окрестности отдельной металлической НЧ [196].

Рассмотрим молекулу красителя, расположенную на расстоянии r от центра сферической металлической НЧ, радиуса R , соизмеримом с R (рисунок 31). Система находится в монохроматическом поле частоты ω электромагнитной волны, вектор $\mathbf{E}_0(\omega)$ напряженности электрической составляющей которой можно считать не зависящим от координаты в силу малости размеров системы по сравнению с длиной волны, то есть выполнимости соотношений $r \sim R \ll c / \omega$.

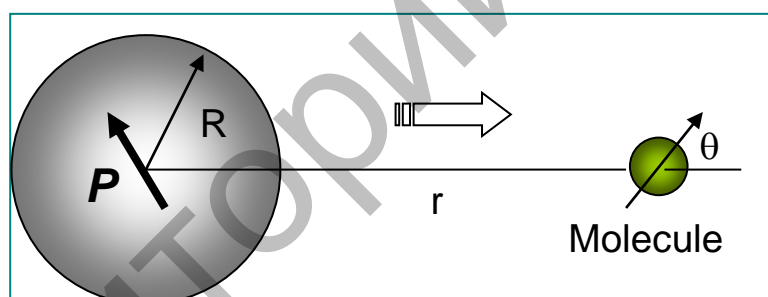


Рис. 31. Схема размещения сферической НЧ и молекулы

Обозначим через $\mathbf{p} = \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle$ электронный дипольный момент перехода между основным i и возбужденным f состояниями в молекуле, резонансный по ω и представляющий собой произвольно ориентированный вектор. Тогда скорость $w(\omega)$ поглощения фотонов будет определяться выражением [197]

$$w(\omega) = 2 \frac{|\mathbf{p}\mathbf{E}'|^2}{\hbar^2} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma^2}, \quad (5)$$

где \mathbf{E}' - напряженность результирующего (деформированного) поля в точке расположения молекулы; ω_{if} - резонансная частота перехода $i \rightarrow f$; γ - ширина Лоренцева контура полосы поглощения. Первичное поле $\mathbf{E}_0(\omega)$ наводит в металлической НЧ дипольный момент $\mathcal{P} = \tilde{\alpha}(\omega)\mathbf{E}_0(\omega)$; $\tilde{\alpha}(\omega)$ - тензор (второго ранга) поляризуемости НЧ, вырождающийся в случае изотропной глобулы в

скаляр. Тогда напряженность \mathbf{E}' поля в точке расположения молекулы может быть определена выражением

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}_0(\omega) + \mathbf{E}_{\mathcal{P}}(\omega) = \mathbf{E}_0(\omega) + \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathcal{P}, \quad (6)$$

где $\mathbf{E}_{\mathcal{P}}(\omega) = \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathcal{P} = \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\vec{\alpha}(\omega)\mathbf{E}_0(\omega)$ - напряженность поля, создаваемого наведенным в НЧ диполем \mathcal{P} ; $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ - квазистатическая диадическая функция Грина точечного дипольного источника [5]:

$$\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r^3} \left(\vec{\mathbf{I}} - 3 \frac{\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^2} \right), \quad (7)$$

$\vec{\mathbf{I}}$ - единичная диада.

Тогда из (6) получаем $\mathbf{E}' = [\vec{\mathbf{I}} + \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\vec{\alpha}(\omega)]\mathbf{E}_0(\omega)$ и для скорости $w(\omega)$ поглощения фотонов, определенной (5), можем записать

$$w(\omega) \sim |\mathbf{p}\mathbf{E}'|^2 = \left| \mathbf{p} [\vec{\mathbf{I}} + \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\vec{\alpha}(\omega)] \mathbf{E}_0(\omega) \right|^2, \quad (8)$$

Формула (8) объясняет эффект влияния металлической НЧ на скорость поглощения фотонов наличием в (8) тензора $[\vec{\mathbf{I}} + \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\vec{\alpha}(\omega)]$, который включает в себя характеристики НЧ (через ее поляризуемость $\vec{\alpha}(\omega)$) и параметры геометрической конфигурации системы «поле-НЧ-молекула» (через функцию Грина $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$). В другой трактовке наблюдаемые в спектрах поглощения изменения можно связать с изменениями в скорости (5), вводя вектор добавочного дипольного момента выражением $\delta\mathbf{p} = \mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\vec{\alpha}(\omega)$.

Тогда скорость (6) может быть представлена эквивалентным (6) выражением

$$w(\omega) = \frac{2}{\hbar^2} \left| (\mathbf{p} + \delta\mathbf{p}) \mathbf{E}_0(\omega) \right|^2 \frac{\gamma}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma^2}. \quad (9)$$

Определим теперь условия, при которых в спектрах поглощения молекулы, размещенной в окрестности НЧ, будет наблюдаться уменьшение оптической плотности, вызванное влиянием этой частицы. Пусть $\mathbf{E}_0(\omega)$ и $\mathbf{p} = \langle i | \hat{\mathbf{p}} | f \rangle$ - действительные (не комплексные) векторы, а действительность функции Грина $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ следует из (7). Далее будем рассматривать случай сферических изотропных проводящих частиц. Тогда поляризуемость $\alpha(\omega)$ такой НЧ

представляет собой скалярную комплекснозначную функцию аргумента ω [198]. Раскрывая квадрат модуля выражения (8), получаем

$$w(\omega) \sim |\mathbf{pE}'|^2 = [\mathbf{pE}_0(\omega)]^2 + |\alpha(\omega)|^2 [\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)]^2 + 2\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) \cdot \text{Re} \alpha(\omega) \quad (10)$$

Первое слагаемое правой части (10) определяет скорость поглощения в отсутствие НЧ, а второе и третье - вклад в скорость $w(\omega)$ отраженного поля НЧ. Третье слагаемое имеет интерференционное происхождение и, в принципе, может иметь отрицательный знак. Общий вклад в скорость (10) отраженного НЧ поля будет отрицательным, если $|\alpha(\omega)|^2 [\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)]^2 + 2\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) \cdot \text{Re} \alpha(\omega) < 0$, а поскольку первое слагаемое в последнем неравенстве положительно, для его выполнения необходимо выполнение двух других условий:

$$2\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) \cdot \text{Re} \alpha(\omega) < 0, \quad (11)$$

$$|\alpha(\omega)|^2 [\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)]^2 < 2 |\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) \cdot \text{Re} \alpha(\omega)|. \quad (12)$$

Отрицательность выражения (11) может быть обусловлена отрицательностью одного из сомножителей $\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) < 0$, либо $\text{Re} \alpha(\omega) < 0$, при этом другой сомножитель должен иметь противоположный знак. Отрицательность $\text{Re} \alpha(\omega) < 0$ может объяснить резонансное *подавление* скорости $w(\omega)$ поглощения при положительности скалярного произведения $\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)$ и выполнении условия (12). Дипольная поляризуемость $\alpha(\omega)$ металлического шара радиуса R на частоте ω определяется выражением [198]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} R^3, \quad (13)$$

где ε_m - диэлектрическая проницаемость прозрачной среды, в которую помещен шар. Для диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ металлов, в том числе и Ag, выполняется $\text{Re} \varepsilon(\omega) < 0$. Тогда для сферической частицы в прозрачной среде с диэлектрической проницаемостью ε_m можем записать

$$\text{Re} \alpha(\omega) = R^3 \left[\frac{|\varepsilon(\omega)|^2 - 2\varepsilon_m^2 + \varepsilon_m \text{Re} \varepsilon(\omega)}{(\text{Re} \varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + (\text{Im} \varepsilon(\omega))^2} \right],$$

$$\text{Im} \alpha(\omega) = R^3 \left[\frac{3\varepsilon_m \text{Im} \varepsilon(\omega)}{(\text{Re} \varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + (\text{Im} \varepsilon(\omega))^2} \right],$$

Откуда следует, что эффекты подавления радиационных переходов в молекулах при наличии в растворе НЧ металла возможны лишь в условиях выполнения неравенства

$$(\operatorname{Re} \varepsilon(\omega))^2 + (\operatorname{Im} \varepsilon(\omega))^2 < 2\varepsilon_m^2 + \varepsilon_m |\operatorname{Re} \varepsilon(\omega)|. \quad (14)$$

Из последнего неравенства видно, что его выполнимость существенно зависит от величины диэлектрической проницаемости ε_m среды. Таким образом, эффекты плазмонного усиления скорости поглощения света молекулами в воздухе могут смениться подавлением скорости такого поглощения в воде.

Если же металл, из которого состоит НЧ, и частота оптического перехода таковы, что неравенство (14) не выполняется, эффект плазмонного подавления скорости поглощения света, тем не менее, возможен и в этом случае, но уже при соблюдении такой геометрической конфигурации, для которой $\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega) < 0$. Знак этого скалярного произведения зависит исключительно от взаимной ориентации векторов \mathbf{p} , $\mathbf{E}_0(\omega)$ и главных осей тензора $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$.

Для вынужденного испускания ситуация аналогична, в отличие от спонтанного излучения. В случае спонтанного излучения дипольного типа скорость соответствующих переходов в свободной молекуле определяется известным выражением [186]:

$$w_{sp}(\omega) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3}{\hbar c^3} |\mathbf{p}_{if}|^2. \quad (15)$$

При наличии НЧ поле $\mathbf{E}_p(\omega)$ молекулярного диполя \mathbf{p} наводит в металлической НЧ дипольный момент $\mathcal{P} = \tilde{\alpha}(\omega)\mathbf{E}_p(\omega)$. Тогда результирующий дипольный момент перехода, определяющий интенсивность спонтанного излучения в новых условиях будет определяться выражением $\mathbf{p}' = [\vec{\mathbf{I}} + \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\tilde{\alpha}(\omega)]\mathbf{p}$.

Подставляя \mathbf{p}' в (11) вместо \mathbf{p} для скорости спонтанных переходов получаем:

$$w_{sp}(\omega) = \frac{4}{3} \frac{\omega^3 p_{if}^2}{\hbar c^3} \left[1 + |\alpha(\omega)|^2 \frac{(1 + 3\cos^2 \theta)}{\varepsilon_m^2 r^6} + 2 \frac{\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{p}}{p_{if}^2} \cdot \operatorname{Re} \alpha(\omega) \right] \quad (16)$$

Сравнивая (12) с (6), замечаем очевидные различия, связанные с асимметрией скалярного произведения $\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{E}_0(\omega)$ по сравнению с конструкцией $\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{p}$ из (16). Это говорит в пользу того, что влияние металлических частиц на процессы поглощения и спонтанного излучения могут

быть различными. Другим отличием процесса поглощения вблизи НЧ от спонтанного излучения является появление мультипольных поляризуемостей НЧ [199] в поле молекулярного диполя, определяющих конфигурацию отраженного поля, тогда как при поглощении фотонов молекулой важна лишь дипольная поляризуемость $\alpha(\omega)$ НЧ в поле $\mathbf{E}_0(\omega)$ электромагнитной волны. В целом же механизм усиления или подавления спонтанных переходов, как и в случае (10), определяется знаком третьего - интерференционного - слагаемого в правой части (16).

В отличие от второго слагаемого, третье слагаемое в (16), содержащее произведение $\mathbf{p}\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r})\mathbf{p}$, как это следует из (7), зависит от расстояния r между частицей и молекулой по закону $1/r^3$. По этой причине вклад этого слагаемого существенен на больших расстояниях r , которые чаще реализуются при низкой концентрации НЧ в растворе. Для усиления скорости (16) в этих условиях можно предположить, что в среднем по конфигурациям доминирует положительный знак третьего слагаемого (16). Часть энергии электронно-возбужденной молекулы необратимо диссипирует на НЧ. Для скорости $\gamma(\omega)$ диссипации в НЧ энергии поля, осциллирующего на частоте ω , справедливо выражение:

$$\gamma(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \text{Im} \alpha(\omega) \frac{p_{if}^2}{\epsilon_m^2 r^6} (1 + 3 \cos^2 \theta). \quad (17)$$

Угол θ в (17) образован векторами \mathbf{p} и \mathbf{r} . Таким образом, общие потери энергии молекулы складываются из радиационных и ленц-джоулевых потерь. Последние, в частности могут быть привлечены для объяснения падения выхода люминесценции красителя, при увеличении концентрации металлических НЧ в системе. Действительно, общим множителем в (16) является куб волнового числа $(\omega/c)^3 = \lambda^{-3}$. Учитывая, что длина волны λ существенно превышает радиус частицы $\lambda \gg R$, можем заключить, что вблизи поверхности частицы $r \sim R$ скорость диссипации (17) будет существенно превышать величину второго слагаемого в (16). Таким образом, при больших концентрациях НЧ будет наблюдаться тушение люминесценции, а при малых - ее разгорание.

В предложенной модели можно оценить влияние размера НЧ и их концентрации в растворе, эффективность взаимодействия света с молекулами красителя. Таким образом, рисунок 32 показывает, что с увеличением размера НЧ знак концентрационной зависимости изменяется. Сравнение расчетных данных с результатами экспериментальных измерений поглощения красителя (рисунок 33) показывает хорошее согласование.

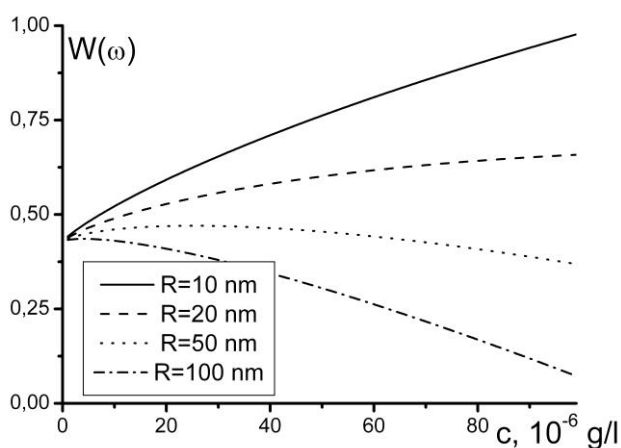


Рис. 32. Зависимость вероятности перехода от концентрации НЧ с различным радиусом в растворе

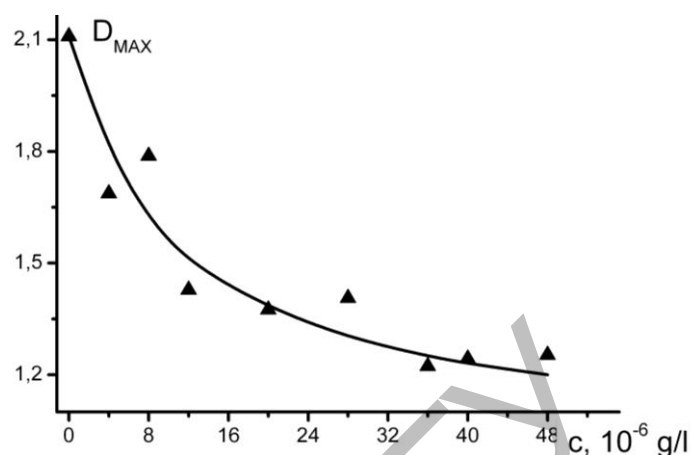


Рис. 33. Снижение максимальной полосы поглощения красителя с увеличением концентрации НЧ

Таким образом, для объяснения наблюдаемых изменений в электронных спектрах поглощения, флуоресценции и вынужденного свечения окрашенных растворов с металлическими НЧ предложена модель вынужденных и спонтанных электродипольных переходов в органических молекулах, расположенных в окрестности отдельной металлической НЧ. Модель показывает хорошее качественное согласование между расчетными зависимостями вероятности перехода и экспериментально измеренными спектрами поглощения, что свидетельствует о том, что правильность предложенной модели позволяет теоретически описать эффект проводящих НЧ на радиационные переходы в молекулах органических красителей.

4 СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА В ПОРАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В настоящее время в качестве твердотельных активных сред лазеров на красителях широко используются полимерные матрицы [200, 201], натриевоборосиликатные пористые стекла [202] и стекла, полученные методом золь-гель [203, 204]. Недостатком полимерных сред является протекание в них радикальных реакций с участием молекул красителей, которые приводят к деструкции матриц [205], пористые стекла трудоемки в изготовлении.

В настоящее время активно ведутся исследования по получению лазерной генерации на основе наноструктурированных материалов, допированных лазерными красителями [168 с. 263112; 206-208]. Молекулы красителей осаждаются на поверхности НЧ [209, 210], либо внедряются в нанопористые структуры [211, 212]. Цилиндрические микрорезонаторы в таких структурах могут поддерживать моды высокой добротности благодаря эффекту полного внутреннего отражения электромагнитной волны от стенок резонатора [213]. Вследствие эффективной концентрации электромагнитного поля внутри микрорезонатора интенсивности радиационных процессов значительно усиливаются [214]. Если микрорезонаторы заполнить лазерными красителями, то такую систему можно использовать в качестве активной среды для перестраиваемого лазера.

В этом аспекте одним из перспективных материалов, который может быть использован в качестве активной среды, является анодный ПОА, допированный лазерными красителями. Структура пленок анодного оксида алюминия представляет систему упорядоченных пор с плотной упаковкой. Поры располагаются перпендикулярно поверхности пленки, а их диаметр и расстояние между ними можно варьировать путем изменения условий анодирования [8, с. 56].

В настоящей главе представлены результаты исследования трансформации спонтанной флуоресценции в вынужденное излучение молекул Р6Ж, внедренных в матрицу анодного ПОА.

4.1 Фотолюминесценция пористого оксида алюминия, полученного жестким методом анодирования

ПОА представляет собой материал, который широко используется в нанотехнологии в качестве шаблонов для получения новых функциональных наноматериалов [215]. Кроме того, вследствие своих уникальных оптических свойств ПОА является перспективной платформой для разработки оптических наноустройств [216].

Для изучения влияния напряжения анодирования на фотолюминесценцию ПОА была получена серия образцов одинаковой толщины (~ 50 мкм). Анодирование проводили в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжениях 90, 100, 110, 120, 130 и 140 В.

На рисунке 34 приведены спектры фотолюминесценции ПОА, полученные при возбуждении на $\lambda=305$ нм. Из рисунка видно, что спектры

фотолюминесценции содержат широкую полосу в области 350-650 нм, что свидетельствует о наличии нескольких центров свечения.

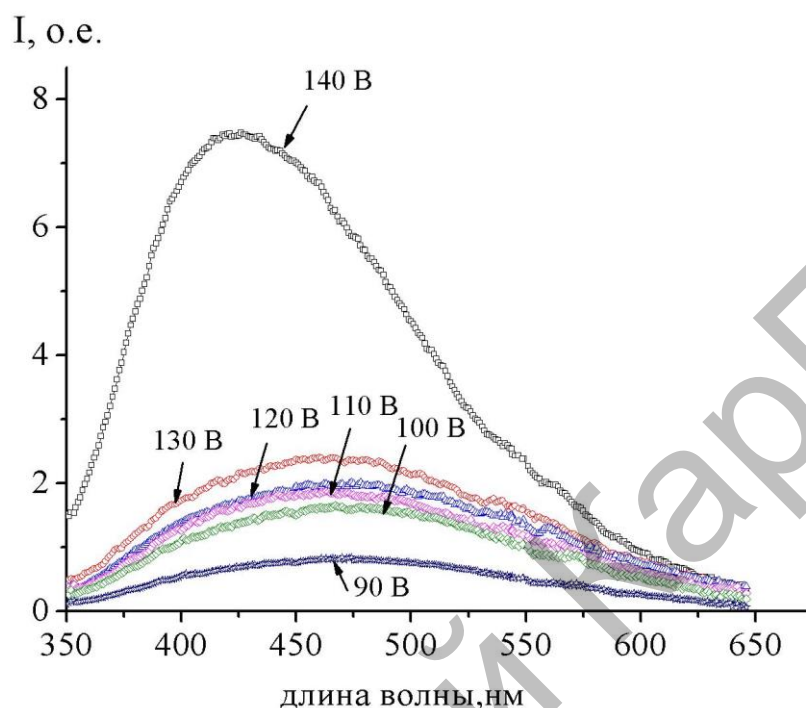


Рис. 34. Спектры фотолюминесценции пористого оксида алюминия при разных напряжениях анодирования

Характеристики спектров фотолюминесценции приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Характеристики спектров фотолюминесценции пористого оксида алюминия

Напряжение анодирования $U, \text{В}$	Интегральная интенсивность полосы	$\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}}$, нм	Полуширина полосы, нм
140	1957,8	415,4	153,3
130	1275,5	448,4	249,6
120	1186,3	462,7	265,8
110	866,5	468,4	231,3
100	836,5	476,2	238,3
90	416,2	476,0	236,3

Полученные данные показывают, что при увеличении напряжения анодирования в интервале 90-140 В наблюдается рост интенсивности фотолюминесценции и батохромный сдвиг максимума. Полученные данные совпадают с данными работ [153, с. 741], согласно которым при изготовлении ПОА в щавелевой кислоте увеличение напряжения анодирования приводит к

уменьшению карбоксилатных примесей, которые рассеивают возбуждающее излучение и люминесценцию от кислородных вакансий.

На рисунке 35 приведены аппроксимации полученных спектров кривыми Гаусса. Аппроксимация показала наличие трех различных полос. Согласно работе [217] такое поведение спектра фотолюминесценции ПОА обусловлено образованием дополнительных центров свечения, связанных с F-центрами в различных зарядовых состояниях: F (вакансия кислорода с двумя электронами), F⁺ (вакансия кислорода с одним электроном) и F⁺⁺ (вакансия кислорода без электрона).

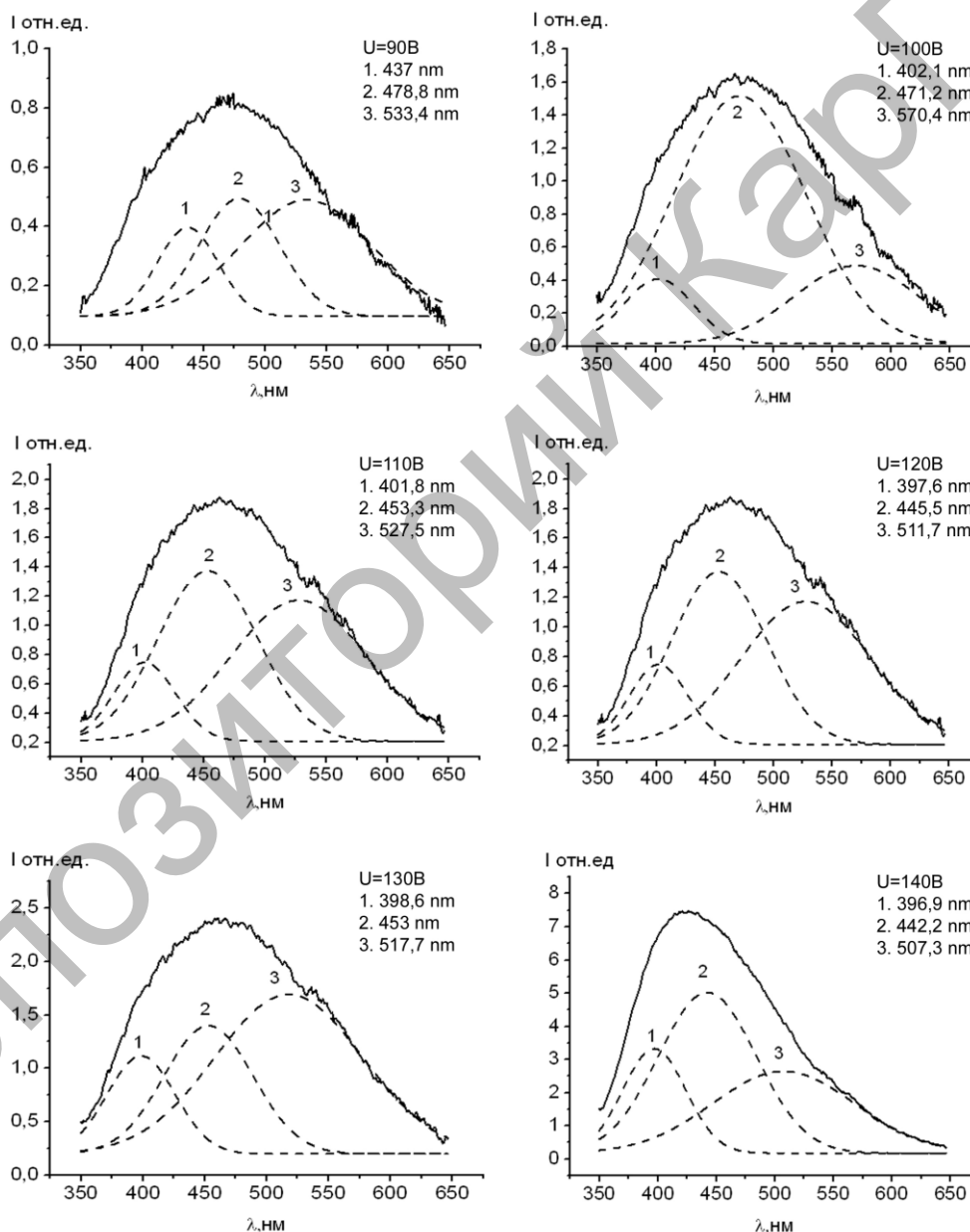
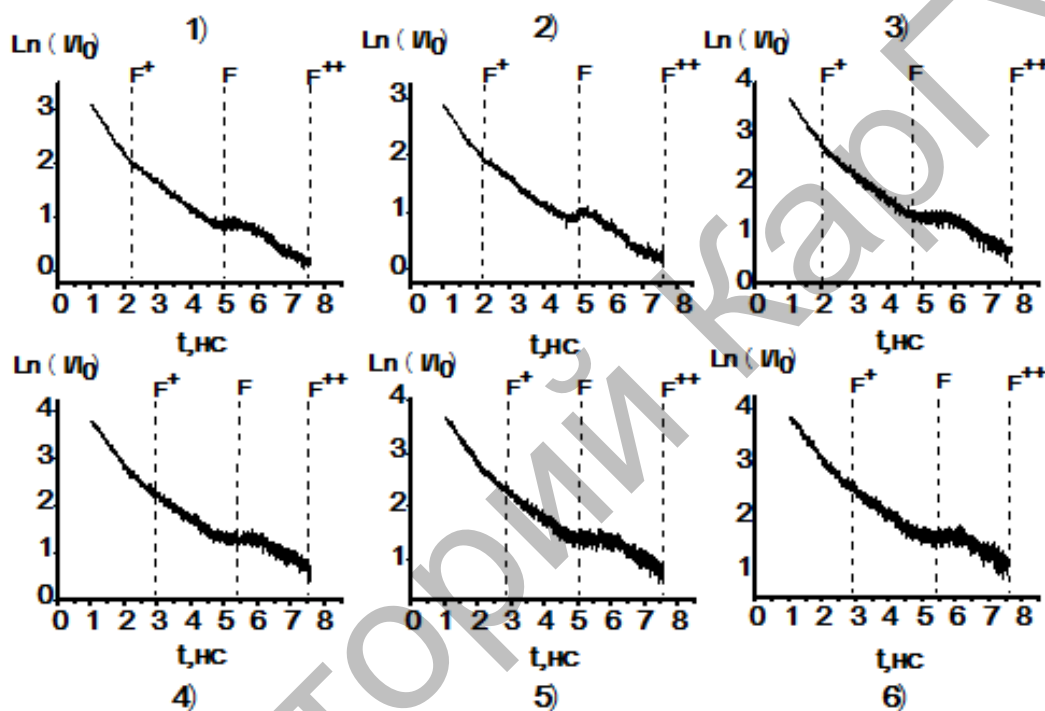


Рис. 35. Спектры фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия (сплошные линии) при разных напряжениях анодирования и их аппроксимация Гауссовыми кривыми (прерывистые линии). Погрешность ПОА аппроксимации составляет 2-6 %.

На рисунке 36 приведены кривые затухания интенсивности фотолюминесценции ПОА. Логарифмические кривые носят нелинейный характер на всей временной области. В то же время полученные кривые с некоторым приближением можно описать тремя прямолинейными отрезками. Времена жизни, полученные на разных участках, приведены в таблице 7. Наличие кинетических кривых с отличающимися временами жизни фотолюминесценции также, видимо, обусловлено образованием различных центров свечения при анодировании.



1-140 В; 2 - 130 В; 3 - 120 В; 4 - 110 В; 5 - 100 В; 6 - 90 В

Рис. 36. Кинетики затухания флуоресценции пористого оксида алюминия

Таблица 7 - Параметры кинетики затухания фотолюминесценции пористого оксида алюминия $\lambda_{\text{воз}}=488$ нм.

Напряжение анодирования $U, \text{В}$	Время жизни возбужденного состояния $\tau_{\text{фл. нс.}}$		
	τ_1 нс.	τ_2 нс.	τ_3 нс.
140	0,47	0,90	1,25
130	0,50	1,00	1,20
120	0,45	0,90	1,12
110	0,45	0,90	1,14
100	0,50	0,99	1,22
90	0,55	1,11	1,24

Ранее некоторыми авторами [151, с. 2951; 218] была изучена фотолюминесценция ПОА, полученных в различных электролитах. Было показано, что интенсивность фотолюминесценции пленок оксида алюминия, полученных в щавелевой кислоте, значительно выше, чем у образцов, анодированных в серной или фосфорной кислоте. Происхождение полос испускания ПОА, полученных в щавелевой кислоте, объясняется двумя моделями. Полоса испускания связана с возникновением ионизованных кислородных вакансий (F^+ и F -центрами) в результате повышенного потребления OH^- в процессе анодирования и от примесей, встроенных в матрицу ПОА.

Таким образом, результаты изучения фотолюминесценции нанопористого оксида алюминия, анодированного в щавелевой кислоте при разных напряжениях, демонстрируют рост интенсивности свечения вследствие уменьшения карбоксилатных примесей. Обработка спектров с использованием аппроксимация кривыми Гаусса дает три полосы свечения F -центров. Кривые кинетики затухания фотолюминесценции носят нелинейный характер на всей временной области. В логарифмических координатах их можно описать комбинацией из трех прямолинейных отрезков с различными временами жизни, что указывает на образование дополнительных центров свечения при анодировании.

4.2 Исследование спектрально-люминесцентных свойств лазерных красителей в матрице анодированного алюминия

В настоящее время мало внимания уделено изучению особенностей фото процессов в органических структурах, внедренных в поры оксида алюминия. Имеется только несколько работ по изучению фотолюминесценции красителей (родамин В, Р6Ж, эозин), сорбированных в матрицу ПОА. Однако полученной информации о взаимодействии органических веществ с ПОА недостаточно для изготовления на базе ПОА флуоресцентных сенсоров, электролюминесцентных органических светодиодов и активных сред для нужд прикладной оптики. Для успешного решения таких задач необходимо проведение как фундаментальных, так и прикладных исследований ПОА, допированного органическими люминофорами.

Для создания оптических композитных материалов с заданными характеристиками излучения на основе ПОА и органических люминофоров было изучено влияние условий сорбции красителей, обладающих лазерными свойствами на различных длинах волн видимого диапазона спектра, на их спектрально-люминесцентные свойства. Пленки ПОА были приготовлены «мягким» методом.

Флуоресцеин. Адсорбция молекул флуоресцеина пленкой оксида алюминия проводилась из исходного раствора люминофора $C_{исх}=10^{-4}$ моль/л в течение 7 часов. Спектры поглощения раствора люминофора до и после сорбции представлены на рисунке 37.

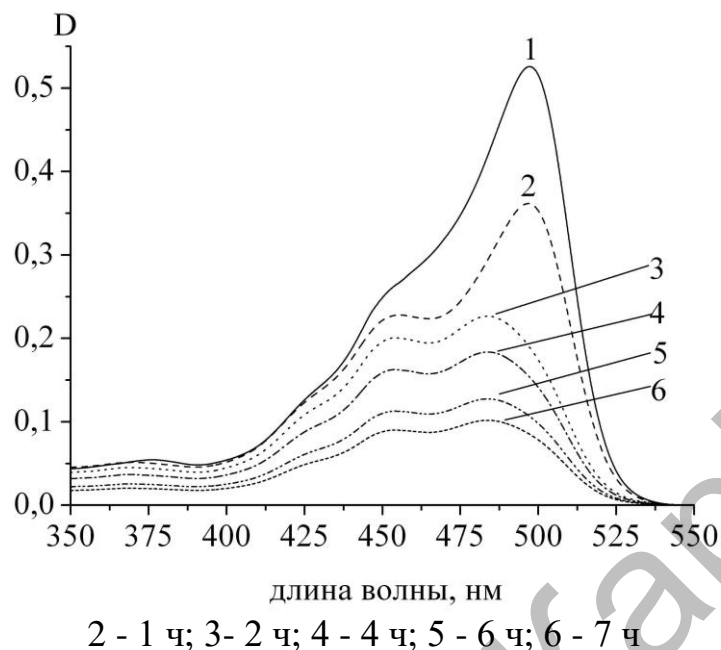


Рис. 37. Спектр поглощения этанольного раствора флуоресцеина, $C_{исх}=10^{-4}$ моль/л до (1) и после сорбции (2-6)

Из рисунка видно, что с увеличением времени сорбции оптическая плотность люминофора в растворе уменьшается. Уменьшение оптической плотности раствора с увеличением времени сорбции красителя связано с адсорбированием молекул красителя в нанопоры анодированного алюминия.

В таблице 11 представлены результаты расчета количества молекул в пористой структуре в зависимости от времени сорбции.

Таблица 8 - Зависимость количества адсорбированных молекул флуоресцеина от времени сорбции

Время сорбции, ч	Количество адсорбированных молекул, шт.
исходный	0
1	$1,88 \cdot 10^{13}$
2	$3,20 \cdot 10^{13}$
4	$4,75 \cdot 10^{13}$
6	$7,37 \cdot 10^{13}$
7	$8,40 \cdot 10^{13}$

На рисунке 38 представлены спектры флуоресценции молекул флуоресцеина в ПОА. Фотовозбуждение молекул люминофоров в порах осуществлялось на длине волны 520 нм. Спектр флуоресценции красителя уширен и имеет два максимума: первый на длине волны равной 550 нм, а второй - на 565 нм. Как видно из рисунка 36, увеличение количества адсорбированных молекул в пленке в начальный момент приводит к

увеличению интенсивности флуоресценции (кривые 1-3). Однако после достижения некой критической концентрации молекул в пленке наблюдается падение интенсивности флуоресценции молекул красителя (кривые 4, 5).

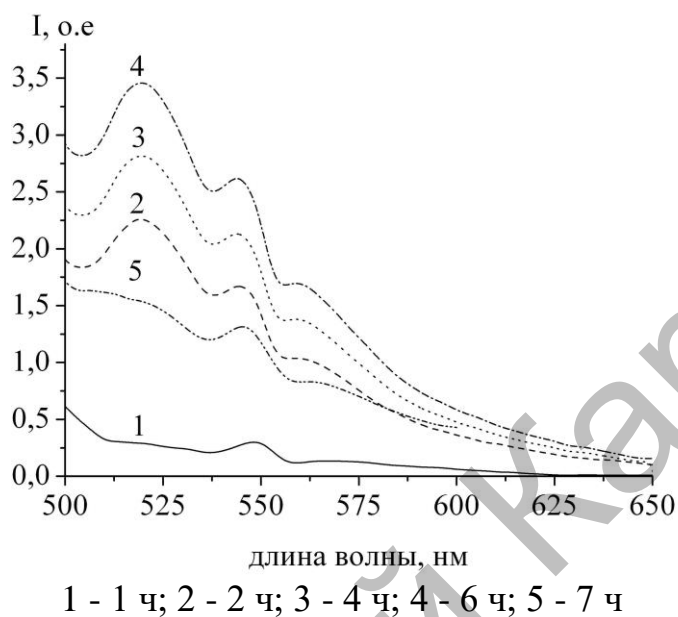


Рис. 38. Спектр флуоресценции пленки Al_2O_3 , допированной молекулами флуоресцеина, в зависимости от времени сорбции

На рисунке 39 представлены спектры возбуждения флуоресценции молекул флуоресцеина в ПОА в зависимости от времени сорбции. Регистрация интенсивности флуоресценции проводилась на длине волны с максимумом свечения равной 550 нм.

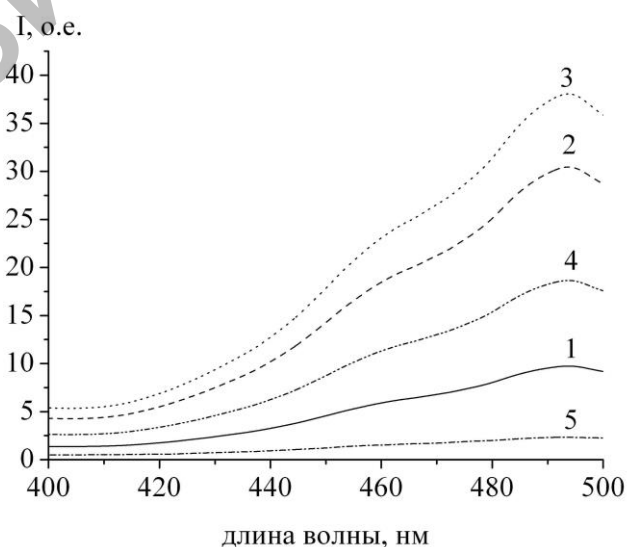


Рис. 39. Спектры возбуждения флуоресценции флуоресцеина в пористой матрице оксида алюминия в зависимости от времени сорбции

Из рисунка видно, что увеличение количества адсорбированных молекул в пленке в некоторый момент времени сорбции приводит к увеличению интенсивности максимума свечения. После достижения некой критической концентрации молекул в пленке наблюдается уменьшение интенсивности свечения в спектре возбуждения молекул красителя. Однако форма спектра возбуждения молекул красителя в пленке с увеличением концентрации молекул не претерпевает значительных изменений. Этот факт свидетельствует о том, что увеличение концентрации молекул в пленке не приводит к возникновению новых центров свечения.

Очевидно, что по достижению некоторой критической концентрации молекул в поре интенсивность флуоресценции люминофора уменьшается. Опираясь на данный рисунок, можно определить оптимальную концентрацию люминофора в пленке, при которой интенсивность флуоресценции максимальна.

Феналемин 160. Адсорбция молекул феналемина 160 пленкой оксида алюминия проводилась из исходного раствора люминофора $C_{исх} = 10^{-5}$ моль/л в течение 6 часов. На рисунке 40 представлены спектры поглощения раствора красителя после каждого этапа сорбции.

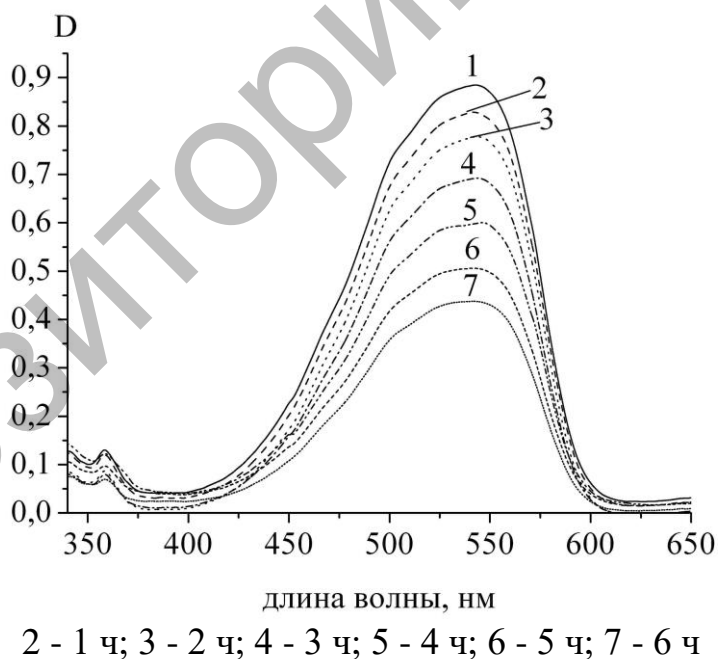


Рис. 40. Спектры поглощения этанольного раствора феналемина 160, $C_{исх} = 10^{-5}$ моль/л до (1) и после (2-7) сорбции

В таблице 9 представлены результаты расчета количества молекул в пористой структуре в зависимости от времени сорбции.

На рисунке 41 представлена зависимость интенсивности в максимуме флуоресценции (550 нм) молекул феналемина 160 от количества адсорбированных молекул в поры алюминия. Как видно из рисунка, при

достижении некоторой критической концентрации молекул в порах интенсивность флуоресценции люминофора уменьшается.

Таблица 9 - Зависимость количества адсорбированных в пленку молекул феналемина 160 от времени сорбции

Длительность сорбции, ч	Количество адсорбированных молекул, шт.
исходный	0
1	$2,10 \cdot 10^{11}$
2	$9,80 \cdot 10^{11}$
3	$2,23 \cdot 10^{12}$
4	$3,60 \cdot 10^{12}$
5	$4,92 \cdot 10^{12}$
6	$5,92 \cdot 10^{12}$

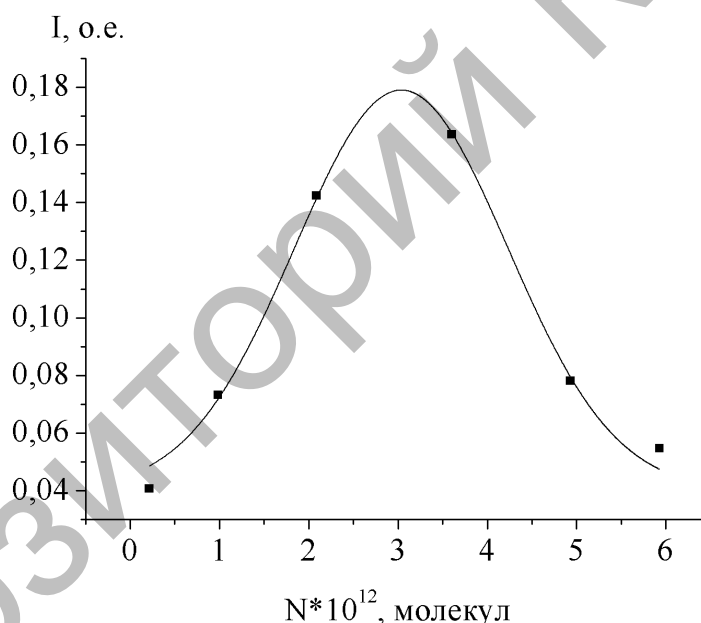
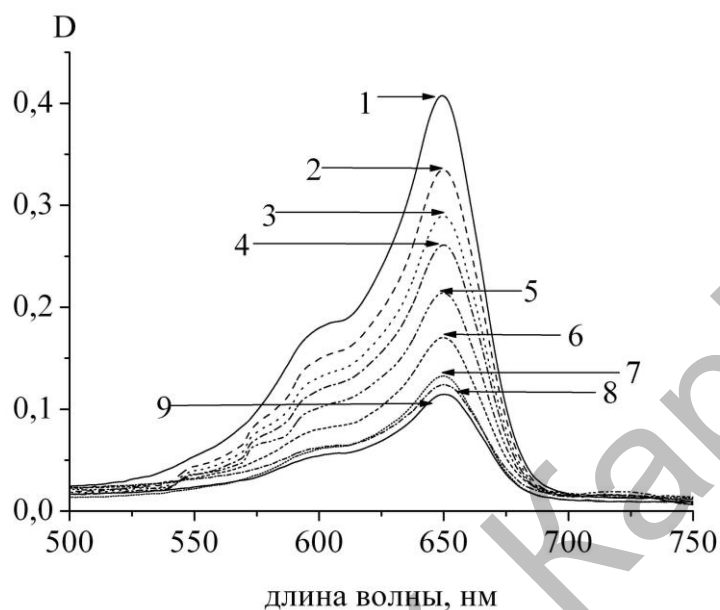


Рис. 41. Зависимость интенсивности флуоресценции феналемина 160 от количества адсорбированных молекул в пленке

Анализ данного рисунка позволяет определить оптимальную концентрацию молекул феналемина 160 в пленке, при которой интенсивность флуоресценции имеет максимальное значение.

Оксазина 1 перхлорат. Адсорбция молекул оксазина 1 перхлората пленкой оксида алюминия проводилась из исходного раствора люминофора $C_{исх} = 10^{-5}$ моль/л в течение 9 часов. Спектры поглощения раствора люминофора до и после сорбции представлены на рисунке 42. Из рисунка видно, что с увеличением времени сорбции молекул люминофора пленкой оксида алюминия в спектре поглощения красителя наблюдается уменьшение оптической

плотности раствора. Это связано с внедрением молекул в пористую структуру оксида алюминия.



2 - 1 ч; 3 - 2 ч; 4 - 3 ч; 5 - 3,7 ч; 6 - 4,7 ч; 7 - 6,7 ч; 8 - 7,7 ч; 9 - 9 ч

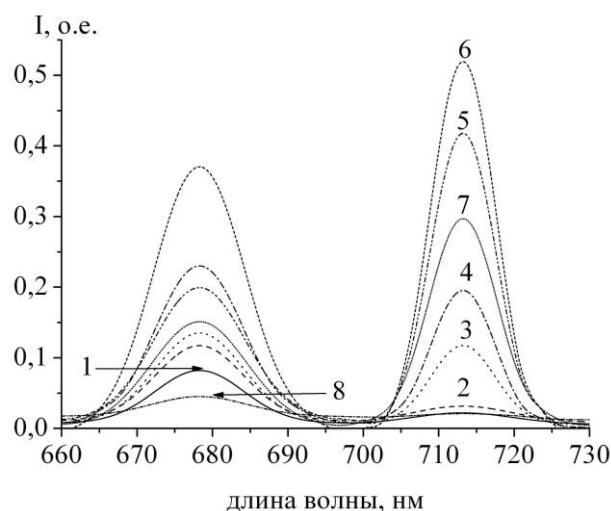
Рис. 42. Спектры поглощения этанольного раствора оксазина 1 перхлората, $C_{исх}=10^{-5}$ моль/л, до (1) и после сорбции (2 - 9)

В таблице 10 представлены результаты расчета количества молекул в пористой структуре в зависимости от времени сорбции.

Таблица 10 - Результаты расчета количества молекул красителя в пористой структуре в зависимости от времени сорбции

Время сорбции, ч	Количество адсорбированных молекул, шт.
исходный	0
1	$1,77 \cdot 10^{12}$
2	$2,72 \cdot 10^{12}$
3	$3,38 \cdot 10^{12}$
3,7	$4,39 \cdot 10^{12}$
4,7	$5,35 \cdot 10^{12}$
6,7	$6,24 \cdot 10^{12}$
7,7	$6,37 \cdot 10^{12}$
9	$6,64 \cdot 10^{12}$

На рисунке 43 представлены спектры флуоресценции молекул оксазина 1 в ПОА. Фотовозбуждение молекул люминофоров в порах осуществлялось на длине волны 600 нм. Спектр флуоресценции красителя уширен и имеет два максимума, первый на длине волны 680 нм, второй - 715 нм.



1 - 1 ч; 2 - 2 ч; 3 - 3 ч; 4 - 3,7 ч; 5 - 4,7 ч; 6- 6,7 ч; 7 - 7,7 ч; 8 - 9 ч

Рис. 43. Спектры флуоресценции пленки оксида алюминия, допированной молекулами оксазина 1 перхлората в зависимости от длительности сорбции

Как видно из рисунка 43, увеличение количества адсорбированных молекул в пленке в начальный момент приводит к увеличению интенсивности флуоресценции. После достижения некой критической концентрации молекул в пленке наблюдается падение интенсивности флуоресценции молекул красителя.

На рисунке 44 представлена зависимость интенсивности флуоресценции люминофора в зависимости от количества адсорбированных порами алюминия молекул красителя, рассчитанная для двух длин волн ($\lambda=680$ нм, $\lambda=715$ нм).

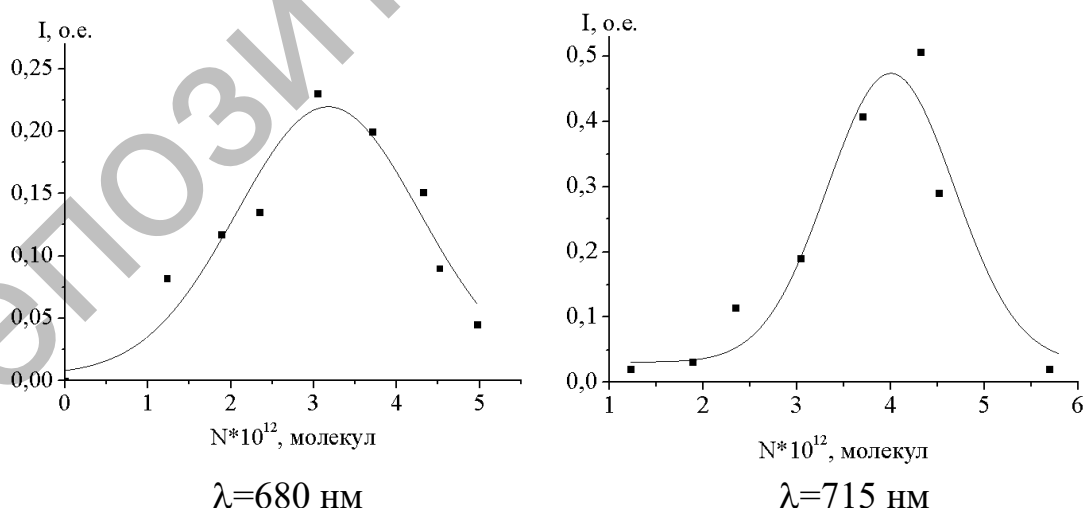
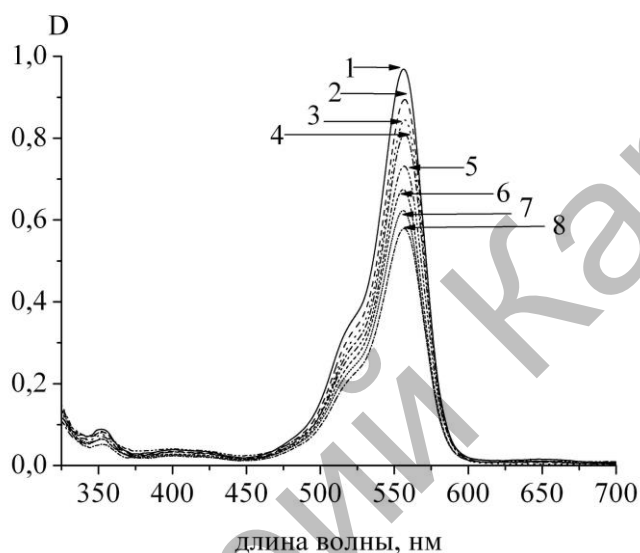


Рис. 44. Зависимость интенсивности флуоресценции оксазина 1 перхлората от количества адсорбированных молекул в пленке Al_2O_3

По данному рисунку можно определить оптимальное время сорбции, при котором интенсивность люминофора в пленке максимальна.

Родамина 4с перхлорат. Адсорбция молекул родамина 4с перхлората пленкой оксида алюминия проводилась из исходного раствора люминофора $C_{исх}=10^{-4}$ моль/л в течение 12 часов. Спектры поглощения раствора люминофора до и после сорбции представлены на рисунке 45. Из рисунка видно, что с увеличением времени сорбции молекул люминофора пленкой оксида алюминия в спектре поглощения красителя наблюдается уменьшение оптической плотности раствора. Это связано с внедрением молекул красителя в пористую структуру матрицы.



2 - 0,5 ч; 3 - 1,5 ч; 4 - 3 ч; 5 - 4 ч; 6 - 6 ч; 7 - 9 ч; 8 - 12 ч

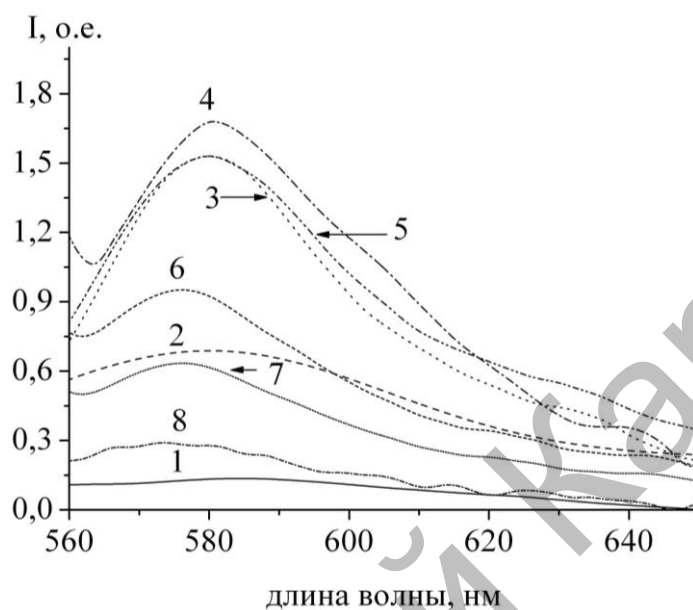
Рис. 45. Спектры поглощения этанольного раствора родамина 4с перхлората, $C_{исх}=10^{-4}$ моль/л до (1) и после (2-8) сорбции

В таблице 11 представлены результаты расчета количества молекул в пористой структуре в зависимости от времени сорбции.

Таблица 11 - Результаты расчета количества молекул красителя в пористой структуре в зависимости от времени сорбции

Время сорбции, ч	Количество адсорбированных молекул, шт.
исходный	0
0,5	$1,01 \cdot 10^{13}$
1,5	$1,57 \cdot 10^{13}$
3	$1,93 \cdot 10^{13}$
4	$2,66 \cdot 10^{13}$
6	$3,14 \cdot 10^{13}$
9	$3,70 \cdot 10^{13}$
12	$4,30 \cdot 10^{13}$

На рисунке 46 представлены спектры флуоресценции молекул родамина 4с в ПОА. Фотовозбуждение молекул люминофоров в порах осуществлялось на длине волны 520 нм. Спектр флуоресценции красителя уширен и имеет максимум на длине волны, равной 580 нм.



1 - 0,5 ч; 2 - 1,5 ч; 3 - 3 ч; 4 - 4 ч; 5 - 6 ч; 6- 9 ч; 7 - 12 ч

Рис. 46. Спектры испускания пленки оксида алюминия, допированной молекулами родамина 4с перхлората в зависимости от времени сорбции

Аналогично предыдущим исследованным красителям, интенсивность флуоресценции красителя в порах увеличивается до некоторого критического значения, после достижения которого интенсивность флуоресценции падает.

Родамин 6Ж. Адсорбция молекул Р6Ж пленкой оксида алюминия проводилась из исходного раствора люминофора $C_{исх}=10^{-4}$ моль/л в течение 12 часов. Спектры поглощения раствора люминофора до и после сорбции представлены на рисунке 47. Из рисунка видно, что с увеличением времени сорбции молекул люминофора пленкой оксида алюминия в спектре поглощения красителя наблюдается уменьшение оптической плотности раствора. Это связано с внедрением молекул красителя в пористую структуру матрицы. В таблице 12 представлены результаты расчета количества молекул в пористой структуре в зависимости от времени сорбции.

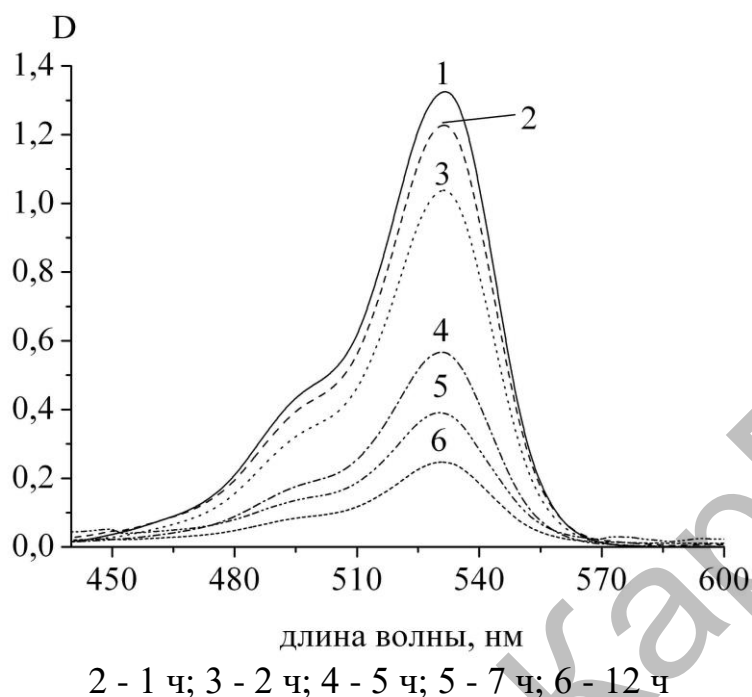


Рис. 47. Спектры поглощения этанольного раствора родамина 6Ж, $C_{исх}=10^{-4}$ моль/л, до (1) и после (2-6) сорбции

Таблица 12 - Результаты расчета количества молекул красителя в пористой структуре в зависимости от времени сорбции

Время сорбции, ч	Количество сорбированных молекул, шт.
Исходный	0
1	$7,85 \cdot 10^{12}$
2	$2,24 \cdot 10^{13}$
5	$5,75 \cdot 10^{13}$
7	$7,00 \cdot 10^{13}$
12	$8,17 \cdot 10^{13}$

Проведенные исследования показали, что люминесцентные характеристики пленок ПОА, допированных молекулами красителя зависят от химической природы молекул. Для каждой молекулы люминофора определены критические концентрации молекул в пленке, при которых интенсивность флуоресценции люминофора имеет максимальное значение (таблица 13). Форма спектра возбуждения молекул красителя в пленке с увеличением концентрации молекул в пленке не претерпевает никаких изменений. Этот факт свидетельствует о том, что увеличение концентрации молекул в пленке не приводит к возникновению новых центров свечения.

Таблица 13 - Время сорбции и количество молекул в порах оксида алюминия, при которых наблюдается максимальная интенсивность флуоресценции красителей

Краситель	Метод анодирования	Максимальная интенсивность флуоресценции, $I_{\text{фл}}^{\text{max}}$, отн.ед.	Оптимальное количество сорбированных молекул красителя, $\cdot 10^{13}$	Оптимальная длительность сорбции, ч
Флуоресцеин	мягкий	5,51	4,75	4
Феналемин 160	мягкий	0,18	0,36	4
Оксазин 1 перхлорат	мягкий	0,23 ($\lambda=680$ нм) 0,46 ($\lambda=715$ нм)	0,62	6,7
Родамин 4С перхлорат	мягкий	1,85	2,66	4
Родамин 6Ж	мягкий	5,10	5,75	5

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены технологические условия допирования пористых пленок оксида алюминия органическими люминофорами, при которых достигаются высокие квантовые выходы их флуоресценции.

4.3 Вынужденное излучение пленок анодного оксида алюминия, допированных родамином 6Ж

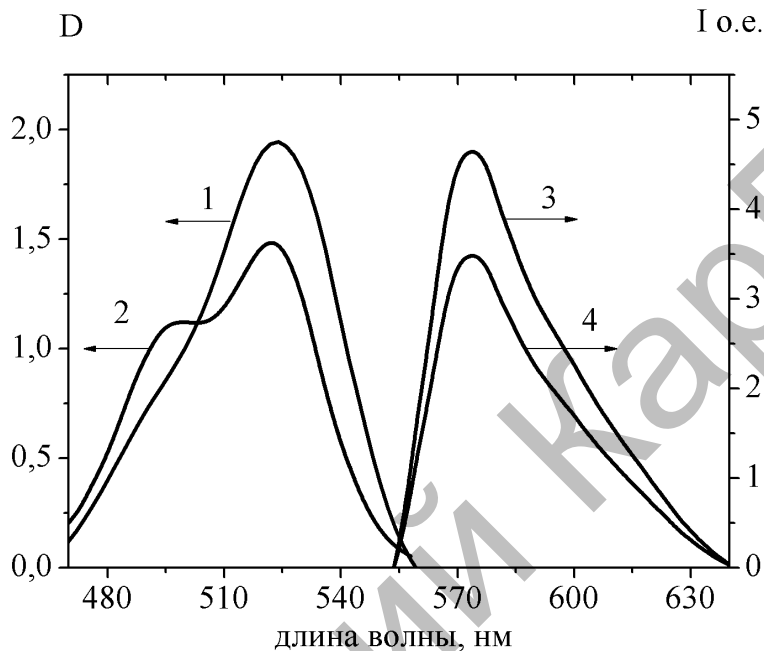
Для изучения вынужденного излучения молекул Р6Ж, находящихся в порах анодированного алюминия, были получены матрицы оксида алюминия с высокоупорядоченной системой цилиндрических пор.

На рисунке 48 показаны спектры поглощения и флуоресценции молекул Р6Ж, внедренных в каналы пористой матрицы. Из рисунка видно, что полоса поглощения красителя в матрице имеет максимум на длине волны $\lambda = 524$ нм. Фотовозбуждение флуоресценции красителя осуществлялось в полосе поглощения люминофора на длине волны равной $\lambda = 520$ нм. Спектр флуоресценции имеет максимум на длине волны $\lambda = 572$ нм.

При увеличении концентрации молекул Р6Ж наблюдается уменьшение оптической плотности в полосе поглощения мономеров. Наряду с этим на коротковолновом крыле спектра появляется новый максимум (кривая 2), связанный с образованием димеров красителя. Поглощение димеров приводит и к уширению спектра поглощения. Полуширина спектров поглощения мономеров равна $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{ногл}} = 42$ нм. С ростом концентрации красителя полоса поглощения уширяется до значения, равного $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{ногл}} = 54$ нм. Увеличение концентрации красителя приводит и к тушению флуоресценции Р6Ж (кривая

4). Полученные данные характерны для концентрированных жидких и твердых растворов родамина 6Ж и согласуются с результатами других работ [219].

Таким образом, наблюдаемые изменения спектров поглощения и флуоресценции при увеличении количества адсорбированных молекул в порах оксида алюминия свидетельствует о том, что в ПОА наблюдается молекулярная агрегация красителя.



1,3 - $0,3 \cdot 10^{14}$ мол/м²; 2,4 - $0,46 \cdot 10^{14}$ мол/м²

Рис. 48. Спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (3,4) Р6Ж в матрице ПОА при изменении концентрации красителя

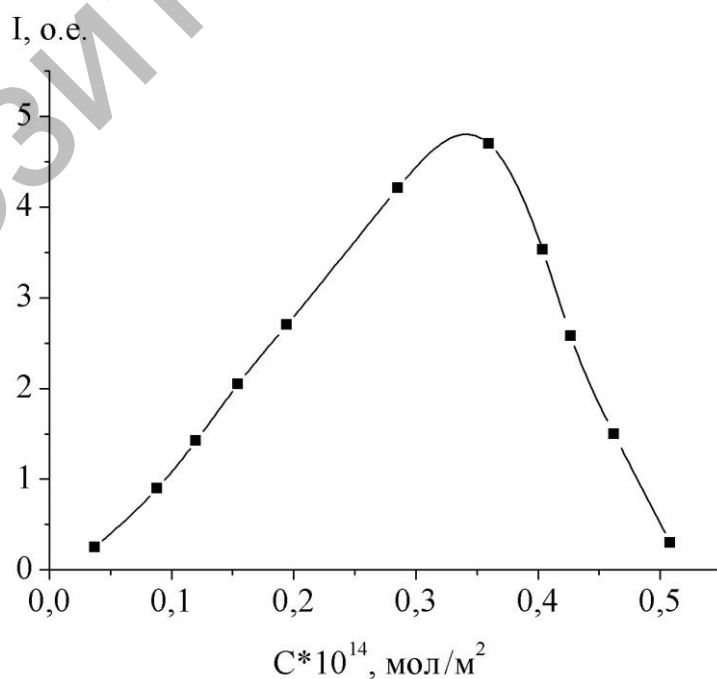


Рис. 49. Зависимость интенсивности ($\lambda_{рег} = 572$ нм) флуоресценции красителя от концентрации адсорбированных молекул

На рисунке 49 представлена зависимость интенсивности флуоресценции люминофора от количества молекул красителя, адсорбированных в порах оксида алюминия. Из рисунка видно, что интенсивность флуоресценции красителя ($\lambda=572$ нм) с ростом концентрации в порах увеличивается до некоторого критического значения, после достижения критической концентрации интенсивность флуоресценции падает. Оптимальное время сорбции красителя, соответствующее максимальной интенсивности флуоресценции, составило 5 часов. При этом количество сорбированных молекул в поры оксида алюминия составляло $0,3 \cdot 10^{14}$ мол/м². Уменьшение интенсивности флуоресценции выше критической концентрации связано с развитием процесса агрегации молекул красителя (рисунок 48, кривые 2, 4).

В порах оксида алюминия квантовый выход флуоресценции Р6Ж, определенный методом де Мелло для расчета абсолютного выхода смешанных систем [220], составил $\Phi_f = 0,52$. Полученное значение сравнимо с квантовым выходом свечения красителя в матрице метилметакрилата ($\Phi_f = 0,53$ [221]) и эпоксиполимера ($\Phi_f = 0,67$ [222]).

Кинетики затухания флуоресценции молекул Р6Ж в пористой пленке оксида алюминия (1) и пленки ПОА (2) приведены на рисунке 50. Кинетики затухания имеют экспоненциальный вид. Времена жизни возбужденных состояний, рассчитанные из экспоненциальной части кривых затухания, составили 1,7 нс и 3,3 нс для Р6Ж и ПОА соответственно. Возбуждение Р6Ж в ПОА осуществлялось на длине волны $\lambda_{ген}=488$ нм, а возбуждение собственного свечения ПОА - $\lambda_{ген}=375$ нм.

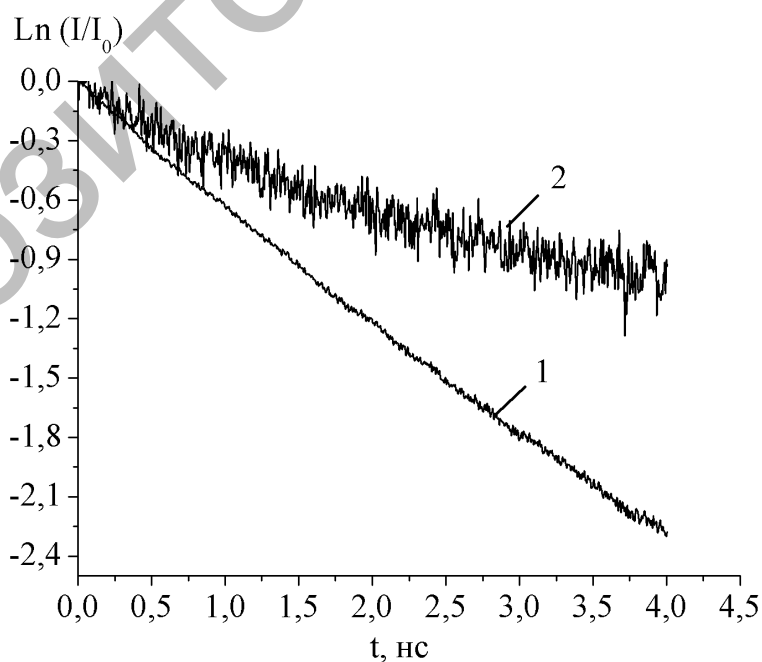
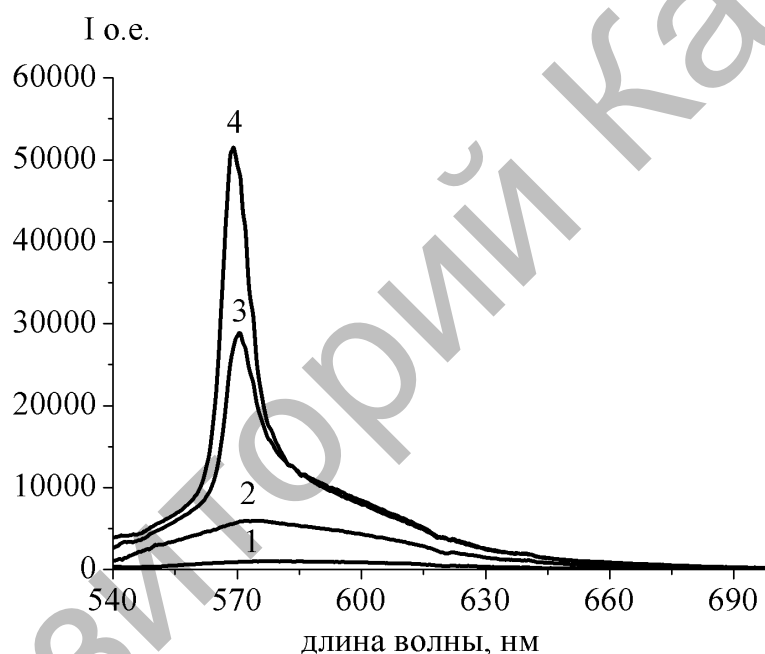


Рис. 50. Кинетики затухания флуоресценции Р6Ж в пленке ПОА(1); ПОА (2)

Вынужденное излучение молекул красителя в пленке анодного оксида алюминия получено в максимуме полосы флуоресценции (рисунок 51). Как видно из рисунка 51, при плотности мощности источника накачки до $0,2 \text{ МВт/см}^2$ наблюдается лишь спектр лазерно-индуцированной флуоресценции красителя (кривые 1, 2). При достижении мощности источника накачки порядка $0,4 \text{ МВт/см}^2$ на фоне спектра лазерно-индуцированной флуоресценции появляется узкая полоса вынужденного излучения с максимумом на длине волны 572 нм (кривая 3). Дальнейшее увеличение плотности мощности источника накачки приводит к увеличению интенсивности и сужению полосы вынужденного излучения. При достижении плотности мощности накачки значения $0,8 \text{ МВт/см}^2$ составляющая вынужденного излучения превалирует над составляющей спонтанного излучения (кривая 4), однако полностью исключить составляющую спонтанного излучения не удастся.



1 - $P = 0,04 \text{ МВт/см}^2$; 2 - $P = 0,2 \text{ МВт/см}^2$; 3 - $P = 0,4 \text{ МВт/см}^2$;
4 - $P = 0,8 \text{ МВт/см}^2$

Рис. 51. Спектры излучения молекул Р6Ж в анодном оксиде алюминия при разных плотностях мощности накачки (P). Концентрация красителя в пленке составляет $0,3 \cdot 10^{14} \text{ мол/м}^2$

Появление вынужденного излучения при использовании низкодобротного резонатора двух стеклянных пластинок связано с тем, что помимо френелевского отражения от двух стеклянных пластинок в изучаемой системе микрорезонаторами служат стенки цилиндрических пор матрицы (рисунок 52). Благодаря эффекту полного внутреннего отражения электромагнитной волны от стенок микрорезонатора в порах концентрируется высокая плотность энергии электромагнитного поля, которая способствует значительному усилению интенсивности излучения молекул красителя в порах.

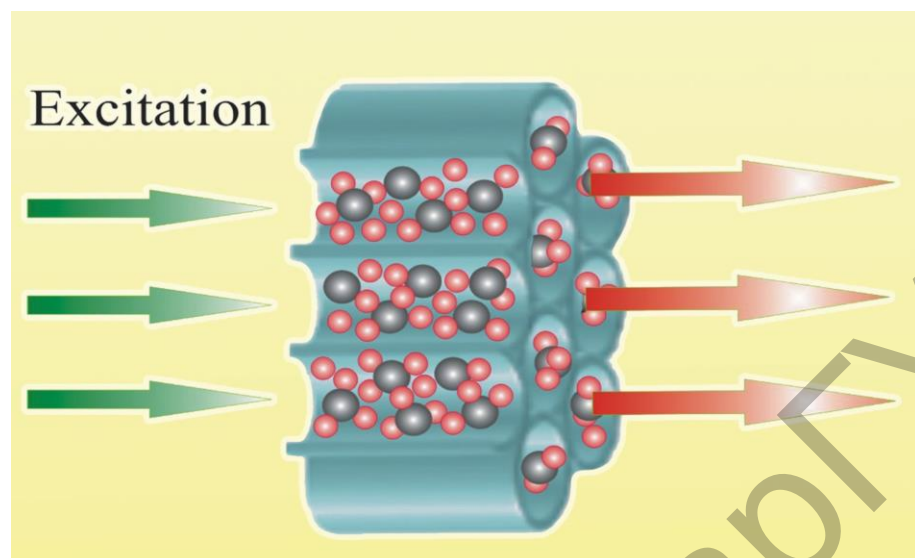


Рис. 52. Генерация вынужденного излучения красителя в ПОА

Из спектров вынужденного излучения были получены зависимости полуширины полосы излучения ($\Delta\lambda_{1/2}$) и интенсивности свечения пленки от плотности мощности накачки (рисунок 53). При изменении плотности мощности накачки от 0,1 до 0,8 МВт/см² интенсивность излучения в максимуме спектра увеличивается почти в 50 раз, а $\Delta\lambda_{1/2}$ уменьшается в 7,4 раза. Сужение полосы излучения с ростом интенсивности возбуждения свидетельствует о преобладании вынужденного излучения над спонтанным.

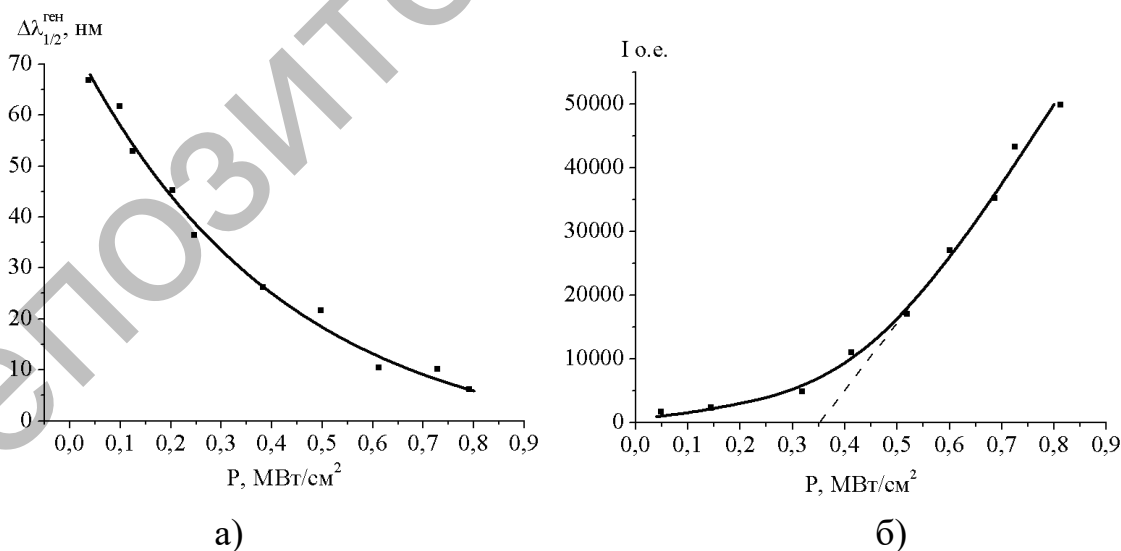


Рис. 53. Зависимость полуширины линии генерации (а) и интенсивности свечения (б) РБЖ в пористой матрице анодного оксида алюминия от плотности мощности накачки

Таким образом, в работе были исследованы спектральные и люминесцентные свойства пленок анодного оксида алюминия с

высокоупорядоченной пористой структурой, допированных молекулами красителя Р6Ж. Квантовый выход флуоресценции красителя в матрице оксида алюминия равен 0,52. Установлено, что при плотности мощности источника накачки 0,1 МВт/см² наблюдается лишь спектр лазерно-индуцированной флуоресценции красителя. При достижении мощности источника накачки 0,4 МВт/см² на фоне спектра лазерно-индуцированной флуоресценции появляется узкая полоса вынужденного излучения красителя с максимумом на длине волны 572 нм. При изменении плотности мощности накачки от 0,1 до 0,8 МВт/см² интенсивность излучения в максимуме спектра увеличивается почти в 50 раз, а $\Delta\lambda_{1/2}$ уменьшается в 7,4 раза. Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность использования пористых пленок анодного оксида алюминия, допированных лазерными красителями, для создания активных элементов квантовой электроники [223].

4.4 Плазмон усиленное вынужденное излучение красителя родамин 6Ж в нанопорах анодного оксида алюминия

Спектры поглощения и флуоресценции молекул Р6Ж, внедренных в каналы пористой матрицы, показали, что полоса поглощения красителя в матрице имеет максимум на длине волны $\lambda=526$ нм, а полоса флуоресценции имеет основной максимум на длине волны $\lambda=566$ нм. В спектре флуоресценции красителя имеется и коротковолновый максимум на $\lambda=546$ нм, который согласно работе [167, с. 2170] связан с взаимодействием красителя с матрицей Al_2O_3 . Спектр поглощения НЧ серебра в матрице ПОА (рисунок 54, кривая 1) представляет собой широкую полосу с максимумом на 412 нм и хорошо перекрывается со спектрами поглощения и флуоресценции Р6Ж (рисунок 54, кривые 2, 3), что свидетельствует о выполнении условий плазмонного резонанса.

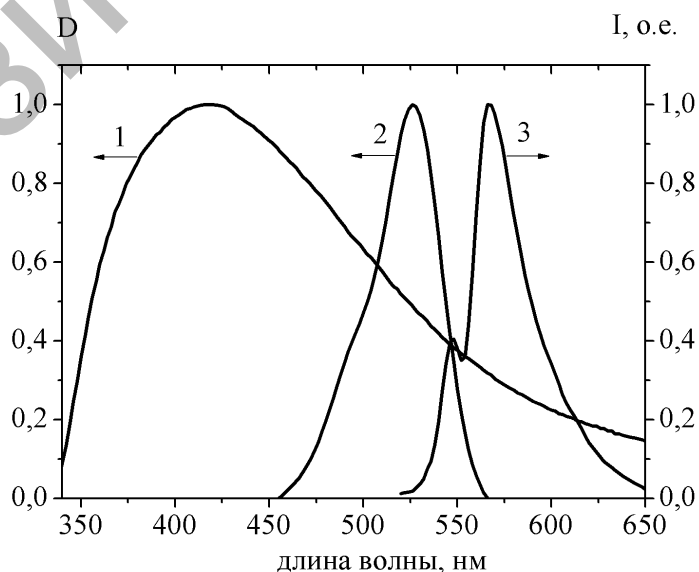


Рис. 54. Относительное расположение спектров поглощения НЧ Ag (1), Р6Ж (2) и флуоресценции красителя (3) в ПОА

Синтез наночастиц серебра в пористом оксиде алюминия осуществлялся методом контролируемой одноструйной кристаллизации. Метод основан на восстановлении аммиачного комплекса серебра муравьиной кислотой.

Результаты исследования поверхности ПОА методом СЭМ приведены на рисунке 55. Хорошо видно, что в результате проведенного синтеза на стенках пор формируется НЧ серебра.

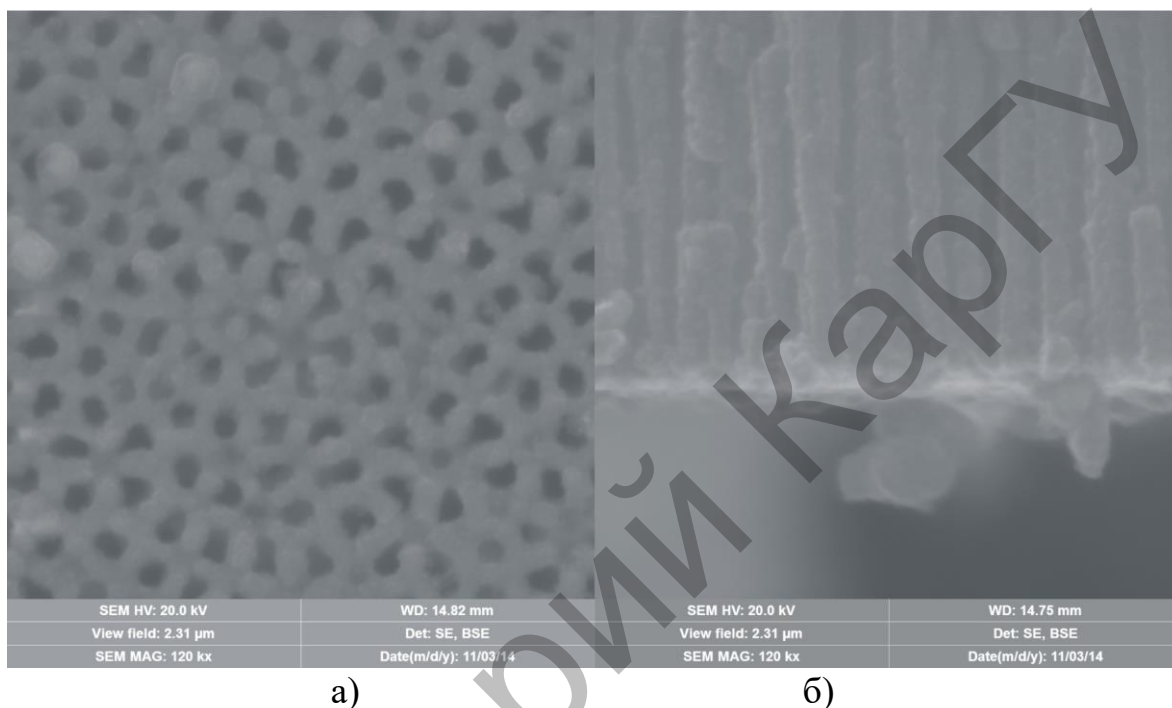
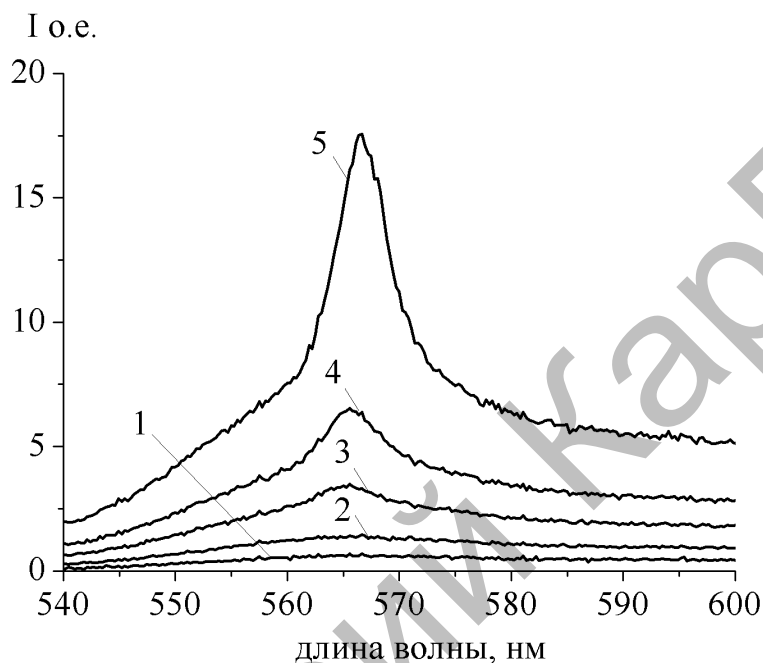


Рис. 55. СЭМ изображение поверхности ПОА (а) и поперечный скл пленки (б) после химического восстановления НЧ

Спектральные характеристики были изучены при возбуждении образцов второй гармоникой Nd:YAG лазера (1) (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс) в продольном варианте. Резонатор был образован двумя стеклянными пластинами, между которыми помещалась пленка. Излучение накачки с помощью цилиндрических линз фокусировалось на поверхность пленки в полосу площадью $0,07$ см². Плотность мощности накачки варьировалась с помощью нейтральных светофильтров и составляла $0,01-1$ МВт/см². Вынужденное излучение пленки с помощью собирающей линзы фокусировалось на вход оптоволоконка спектрометра AvaSpec-2048.

Генерация вынужденного излучения молекул красителя в пленке анодного оксида алюминия представлена на рисунке 56. При плотности мощности источника накачки до $P=0,2$ МВт/см² наблюдается лишь спектр лазерно-индуцированной флуоресценции красителя (кривые 1, 2). При достижении мощности источника накачки порядка $P=0,3$ МВт/см² на фоне спектра лазерно-индуцированной флуоресценции появляется узкая полоса лазерной генерации с максимумом на длине волны 566 нм (кривая 3). Дальнейшее увеличение плотности мощности источника накачки приводит к увеличению

интенсивности и сужению полосы вынужденного излучения. При достижении плотности мощности накачки $P=0,8$ МВт/см² составляющая вынужденного излучения превалирует над составляющей спонтанного излучения (кривая 5). Однако полностью исключить составляющую спонтанного излучения не удается.



1 - 0,1 МВт/см²; 2- 0,2 МВт/см²; 3 - 0,3 МВт/см²; 4 - 0,4 МВт/см²;
5 - 0,8 МВт/см²

Рис. 56. Спектры генерации молекул Р6Ж в анодном оксиде алюминия при разных плотностях мощности накачки (P)

Из спектров вынужденного излучения были получены зависимости полуширины полосы генерации ($\Delta\lambda_{1/2}$) и интенсивности свечения пленки от плотности мощности накачки. При изменении плотности мощности накачки от 0,1 до 0,8 МВт/см² интенсивность излучения в максимуме спектра увеличивается почти в 20 раз, а $\Delta\lambda_{1/2}$ уменьшается в 4 раза. Сужение полосы излучения с ростом интенсивности возбуждения свидетельствует о преобладании вынужденного излучения над спонтанным, т.е. о переходе системы в режим генерации. Значение порога генерации определяли по зависимости интенсивности излучения от плотности мощности накачки [224]. Порог генерации вынужденного излучения составляет приблизительно 0,38 МВт/см² (рисунок 57).

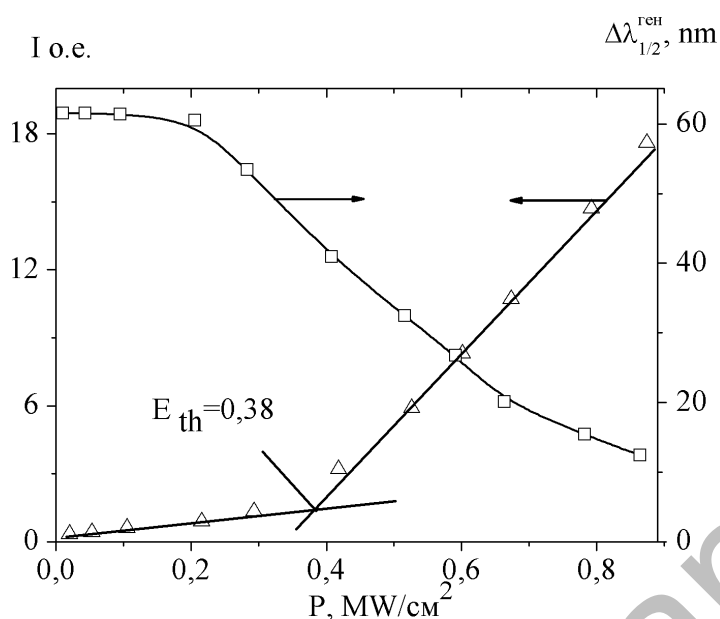


Рис. 57. Зависимость полуширины линии генерации и интенсивности свечения Р6Ж в матрице ПОА от плотности мощности накачки

В матрице ПОА с НЧ серебра наблюдается увеличение интенсивности спонтанной флуоресценции Р6Ж. При концентрации НЧ Ag $3 \cdot 10^{14}$ мол/м² интенсивность свечения увеличивается примерно в 2 раза. Полуширина спектра флуоресценции красителя остается постоянной.

Влияние НЧ серебра на спектры генерации вынужденного излучения Р6Ж в ПОА показано на рисунке 58. В пленке ПОА без НЧ Ag при мощности накачки $P=0,2$ МВт/см² наблюдается только спонтанная флуоресценция (кривая 1). При этой энергии накачки в образцах с НЧ серебра на фоне спонтанной флуоресценции видно появление вынужденного излучения красителя, интенсивность которого растет с увеличением концентрации НЧ серебра (кривые 2, 3).

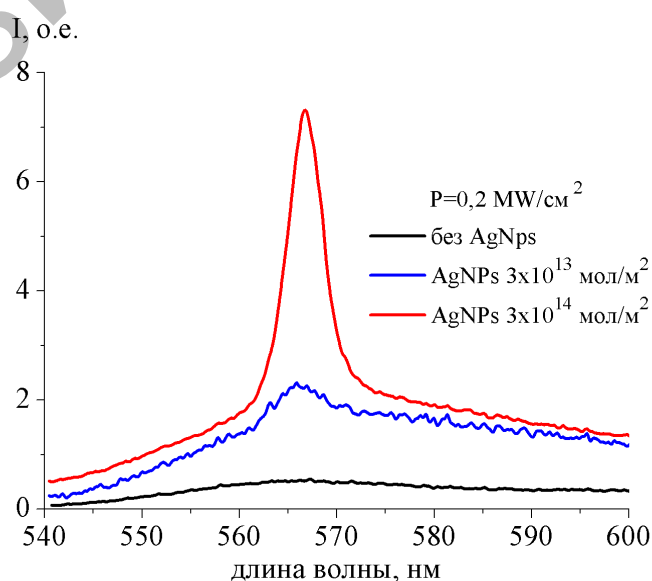


Рис. 58. Влияние НЧ серебра на излучение молекул Р6Ж ($C_{day} = 0,3 \cdot 10^{14}$ мол/м²) в ПОА

Влияние плотности мощности накачки на интенсивность и полуширину спектра излучения Р6Ж в ПОА с НЧ Ag показано на рисунке 59. Для образца с $C_{Ag}=3 \cdot 10^{14}$ мол/м² интенсивность излучения в максимуме спектра при изменении плотности мощности накачки от 0,1 до 0,8 МВт/см² увеличивается почти в 20 раз. Полуширина спектра излучения изменяется 41,8 нм до 3,5 нм. Сравнение экспериментальных данных для образцов с НЧ серебра и без них показывает корреляцию между изменениями интенсивности излучения и полушириной спектра излучения. Из полученных данных следует уменьшение порога генерации в присутствии в пленках оксида алюминия НЧ серебра. Для пленки с $C_{Ag}=3 \cdot 10^{14}$ мол/м² порог генерации составляет 0,17 МВт/см² [225].

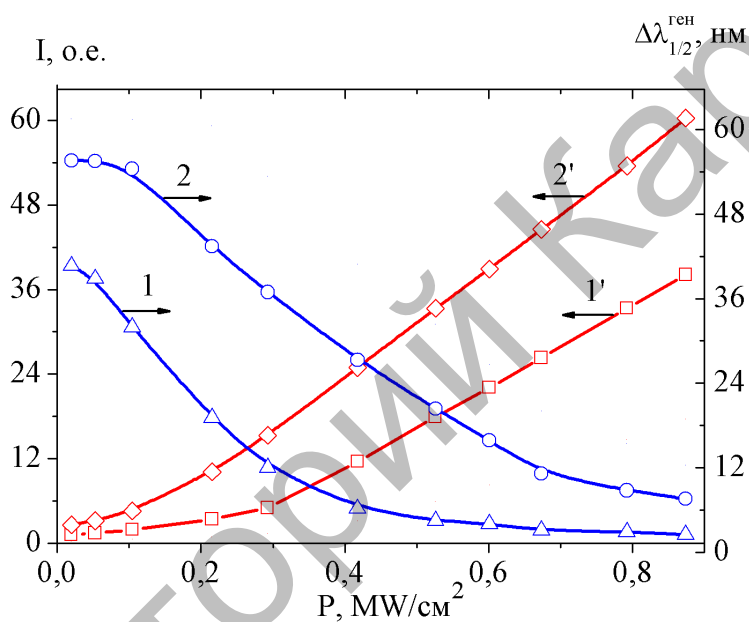


Рис. 59. Зависимость полуширины линии генерации и интенсивности свечения Р6Ж в матрице ПОА с НЧ серебра от плотности мощности накачки

В результате проведенных исследований отработана методика внедрения НЧ серебра в поры оксида алюминия. Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что НЧ металла закрепляются на внутренних стенках нанопор. Изучение свойств вынужденного излучения пленок анодного оксида алюминия, допированных молекулами красителя Р6Ж, показало, что присутствие НЧ серебра в ПОА приводит к понижению порога генерации вынужденного излучения красителя.

5 УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ В СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЙКАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Одним из важных направлений практического применения ЛПР может стать использование его для увеличения КПД преобразования световой энергии в электрическую в солнечных ячейках. В последнее время вызывают интерес солнечные ячейки, использующие органические материалы. К таким солнечным ячейкам относят органические солнечные ячейки на основе объемного гетероперехода и сенсibilизированных красителем солнечных ячеек. Эти виды солнечных ячеек принято относить к III поколению фотоэлектрических преобразователей [226]. В данном направлении свою исследовательскую работу ведет большое количество научно-исследовательских групп, включая такие компании-гиганты как Siemens, Sharp, а также специализированные корпорации: Konarka Technologies и Textronics.

Сенсibilизированные красителем солнечные ячейки можно отнести к классу фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии, так как в их работе используется электролит [227, 228]. Исторически работы над фотоэлектрохимическими преобразователями солнечной энергии ведутся с начала 70-х годов 20-го столетия [229].

Сенсibilизированная красителем солнечная ячейка Гретцеля и O'Regan была основана на спеченных НЧ диоксида титана. Одной из причин использования НЧ TiO_2 было то, что они обладают большой площадью поверхности (коэффициент шероховатости ~ 1000 [230]). Большая площадь поверхности необходима для увеличения числа адсорбированных молекул красителей с целью получения эффективного светового поглощения. В отсутствие красителя TiO_2 может поглощать световое излучение только в УФ области, при сенсibilизации красителем дополнительно поглощается видимый. Сенсibilизированные красителем ячейки содержат следующие компоненты: два электрода - рабочий электрод (анод) готовится синтезом наноструктуры оксида металла на прозрачном проводящем оксидном стекле; противоположный электрод (катод) - обычно проводящее стекло, покрытое платиной; краситель-сенсibilизатор, который адсорбируется на поверхность наноструктуры оксида металла в виде монослоя; окислительно-восстановительный электролит, который заполняет область между электродами [231].

Механизм работы сенсibilизированной красителем ячейки коренным образом отличается от традиционных солнечных ячеек. Под действием падающего солнечного света электроны в красителе переходят с их основного состояния в возбужденное. Затем электроны инжектируются в зону проводимости полупроводника и двигаются через полупроводник к собирающему электроду. После этого электроны двигаются с анода через цепь, выполняя полезную работу (т.е. генерируя ток), к противоположному электроду. В это время краситель находится в окисленном состоянии и

восстанавливается через восстановительный электролит. Далее окисленные компоненты электролита восстанавливаются в свое исходное состояние через электроны, которые прошли через нагрузку и накапливаются на противоположном электроде. На этом полный один цикл движения электронов завершается, и далее циклический поток электронов продолжается под действием падающего света [232]. Наблюдаемое напряжение ячейки под действием излучения соответствует разнице между квазиуровнем Ферми полупроводника (под действием излучения) и электрохимическим потенциалом электролита [233]. Основной принцип работы DSSC показан на рисунке 60.

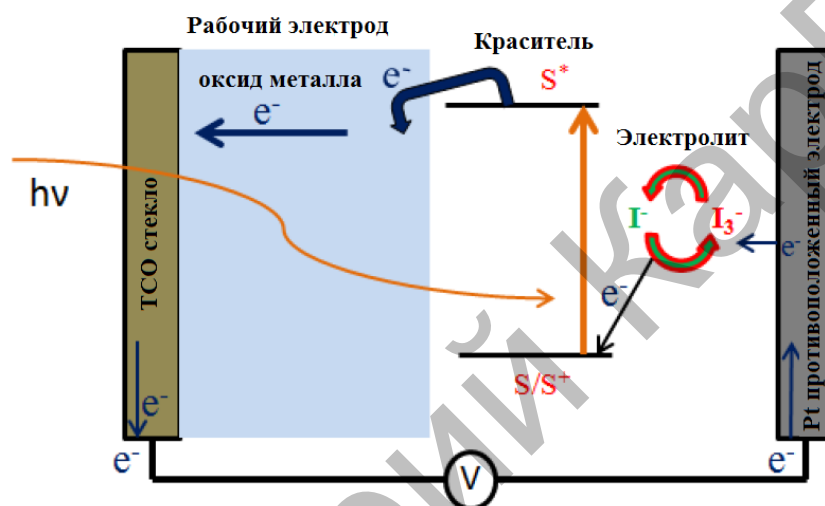


Рис. 60. Схематическая иллюстрация принципа работы сенсibilизированной красителем солнечной ячейки

Теоретически, в улучшенном варианте ячейка Гретцеля легко сможет стать основным источником энергии для солнечных районов планеты. Все ее компоненты, такие как титановые белила и электропроводящее стекло, стоят весьма недорого и могут быть произведены без использования сложного оборудования. А конструкция самой батареи позволяет монтировать ее практически на любой поверхности и легко модернизировать при необходимости.

Одним из перспективных направлений увеличения эффективности работы солнечных элементов является использование ЛПР. Использование НЧ металлов в ячейках Гретцеля может увеличить их КПД преобразования световой энергии.

В настоящее время в мире идут активные исследования в данной области, в частности следует отметить проект «Плазмонная фотовольтаика», выполняемый совместно с Калифорнийским технологическим университетом, Стэнфордским университетом и университетом Утрехта в рамках программы «Global Climate & Energy Project». Аналогичные исследования ведутся в Австралии, Голландии, России и других странах.

Обзор научных публикаций в области использования плазмонного эффекта в фотовольтаике показывает, что работы ведутся для увеличения

эффективности работы как неорганических [234-236], так и органических солнечных ячеек [237, 238]. В основном предлагается использовать НЧ серебра и золота, обладающие максимальным плазмонным эффектом в видимой области спектра [234, с. 093105; 235, с. 063106]. Однако существуют работы, предлагающие использовать и другие НЧ металлов, например НЧ алюминия [239].

Несмотря на то, что опубликовано большое количество работ по использованию плазмонных НЧ для улучшения их эффективности, единого механизма увеличения КПД солнечных ячеек не существует. Можно выделить три основные возможности влияния НЧ на процессы генерации:

1) посредством электронной эмиссии с плазмонной НЧ под действием внешнего электромагнитного воздействия [240];

2) увеличение поглощения света из-за увеличения времени электрон-фотонного взаимодействия. Так для пленки толщиной 100 нм время электрон-фотонного взаимодействия составляет 1 фс, для поверхностного плазмона электрон-фотонное взаимодействие составляет 5-10 фс [241];

3) нельзя исключать и роль рассеяния, возникающего на плазмонной НЧ. Как показывают численные расчеты и экспериментальные измерения, максимальное рассеяние наблюдается для фотонов с энергией, соответствующей энергии плазмонного резонанса [20, с. 256]. Увеличение степени рассеяния может приводить к задержке электромагнитного излучения в пленке и, соответственно, росту поглощения света.

Нельзя забывать и о том, что частота плазмонного резонанса значительно зависит от размеров и формы плазмонных НЧ [20, с. 261].

Прямое использование НЧ серебра в пористых пленках диоксида титана имеет ряд недостатков, главными из которых являются:

1) НЧ серебра в силу своей реакционной способности окисляются йод-содержащим электролитом;

2) НЧ плазмонных металлов (Ag, Au, Cu) являются ловушками свободных носителей заряда, возникающих на границе раздела полупроводник-краситель.

В связи с вышеизложенным важным является определение физических механизмов усиления КПД солнечных ячеек, содержащих плазмонные НЧ.

5.1 Исследование влияния наночастиц Ag на эффективность поглощения света органическими красителями в этанольном растворе и на поверхности пористой пленки TiO₂

Перед исследованием влияния НЧ серебра на эффективность солнечных ячеек были проведены исследования влияния НЧ серебра на поглощательную способность красителя в растворах и на поверхности пористых пленок диоксида титана.

В качестве сенсбилизаторов использовались два вида красителей: рутениевый краситель N719 (рисунок 61 а) и Z907 (рисунок 61 б). Согласно [6, с. 113002; 15, с. 203], причиной усиления флуоресценции молекул вблизи НЧ металлов является увеличение скорости возбуждения флуоресценции из-за локализованного плазмонного резонанса. В то же время, при расположении

молекул вблизи металлической поверхности или в контакте с ней происходит безызлучательный перенос энергии от молекул к НЧ, что приводит к уменьшению вероятности излучательного распада возбужденных молекул.

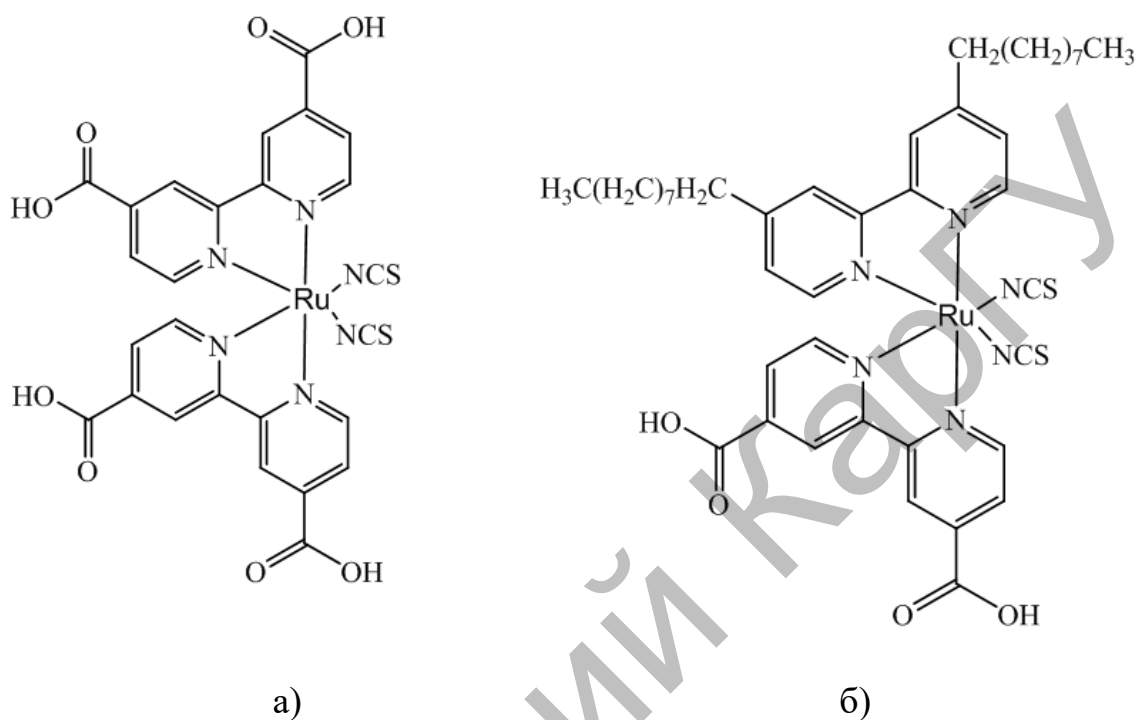
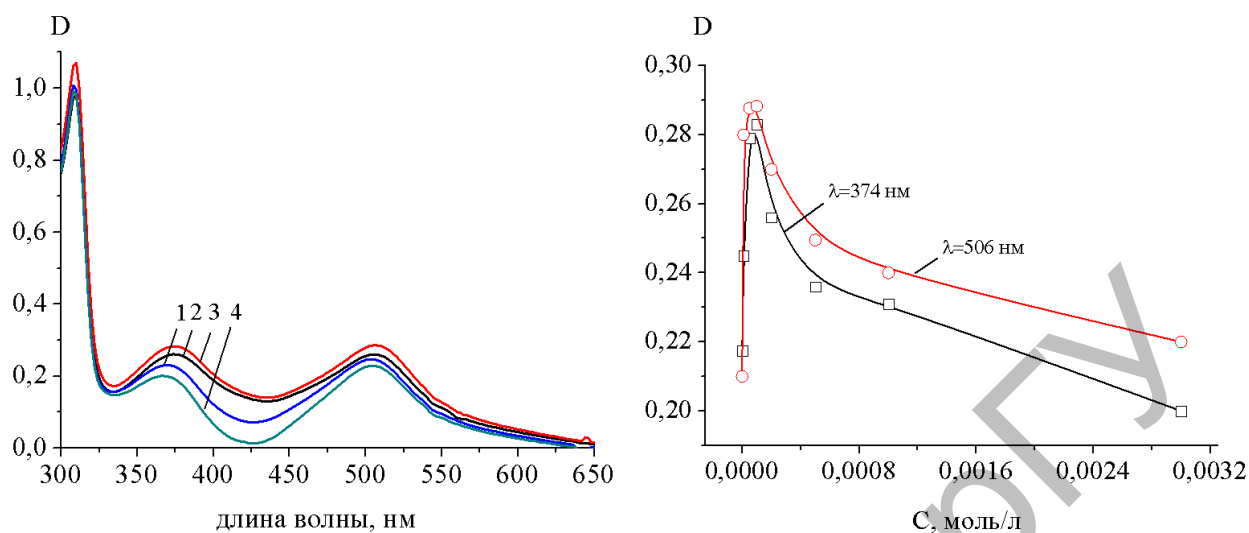


Рис. 61. Структурная формула рутениевых красителей N719 (а) и Z907 (б)

На рисунке 62 показаны спектры поглощения молекул Z907 в присутствии НЧ серебра при разных концентрациях в растворе. В чистом спиртовом растворе спектр поглощения при концентрации Z907 $C=10^{-5}$ моль/л имеет три полосы поглощения с максимумами на длинах волн $\lambda_1^{макс}=308$ нм, $\lambda_2^{макс}=374$ нм и $\lambda_3^{макс}=506$ нм, с полуширинами равными $\Delta\lambda_{1/2}^{полг}=20$ нм, $\Delta\lambda_{1/2}^{полг}=96$ нм, $\Delta\lambda_{1/2}^{полг}=101$ нм, соответственно. При добавлении в раствор красителя НЧ серебра наблюдается увеличение поглощательной способности раствора красителя. При добавлении в окрашенный раствор $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л НЧ серебра величина оптической плотности в спектре поглощения увеличивается в 1,1 раз, 1,2 раза и 1,4 раза на $\lambda_1^{макс}=308$ нм, $\lambda_2^{макс}=374$ нм, $\lambda_3^{макс}=506$ нм соответственно. При этом положение максимума полосы поглощения и ее полуширина не меняются. Увеличение оптической плотности Р6Ж в присутствии НЧ Ag наблюдалось и в работе [241].



1 - 0; 2- $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 3 - 10^{-4} моль/л; 4 - $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Рис. 62. Влияние НЧ серебра на спектры поглощения Z907

Как видно из рисунка 62, интенсивность поглощения красителя Z907 в растворах с НЧ серебра увеличивается за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса. При высоких концентрациях НЧ доминирующим является безызлучательный канал распада электронных возбуждений. Аналогичные результаты были получены для растворов фотовольтаического красителя N719. Однако, влияние НЧ, находящихся на поверхности полупроводниковых пленок TiO_2 , может кардинально отличаться от плазмонных эффектов, наблюдаемых в растворах. Поэтому важным является исследование влияния ЛПР на поглощательную способность молекул красителей на поверхности TiO_2 .

Для сорбции красителя были получены пористые пленки на основе структур TiO_2 . Полученные пленки с заданной толщиной допировались красителем. Допирование красителями происходит при помощи физической сорбции молекул красителя из раствора на поверхность пористых пленок. Адсорбция фотоактивных молекул красителей поверхностью ячеек проводилась из растворов этанола с известной концентрацией красителя. Ячейка выдерживалась в растворе люминофора в течение 20 часов. После этого ячейка извлекалась из раствора и высушивалась в сушильном шкафу ($T=80^\circ\text{C}$) в течение 3-х часов.

На рисунке 63 показаны спектры поглощения молекул Z907 в пленке TiO_2 в присутствии НЧ серебра при разных концентрациях. В пленке, сорбированной красителем Z907, имеются две полосы поглощения с максимумами на длинах волн $\lambda_1^{\text{макс}}=338$ нм и $\lambda_2^{\text{макс}}=540$ нм.

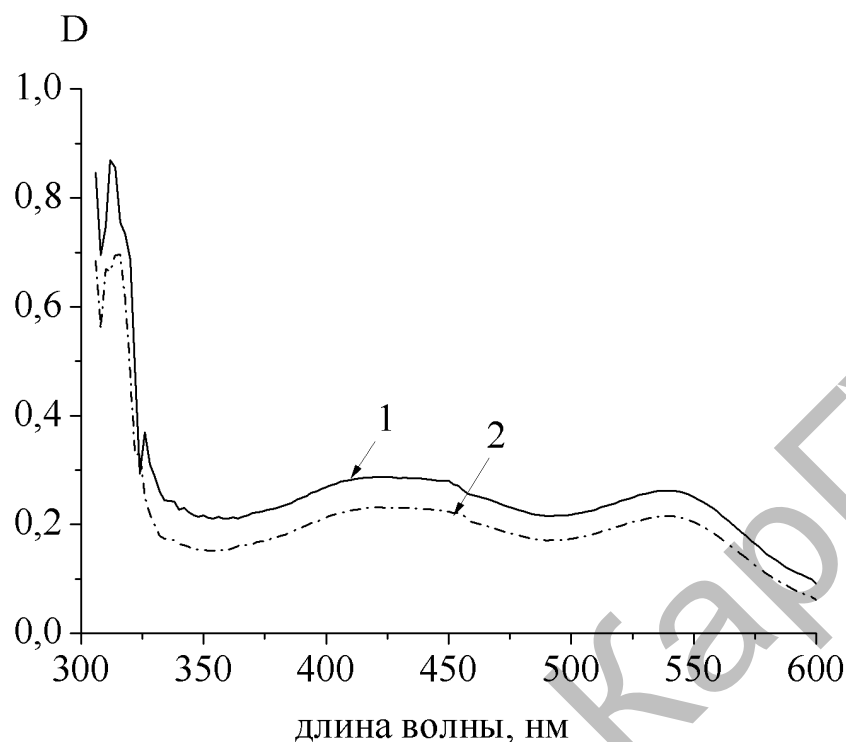
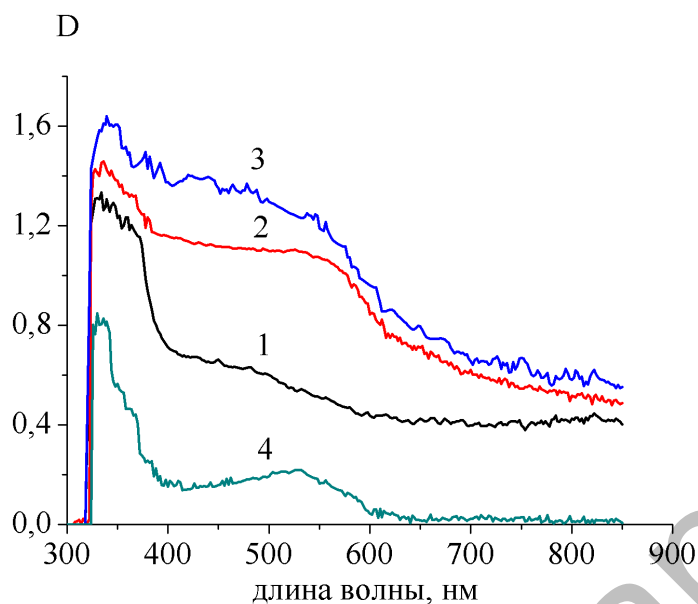


Рис. 63. Спектры поглощения Z907 в этаноле до (1) и после (2) сорбции поверхностью пористой пленки TiO_2

Легирование пористой пленки TiO_2 НЧ серебра производилось следующим образом. Раствор НЧ серебра добавлялся в пасту на основе TiO_2 . После этого производилось тщательное перемешивание, нанесение состава на поверхность проводящего покрытия ИТО и термическое спекание пленки.

Как показали измерения пленок с НЧ Ag и без них, наблюдается рост оптической плотности красителя в пленке, содержащей НЧ (рисунок 64). При достижении концентрации НЧ в пленке значения 10^{-3} моль/л величина оптической плотности красителя достигает максимального значения. Значения оптических плотностей Z907 в пленке при концентрации НЧ серебра, равной 10^{-3} моль/л при $\lambda_1^{\text{макс}}=338$ нм и $\lambda_2^{\text{макс}}=540$ нм, увеличились в 1,2 раза.

При этом положение максимума полосы поглощения и ее полуширина не меняются. Дальнейшее увеличение концентрации НЧ серебра в пленке приводит к уменьшению оптической плотности спектра поглощения красителя.



1 - 0; 2- 10^{-4} моль/л; 3 - 10^{-3} моль/л; 4 - 10^{-2} моль/л

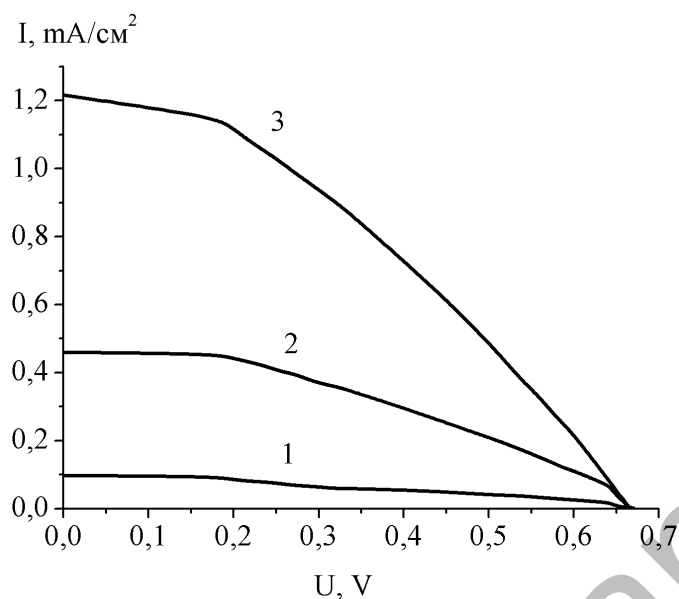
Рис. 64. Спектры поглощения Z907 в пленке TiO_2 в присутствии НЧ серебра при разных концентрациях

5.2 Влияние наночастиц серебра на генерацию фотовозбужденных электронов в пористых пленках оксида титана

Для исследования влияния НЧ серебра на электрофизические характеристики сенсibilизированных красителем солнечных ячеек производилось изготовление солнечных ячеек, содержащих НЧ. Изготовление этих ячеек проводилось по стандартной методике, предложенной в работе Гретцеля [242]. Принципиальным отличием собранных ячеек является присутствие в различной концентрации НЧ серебра.

Первоначально проводилось измерение вольт - амперных характеристик ячеек при освещении ячейки со стороны проводящего слоя излучением ксеноновой лампы мощностью 100 мВт/см^2 . Измерения проводились в фотовольтаическом режиме при комнатной температуре.

На рисунке 65 представлены ВАХ ячеек Гретцеля с внедренными НЧ серебра. Сравнивая кривые на рисунке 65, можно видеть, что добавление в конструкцию ячейки НЧ серебра изменяет параметры ВАХ. Как видно из рисунка 65, значительно увеличивается ток короткого замыкания $I_{кз}$, примерно в 12 раз. При этом напряжение холостого хода практически не изменяется. Основные результаты измерений приведены в таблице 14.



1 - 0 моль/л; 10^{-4} моль/л; 10^{-3} моль/л

Рис. 65. ВАХ ячеек Гретцеля с внедренными НЧ серебра

Таблица 14 - Параметры ВАХ ячеек Гретцеля с НЧ серебра

Образец	U_{xx} , В	$I_{кз}$, мА/см ²	$U_{макс.}$, мВ	$I_{макс.}$, мА/см ²	FF
TiO ₂	0,67	0,1	0,2	0,08	0,2
TiO ₂ + Ag (10^{-4})моль/л	0,67	0,47	0,2	0,4	0,2
TiO ₂ + Ag (10^{-3})моль/л	0,67	1,21	0,2	1,1	0,2

Для изучения особенностей транспорта зарядов в пленках с НЧ серебра были проведены эксперименты по наблюдению отклика образцов на освещение импульсным источником света. Важность исследования особенностей транспорта зарядов в пленках заключается в определении характеристик переноса заряда в условиях, близких к тем, в которых обычно на практике используются фотоэлектрические ячейки.

Дрейфовая подвижность носителей заряда определялась из исследования переходных фототоков неравновесных носителей заряда по времяпролетной методике [243]. Методика позволяет отдельно определять дрейфовую подвижность электронов μ_n и дырок в μ_p исследуемых образцов, у которых время пролета носителей заряда меньше. При величине времени пролета (t_{np}) носителей заряда меньшего, чем время диэлектрической релаксации ($\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma$), можно определять электронную и дырочную подвижности. Эксперименты по дрейфовой подвижности проводятся в режиме слабой инжекции, который отвечает условию $eN_0 \ll CV$, где N_0 - концентрация инжектированных носителей, C - емкость образца.

В этом случае ток во внешней цепи соответствует изменению заряда в образце во времени:

$$I = \frac{dQ}{dt} = eN_0\mu U / l^2 \quad (17)$$

Соответствующее падение напряжения на сопротивлении нагрузки равно [189, с.679]:

$$\Delta U = IR = eN_0R\mu U / l^2 \quad (18)$$

где μ - дрейфовая подвижность носителей заряда, U — напряжение на образце, l - толщина образца.

Реальная форма импульсов фототока, соответствующая дрейфу носителей заряда в исследуемом образце с большой концентрацией локализованных состояний, соответствует случаю дисперсионного дрейфа и представляет собой плавное уменьшение тока во времени, что не дает возможности непосредственного определения времени пролета. В этом случае для определения времени пролета t_{np} , бесструктурные кривые спада фототока перестраиваются в двойном логарифмическом масштабе $lgl \sim lgt$. Время пролета находится по моменту времени изменения характера временной зависимости спада фототока.

Определенное таким образом значение t_{np} соответствует моменту выхода из образца центра тяжести дрейфующего пакета носителей заряда.

Изменение зависимости спада переходного фототока от времени, аппроксимируемое степенными функциями вида:

$$I(t) \sim \left\{ \begin{array}{l} t^{-(1+af)}, t > t_{np}, \\ t^{-(1-ai), t < t_{np}} \end{array} \right. \sim (E/d)^{-1/af} \quad (19)$$

где a , $a_i = a_f = a$ - дисперсионные параметры, характеризующие степень дисперсности переноса носителей заряда и, соответственно, формы импульсов переходных фототоков.

При известных толщинах исследуемых образцов (d) и напряженности электрического поля (E) дрейфовая подвижность носителей заряда μ определяется следующим образом:

$$\mu_d = \frac{d}{t_{np} E}. \quad (20)$$

Отклонение формы импульсов переходных фототоков от идеальной может быть обусловлено как особенностями переноса носителей заряда, так и тем, что в образце перемещается недостаточно узкий пакет носителей.

Наличие в исследуемом материале глубоких ловушек, время освобождения из которых больше времени пролета, приводит к уменьшению концентрации носителей заряда во время их движения в образце. Изменение концентрации носителей заряда, как правило, описывается экспоненциальной функцией вида:

$$N = N_0 \exp(t/\tau) \quad (21)$$

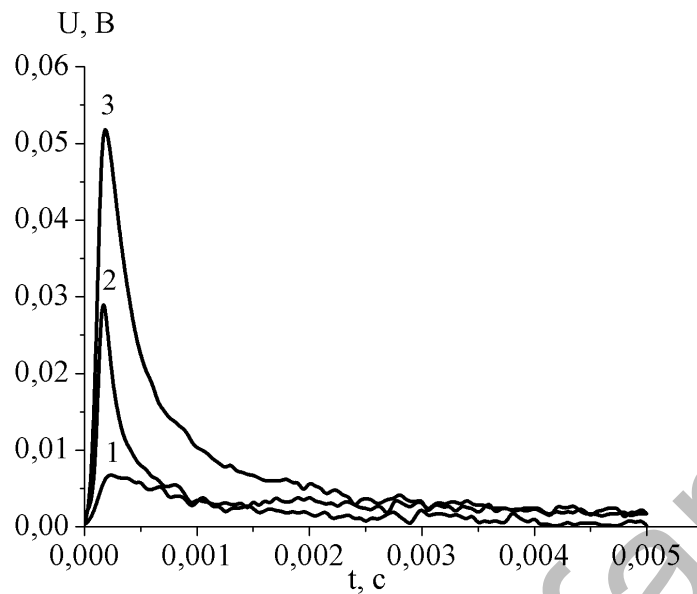
где τ - эффективное время жизни неравновесных носителей заряда, характеризующее время, в течение которого носители участвуют в переносе заряда до захвата на ловушке.

Для получения неискаженной формы импульсов переходных фототоков в этом случае необходимо выполнение условия $t_{np} < \tau$. Для этого следует проводить измерения в достаточно сильных электрических полях ($E \sim 10^5$ В/см). Другим наиболее важным фактором в этих экспериментах является формирование достаточно узкого пакета носителей заряда. Расширение (дисперсия) пакета носителей может быть обусловлено различными причинами, например, диффузией носителей, использованием слабо поглощаемого излучения ($\alpha^{-1} \geq d$) и большой длительностью импульса возбуждающего излучения ($t_{умн}$). Поэтому для корректного проведения измерений дрейфовой подвижности носителей заряда и определения характеристик переноса необходимо обеспечить выполнение следующих условий:

$$\alpha^{-1} \geq d, t_{умн} \ll t_{np} \quad (22)$$

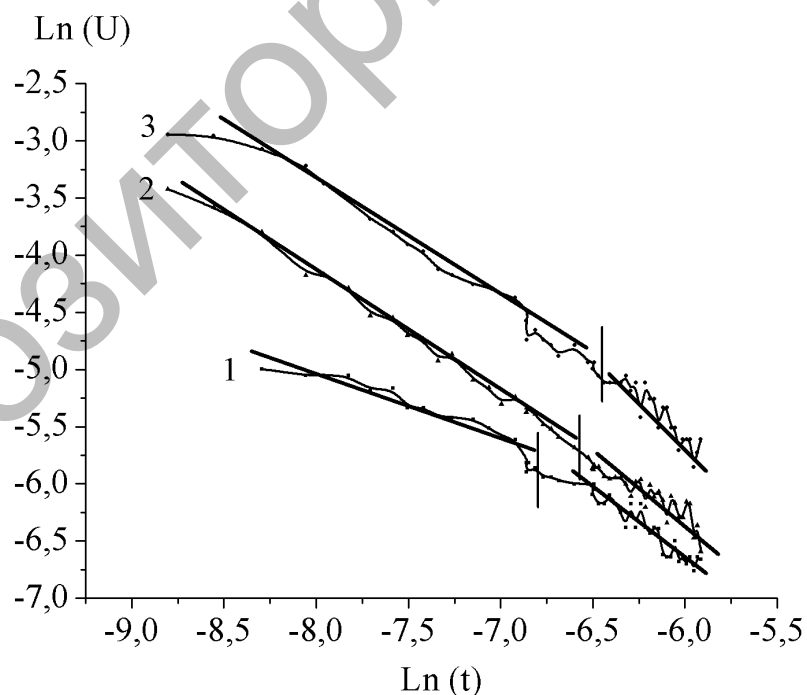
где α - коэффициент поглощения света.

В наших экспериментах производился учет всех необходимых параметров проведения эксперимента. Кинетика генерации и рекомбинации носителей зарядов в пленках TiO_2 с внедренными НЧ серебра показана на рисунке 66. Из кинетических данных видно, что добавление НЧ серебра приводит к росту интенсивности фототока в пленках, содержащих НЧ серебра. Для определения временных характеристик релаксационных процессов строился двойной логарифмический график временной зависимости напряжения фотогенерации (рисунок 67). Из графика было определено время пролета, которое соответствовало моменту выхода из образца центра тяжести дрейфующего пакета носителей заряда. Точка перегиба кривой - время выхода из образца центра тяжести дрейфующего пакета носителей заряда. Используя значения времен в точке перегиба, а также значение толщины пленки и приложенного напряжения были определены значения подвижностей носителей заряда. Времена релаксации и подвижности носителей зарядов, определенные из логарифмических графиков релаксационных процессов, приведены в таблице 15.



1 - 0 моль/л; 2 - 10^{-4} моль/л; 3 - 10^{-3} моль/л

Рис. 66. Релаксация фотопроводимости в пленках TiO_2 с внедренными НЧ серебра



1 - 0 моль/л; 10^{-4} моль/л; 10^{-3} моль/л

Рис. 67. Логарифмические кривые релаксации фотопроводимости в пленках TiO_2 с внедренными НЧ серебра

Таблица 15 - Временные характеристики транспорта носителей заряда в сенсibilизированных красителем солнечных ячейках с НЧ серебра

Образец	Время жизни носителей заряда, мс	Подвижность носителей заряда, м/В*с	Время нарастания, с
TiO ₂	1,60	1,40·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁵
TiO ₂ + Ag (10 ⁻⁴)моль/л	1,55	1,45·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁵
TiO ₂ + Ag (10 ⁻³)моль/л	1,50	1,50·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁵

Сравнение времен жизни неосновных носителей заряда в пленках, содержащих НЧ серебра, и без них показывает, что время жизни практически не изменяется. Подвижность носителей заряда также практически не изменяется при добавлении в пленки TiO₂ с НЧ серебра и увеличении концентрации НЧ серебра. Отсутствие уменьшения времени говорит о том, что НЧ не приводят к формированию большого количества ловушек неравновесных носителей заряда.

Как видно из данных таблицы 15, НЧ серебра не значительно изменяют напряжение холостого хода. При этом ток короткого замыкания растет. Для оценки тока короткого замыкания можно воспользоваться соотношением [244, 245]:

$$J_{кз} \sim en\mu \quad (23)$$

где, $J_{кз}$ - плотность тока короткого замыкания, e - заряд, n - концентрация фотогенерированных электронов, μ - подвижность неравновесных носителей заряда.

Так как подвижность носителей заряда изменяется незначительно, при этом ток короткого замыкания в пленках с НЧ серебра вырос более чем в 10 раз, можно сделать вывод, что происходит рост концентрации свободных носителей заряда в сенсibilизированных красителем солнечных ячейках. Оптические измерения влияния НЧ на эффективность поглощения красителя в пленках TiO₂ показало, что одним из наиболее вероятных механизмов роста КПД солнечных ячеек может являться рост эффективности поглощения света молекулами красителя в присутствии НЧ серебра.

6 УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ И ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПРИ ДОПИРОВАНИИ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

В последние годы отмечается возрастающий интерес к нанокомпозитным материалам на основе органических полупроводниковых полимеров и металлических наночастиц (НЧ). Интерес к данным материалам связан с возможностью получения эффективных фотовольтаических и сенсорных материалов при использовании явления поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [246,247].

Одним из модельных полупроводниковых сопряженных полимеров, используемых для изготовления органических солнечных ячеек (OSCs) с объемным гетеропереходом является, poly(3-hexylthiophene) (РЗНТ). Это связано с тем, что РЗНТ обладает дырочной проводимостью и высокой поглощательной способностью в видимой области спектра.

Исследованию оптических свойств РЗНТ посвящено большое количество работ [248]. Несмотря на это, оптические свойства РЗНТ до конца не изучены. Это связано с тем, что структурная организация полимера усложнена наличием множества фазовых состояний, отличающихся различной степенью упорядоченности полимерной цепи [249]. Структурная организация значительно влияет на спектрально-люминесцентные, энергетические и электротранспортные свойства полимера.

Наибольший интерес представляет изучение оптических свойств полимера РЗНТ вблизи поверхности плазмонных металлических НЧ [250]. Включение плазмонных НЧ в фотоактивные среды может привести к существенным изменениям свойств последних в силу того, что поляризация НЧ в поле электромагнитной волны изменяет характеристики этого поля в среде [251]. Степень проявления этих резонансов может эффективно регулироваться изменением морфологических параметров металлических НЧ. В частности, в работах [252] было продемонстрировано усиление поглощения полимера РЗНТ при добавлении в пленку НЧ золота, что приводило к увеличению КПД полимерных солнечных ячеек. Исследование влияния наностержней Ag на спектры поглощения и флуоресценции РЗНТ было проведено в работе [253]. Авторы данной работы делают вывод о том, что наностержни Ag приводят к усилению поглощения полимера РЗНТ в 2 раза, но не влияют на интенсивность флуоресценции. В отличие от предыдущих работ [254] в работе [256] использовались островковые пленки серебра (ОПС). Это позволило наблюдать усиление не только поглощения, но и флуоресценции пленок сопряженных полимеров poly[9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl] (PFO) и poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (МЭН-PPV). Отличительной особенностью работы [257] является то, что отсутствует прямой контакт полимера РЗНТ с плазмонными наночастицами. РЗНТ и плазмонные наночастицы разделялись при помощи тонкой полимерной пленки PEDOT:PSS.

Для таких структур наблюдалось увеличение оптической плотности пленок не более, чем в 2 раза. В случае прямого контакта полимера РЗНТ с плазмонными кубическими наночастицами серебра наблюдается усиление коэффициента поглощения в 4 раза [258].

С учетом вышеизложенного, можно предположить, что максимального роста поглощения полимера РЗНТ можно добиться при использовании островковых пленок НЧ металлов при непосредственном контакте с полимером. Использование ОПС в значительной степени обусловлено тем, что, подбором параметров напыления и термической обработки, можно легко и с высокой точностью управлять частотой ППР [259]. Таким образом, интерес к композитам на основе полупроводниковых сопряженных полимеров и плазмонных НЧ обусловлен как необходимостью уточнения фундаментальных аспектов взаимодействия излучения с веществом, так и прикладными задачами, связанными с использованием данных композитных материалов в фотовольтаике, сенсорике и органической электронике.

6.1 Влияния наночастиц серебра на эффективность поглощения и флуоресценции полупроводникового полимера poly(3-hexylthiophene)

Получение НЧ серебра проводили методом лазерной абляции металлической пластинки в растворе этанола. Абляция серебряной мишени осуществлялась второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс). Время абляции мишени составляло 5 минут. Результаты измерения размеров НЧ серебра полученные методом лазерной абляции представлены на рисунке 68. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что средний размер частиц серебра составил 122,4 нм. Представленные данные показывают, что разброс полученных значений по дисперсности частиц серебра находится в пределах от 80 нм до 200 нм.

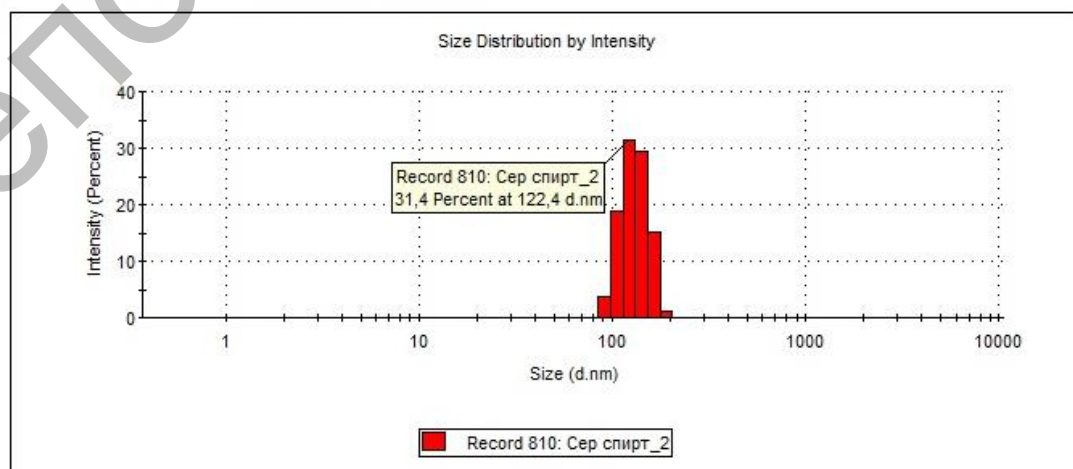


Рис. 68. Распределение размеров НЧ серебра в этанольном растворе

На рисунке 69 представлены СЭМ изображения НЧ серебра. Форма НЧ серебра преимущественно сферическая. Размер НЧ серебра составил 40-100 нм. Размеры НЧ серебра, определенные непосредственно в коллоидном растворе методом динамического рассеяния света и микроскопии, согласуются между собой.

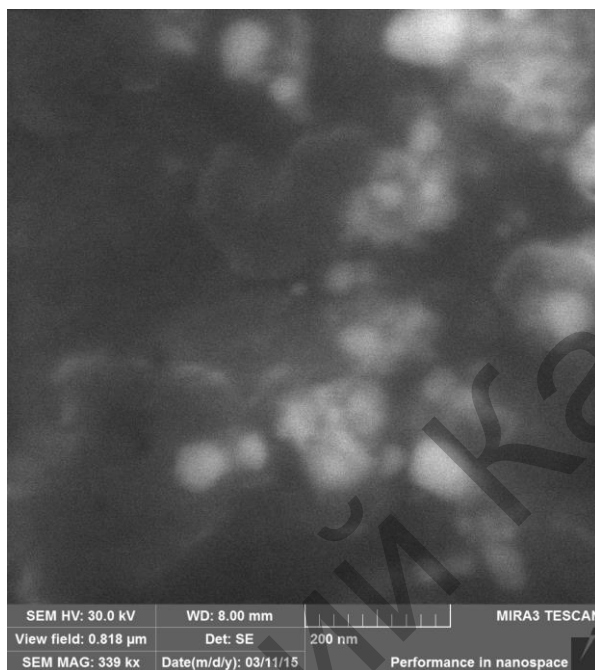


Рис. 69. СЭМ изображения НЧ серебра, полученных лазерной абляцией в этаноле

Спектр поглощения НЧ серебра в этаноле (рис. 70, кривая 1) представляет собой широкую полосу с максимумом на 422 нм и хорошо перекрывается со спектром поглощения полимера РЗНТ (кривая 2), что свидетельствует о выполнении условий плазмонного резонанса.

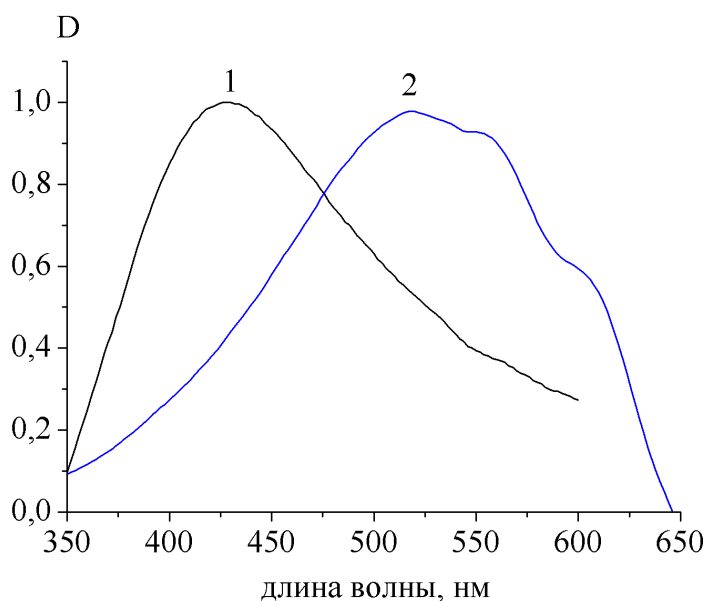
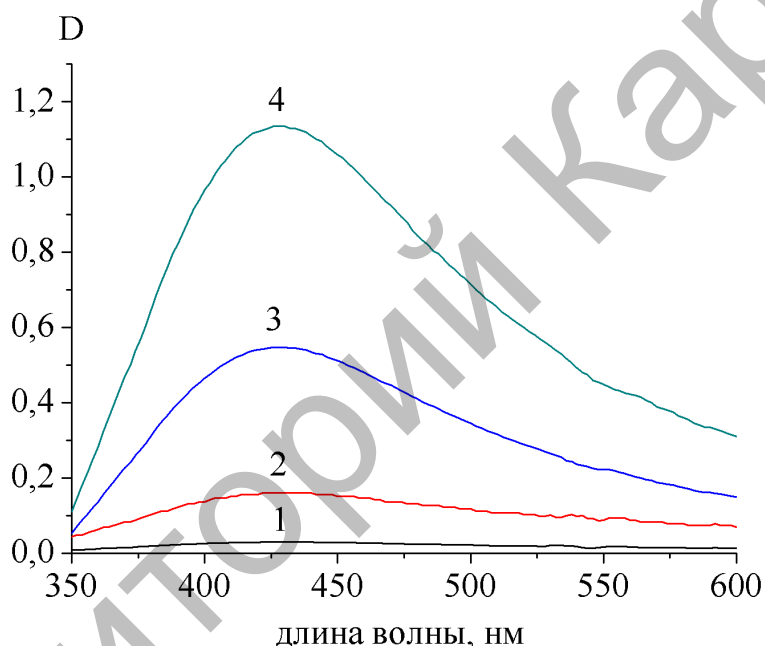


Рис. 70. Относительное расположение спектров поглощения НЧ Ag (1) и полимера РЗНТ (2)

На рисунке 71 показаны, спектры поглощения НЧ серебра в этаноле при разных концентрациях частиц. Максимум плазмонного поглощения коллоидных НЧ серебра наблюдается на длине волны 422 нм. Увеличение концентрации НЧ серебра от 10^{-6} до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к росту оптической плотности в максимуме полосы НЧ серебра от 0,03 до 1,2. В таблице 16 приведены характеристики спектров поглощения НЧ серебра в растворе этанола.



Концентрация НЧ, моль/л: 1- 10^{-6} ; 2 - $2 \cdot 10^{-5}$; 3 - $5 \cdot 10^{-5}$; 4 - 10^{-4} .

Рис. 71. Спектры поглощения НЧ серебра в этаноле

Таблица 16 - Характеристики спектров поглощения наночастиц серебра в этаноле

Образец	C_{Ag} , моль/л	D_{max} , $\lambda=422$ нм	λ_{max}^{noz} , нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{noz}$, нм
1	10^{-6}	0,03	422	203
2	$2 \cdot 10^{-5}$	0,16	422	172
3	$5 \cdot 10^{-5}$	0,54	422	150
4	$3 \cdot 10^{-4}$	1,13	422	137

На рисунке 72 показаны спектры поглощения полимера РЗНТ в присутствии НЧ серебра при разных концентрациях. При измерении

зависимости спектров поглощения полимера РЗНТ от концентрации НЧ в кювету сравнения наливался раствор хлорбензола с НЧ серебра соответствующей концентрации. При малых концентрациях НЧ серебра наблюдается небольшое увеличение поглотительной способности раствора полимера РЗНТ. При добавлении в раствор полимера РЗНТ НЧ серебра концентрации 10^{-6} моль/л величина оптической плотности в полосе поглощения полимера увеличивается в 1,2 раза. Дальнейшее увеличение НЧ в растворе приводит к падению оптической плотности в полосе поглощения полимера РЗНТ.

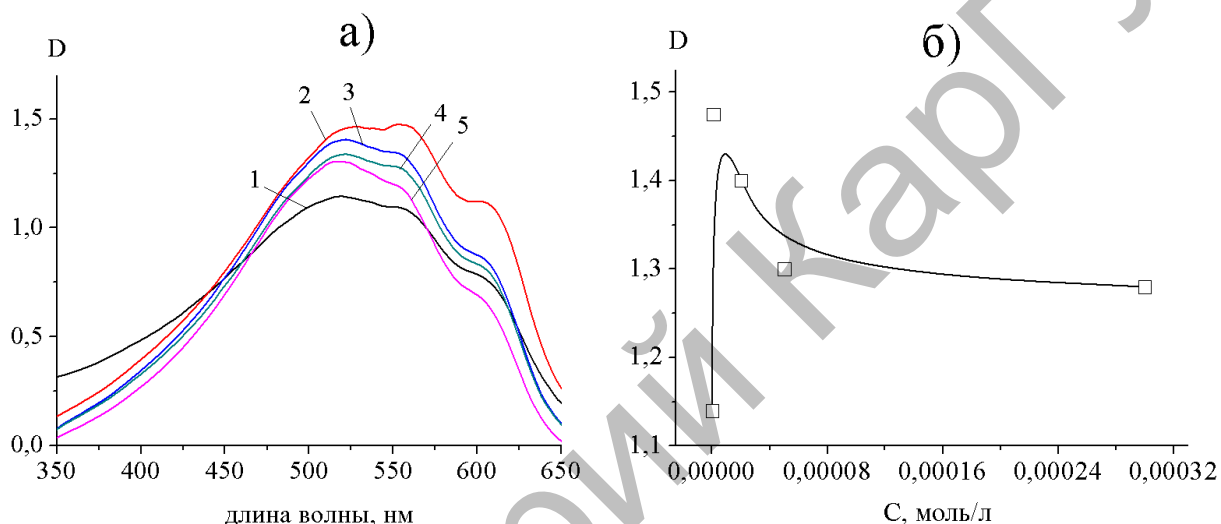


Рис. 72. Спектры поглощения РЗНТ в спиртовом растворе (а) и зависимость оптической плотности от концентрации наночастиц серебра (б)

Таблица 17 - Характеристики спектров поглощения полимера РЗНТ в присутствии НЧ серебра в растворе

Образец	C_{Ag} , моль/л	D_{max} , $\lambda=520$ нм	λ_{max}^{noz} , нм	$\Delta\lambda_{1/2}^{noz}$, нм
1	0	1,14	520	203
2	10^{-6}	1,475	520	183
3	$2 \cdot 10^{-5}$	1,40	520	172
4	$5 \cdot 10^{-5}$	1,3	520	172
5	$3 \cdot 10^{-4}$	1,28	520	159

Усиление поглощения полимера РЗНТ при низких концентрациях НЧ серебра (10^{-6} моль/л) связано с тем, что молекулы полимера находятся в ближнем поле металлических НЧ, в которых возбуждены плазмоны. Так как поля вблизи НЧ значительно усилены по сравнению с полем падающей световой волны, молекулы полимера, находящиеся в ближнем поле, поглощают больше света, чем в отсутствие НЧ.

Спектры флуоресценции полимера РЗНТ в растворе и зависимость интенсивности свечения от концентрации НЧ серебра представлены на рисунке 73. При фотовозбуждении раствора полимера РЗНТ в полосе поглощения наблюдается спектр флуоресценции с максимумами на 653 и 724 и полушириной полосы 129 нм. При добавлении в раствор полимера РЗНТ НЧ серебра интенсивность флуоресценции полимера увеличивается. Интенсивность свечения полимера растет до концентрации наночастиц $C_{Ag} = 10^{-6}$ моль/л, а дальнейшее увеличение C_{Ag} приводит к тушению интенсивности флуоресценции.

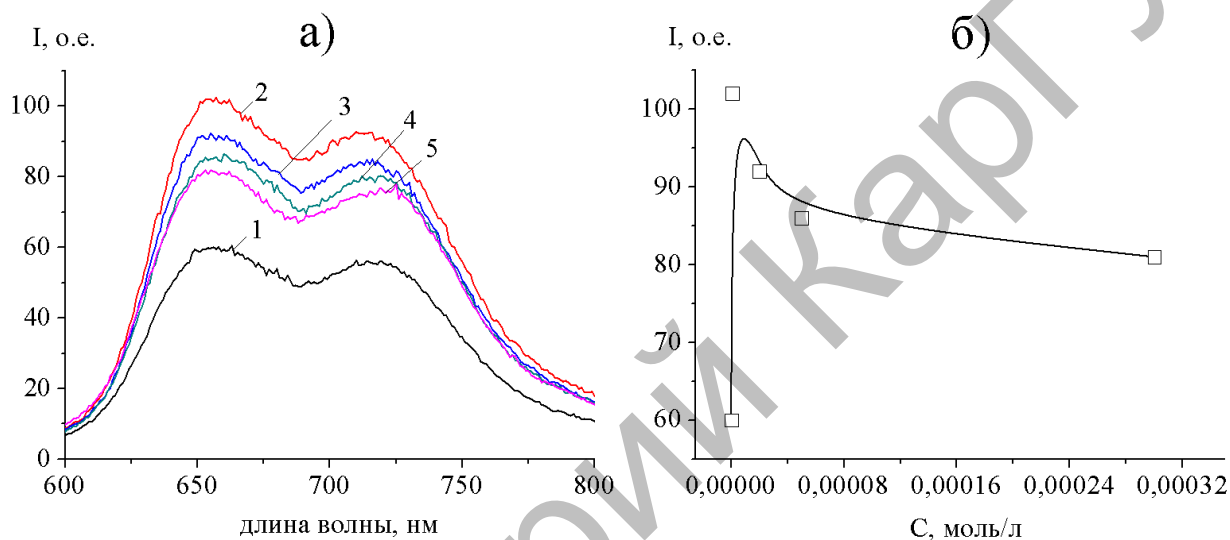


Рис. 73. Спектры флуоресценции полимера РЗНТ в растворе (а) и зависимости интенсивности от концентрации наночастиц серебра (б)

Таблица 18 - Влияние НЧ серебра на характеристики спектра флуоресценции полимера РЗНТ

Образец	C_{Ag} , моль/л	I_{max} , $\lambda=422$ нм	λ_{max}^{noz} , нм	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{noz}$, нм
1	0	60	650	127
2	10^{-6}	102	650	124
3	$2 \cdot 10^{-5}$	92	650	124
4	$5 \cdot 10^{-5}$	86	650	125
	$3 \cdot 10^{-4}$	81	650	129

Согласно [57] причиной усиления флуоресценции молекул вблизи НЧ металлов является увеличение скорости возбуждения флуоресценции из-за локальных плазмонов. В то же время при расположении молекул вблизи металлической поверхности или в контакте с нею происходит безызлучательный перенос энергии от молекул к НЧ, что приводит к уменьшению вероятности излучательного распада возбужденных состояний молекул.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при добавлении в раствор полимера РЗНТ НЧ серебра интенсивность поглощения и флуоресценции полимера увеличивается. Максимум интенсивности свечения наблюдается при концентрации НЧ 10^{-6} моль/л. Дальнейшее увеличение числа НЧ приводит к тушению свечения.

6.2 Влияние плазмонного резонанса на трансформацию световой энергии в пленках poly(3-hexylthiophene) на островковых пленках серебра

С целью установления роли плазмонного эффекта в увеличении эффективности поглощения световой энергии были проведены эксперименты по исследованию влияния островковых пленок серебра на спектральные свойства полимерных пленок РЗНТ.

Получение островковых пленок серебра на твердых подложках осуществлялось на вакуумном посту ВУП-5 при остаточном давлении $P = 5 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. В качестве подложек были использованы кварцевые стекла. Перед напылением образцов поверхность подложки подвергалась тщательной обработке. Для получения образцов пленок серебра были приготовлены навески AgNO_3 массой 3 мг. После получения вакуумного осаждения пленок серебра, был произведен их отжиг при температурах $T = 60-300$ °С в муфельной печи в течение 10 мин.

На рисунке 74 представлены СЭМ изображения ОПС, полученных в результате отжига при различных температурах. Как показывают данные, вследствие термического отжига наблюдается уменьшение размеров и увеличение числа островков серебра.

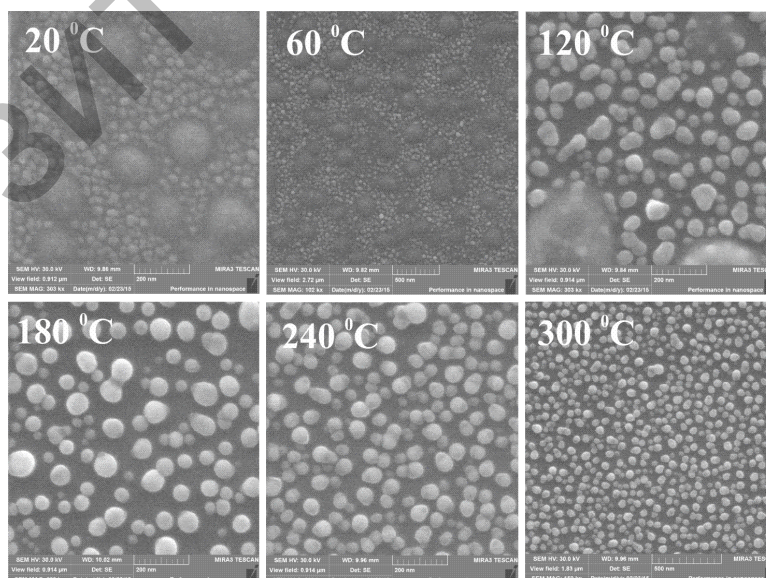


Рис. 74. СЭМ изображения ОПС на твердой подложке, полученных при различных температурах отжига

Спектры поглощения пленок серебра представлены на рисунке 75. Для ОПС, полученных непосредственно после напыления, характерно наличие широкой полосы с максимумом в области $\lambda_{\text{макс}} = 457$ нм и полушириной $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{погл}} = 309$ нм. При температуре отжига до 240 °С полоса плазмонного резонанса испытывает коротковолновый сдвиг максимума $\lambda_{\text{макс}} = 411$ нм, так же наблюдается существенное сужение полуширины спектра до $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{погл}} = 68$ нм по сравнению с полосой плазмонного резонанса не отожженной пленки.

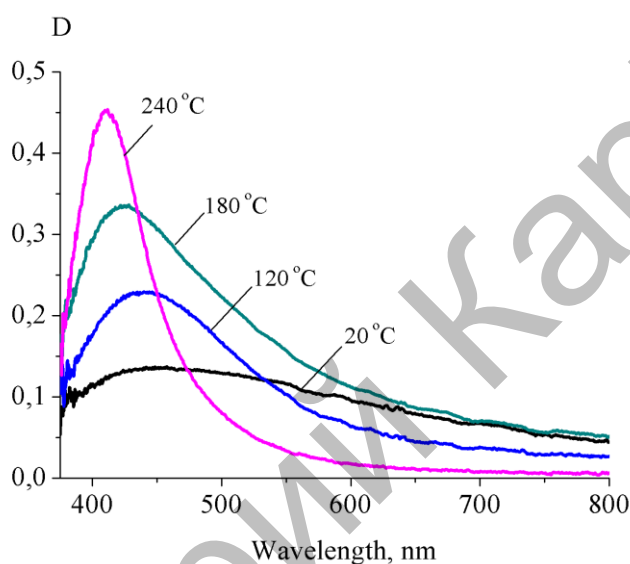


Рис. 75. Влияние температуры отжига на спектры поглощения пленок серебра

Наблюдаемое коротковолновое смещение полосы ППР связано с ограничением длины свободного пробега электронов диаметром сферических частиц. Это приводит к уменьшению максимума полосы ППР, тогда как для частиц более крупных размеров максимум сдвигается в сторону больших длин волн и уширяется за счет возбуждения мод высших порядков [24]. При температуре отжига 300 °С наблюдается понижение интенсивности полосы поглощения, что связано с частичным выгоранием пленки серебра. Изменения в форме и положении максимума полосы поглощения ОПС при изменении температуры отжига хорошо коррелируют с изменениями в морфологии поверхности этих пленок (рисунки 74 и 75, соответственно).

На рисунке 76 показаны спектры поглощения полимера РЗНТ, полученные на поверхности ОПС. Как видно из рисунка 76 (кривая 1), полоса поглощения полимера РЗНТ в отсутствие пленки серебра имеет максимум на длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм и полуширину $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{погл}} = 152$ нм. Нанесение полимера на ОПС приводит к увеличению оптической плотности РЗНТ (рис. 76а, кривая 2-5). Максимальный рост оптической плотности, примерно в 4 раза, наблюдался для пленки серебра с $T = 240$ °С (рисунок 76а, кривая 5). Увеличение оптической плотности РЗНТ связано с влиянием электромагнитного поля НЧ серебра. В

результате взаимодействия падающего света с НЧ серебра происходит резонансное поглощение и рассеяние света, также происходит образование усиленного электромагнитного поля вблизи поверхности НЧ. Рассеянный свет может перепоглощаться фотоактивным компонентом РЗНТ, тем самым значительно увеличивая количество поглощенного света системой в целом [25]. Для полимерных пленок РЗНТ на поверхности серебра наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения в коротковолновую область (рисунок 76, б). Анализ спектров поглощения показывает, что с ростом температуры отжига ОПС происходит изменение свойств полимера РЗНТ. Основные изменения происходят при переходе от пленки серебра с $T_{отж.}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ к пленке с $T_{отж.}=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 76, б). Значения максимумом спектра поглощения приведены в таблице 1. Сравнение данных величин показывает, что на пленке серебра с $T_{отж.}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит формирование преимущественно упорядоченной пленки РЗНТ. На пленке серебра с $T_{отж.}=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит формирование неупорядоченной пленки РЗНТ [10]. Так же на рост неупорядоченности пленки РЗНТ с ростом температуры отжига ОПС указывает уменьшение плеча на 600 нм в спектре поглощения полимера [10, 26]. Начиная с $T_{отж.}=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ плечо на 600 нм значительно уменьшается.

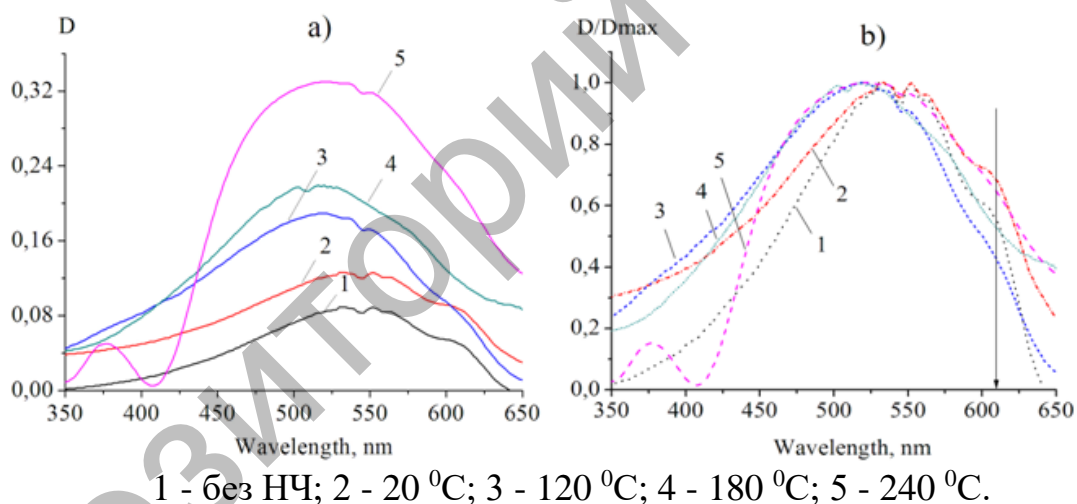


Рис. 76. Спектры поглощения полимерных пленок РЗНТ на поверхности ОПС (а) и нормированные спектры поглощения (б)

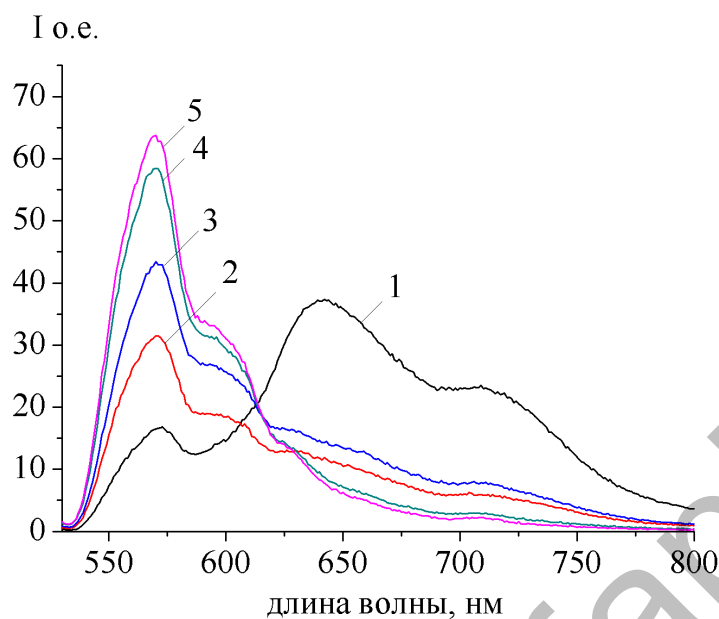
Из спектров поглощения полимерных пленок РЗНТ была определена величина ширины запрещенной зоны (E_g) (таблица 19). Полученные значения соответствуют величине E_g , приведенной в литературе [26]. С ростом температуры отжига пленок серебра происходит уменьшение величины запрещенной зоны полимера. Наиболее вероятной причиной уменьшения E_g может быть увеличение количества дефектов в пленке РЗНТ [26]. Однако, для подтверждения данного вывода необходимо проведение дополнительных исследований.

Таблица 19 - Максимум интенсивности спектра поглощения полимерных пленок и ширина запрещенной зоны на поверхности ОПС

Характеристики пленок	Максимум поглощения (эВ)	Ширина запрещенной зоны E_g (эВ)
РЗНТ	2,25	1,97
РЗНТ - Ag ($T = 20$ °С)	2,25	1,93
РЗНТ - Ag ($T = 120$ °С)	2,38	1,95
РЗНТ - Ag ($T = 180$ °С)	2,38	1,92
РЗНТ - Ag ($T = 240$ °С)	2,38	1,86

Анализ спектров поглощения РЗНТ показывает значительное влияние ОПС на структурные и оптические свойства полимера. Так же наблюдается влияние пленки РЗНТ на величину плазмонного резонанса ОПС. Особенно ярко это проявляется в спектре поглощения пленки РЗНТ на ОПС с $T_{отж.} = 240$ °С. Как видно из рисунка 76, кривая 5 оптический провал на длине волны равной 410 нм связан с уменьшением интенсивности ППР серебра. Наблюдаемый эффект связан с аномальной дисперсией в органических материалах в области спектра поглощения [27]. Аномальная дисперсия приводит к значительному изменению электрических характеристик среды окружающей серебряную пленку. В нашем случае, в отличие от работ [28, 29], наблюдается уменьшение интенсивности ППР, но не регистрируется спектральный сдвиг ППР. При более низких температурах отжига ОПС так же наблюдается влияние полимерной пленки на ППР. Это влияние проявляется в понижении интенсивности в коротковолновой части спектра поглощения полимерной пленки (рисунок 76b, кривые 3-5).

На рисунке 77 показаны спектры флуоресценции пленок РЗНТ вблизи поверхности ОПС. Фотовозбуждение полимера осуществлялось на длине волне 520 нм. Из рисунка 77 видно, что в спектре флуоресценции полимера РЗНТ присутствует 3 пика с максимумами на 570, 642 и 708 нм. Моделирование спектра флуоресценции гауссовыми кривыми дает значение энергий для этих пиков: 2,16 эВ, 1,93 эВ, 1,73 эВ. Результаты описания спектра флуоресценции при помощи гауссовых кривых приведены в таблице 20. При формировании пленки РЗНТ на поверхности ОПС происходит изменение в форме спектра и перераспределение в интенсивности пиков флуоресценции. Так при использовании пленки серебра с $T = 20$ °С в спектре флуоресценции РЗНТ происходит перераспределение в интенсивностях пиков на 2,18 эВ, 1,98 эВ, 1,78 эВ и образование дополнительного плеча на 2,06 эВ. Интенсивность флуоресценции на 2,18 эВ растет, интенсивность остальных пиков значительно уменьшается. При этом величина энергии максимумов флуоресценции сдвигается в сторону больших энергий (таблица 20). Это может происходить как из-за роста степени неоднородности получаемой пленки, так и может быть обусловлено ростом влияния плазмонного эффекта на скорость излучения полимера РЗНТ.



1 - без НЧ; 2 - 20 °С; 3 - 120 °С; 4 - 180 °С; 5 - 240 °С.

Рис. 77. Влияние температуры отжига ОПС на спектры флуоресценции пленок РЗНТ

Анализ спектров флуоресценции полимера подтверждает вывод о росте неупорядоченности пленок РЗНТ при их изготовлении на поверхности ОПС. Как показывает сравнение полученных результатов с литературными данными [10, 30] для пленки полимера, нанесенной на поверхность стекла, наблюдается две фазы. Первая фаза - аморфная фаза РЗНТ она определяется по пику с максимумом на 2,17 эВ. Вторая фаза - упорядоченная, фиксируется по флуоресценции РЗНТ с максимумами на 1,93 эВ, 1,73 эВ. Данная фаза является наиболее упорядоченной по сравнению с аморфной фазой (~ 2,15 эВ, [10]) или по сравнению с пленками обладающие некоторой степенью неупорядоченности (~ 2,10 эВ, [30]). Эта фаза может быть частично упорядоченной фазой РЗНТ с энергией 0-0 перехода находящегося между энергией 0-0 перехода аморфной структуры (~ 2,15 эВ) и 0-0 переходом регистрируемым для полностью упорядоченной пленки (~ 1,85 эВ, [30]).

Нанесение полимера на пленки ОПС приводит к росту неупорядоченности пленок РЗНТ. Это проявляется в росте значений энергии максимумов 1, 2 и 3 полос флуоресценции (таблица 20). Так же это проявляется в уменьшении интенсивности длинноволновых полос флуоресценции на 1,9 эВ и 1.7 эВ. Появление плеча в спектре флуоресценции с энергией 2,06 эВ в системе РЗНТ - ОПС свидетельствует об образовании фазы близкой к разупорядоченной фазе (~ 2,10 эВ), приведенной в работе [30].

При измерении спектров флуоресценции полимера РЗНТ на поверхности ОПС наблюдается увеличения интенсивности свечения на длине волны 570 нм примерно в 4 раза. Как показывают экспериментальные данные работы [30] интенсивность флуоресценции упорядоченных пленок РЗНТ на порядок выше интенсивности неупорядоченных пленок. Поэтому, рост интенсивности

флуоресценции в полосе с максимумом на 570 нм связан, как с ростом поглотительной способности полимера в присутствии ОПС, так и с влиянием ППР серебра на константу скорости флуоресценции РЗНТ.

Таблица 20 - Значения энергии максимумов спектров флуоресценции

Образец	Энергия максимума 1 полосы флуоресценции (эВ)	Энергия максимума 2 полосы флуоресценции (эВ)	Энергия максимума 3 полосы флуоресценции (эВ)	Энергия максимума 4 полосы флуоресценции (эВ)
РЗНТ	2,17	-	1,935	1,735
РЗНТ/Ag (T = 20 °C)	2,18	2,06	1,98	1,78
РЗНТ/Ag (T = 120 °C)	2,18	2,06	1,99	1,79
РЗНТ/Ag (T = 180 °C)	2,19	2,06	2,01	1,85
РЗНТ/Ag (T = 240 °C)	2,19	2,06	2,03	-

Одним из вопросов требующих анализа является природа флуоресценции с максимумом на 570 нм. Несмотря, на большое количество научных статей, посвященных флуоресценции РЗНТ, в большинстве из них отсутствует информация о флуоресценции полимера на 570 нм. Только в работе [21] наблюдалась флуоресценция на 570 нм.

Для изучения влияния степени упорядоченности пленки на спектры флуоресценции были изготовлены полимерные пленки на кварцевой подложке с большой и низкой величиной оптической плотности. Пленки изготавливались методом центрифугирования. Для получения пленок с малой величиной оптической плотности раствор полимера наносился на вращающуюся подложку. Скорость вращения 3000 об/мин. Для получения пленок с большой оптической плотностью раствор полимера наносился на неподвижную подложку, скорость вращения выбиралась равной 1000 об/мин.

Для пленки с большой оптической плотностью ($D > 2,5$) в спектре поглощения наблюдается широкая полоса поглощения с максимумами на 510 нм, 540 нм и плечом на 600 нм (рисунок 78, а, кривая 1). В случае пленок с малой оптической плотностью пленки получают менее упорядоченными (плечо на 600 нм имеет малое значение) (рисунок 78, а, кривая 2). При этом спектр поглощения тонких пленок имеет только полосу поглощения на 540 нм и плечо на 600 нм. Значения ширины запрещенной зоны и величина энергии максимума поглощения для полученных пленок приведены в таблице 21. Из полученных данных видно, что тонкая пленка РЗНТ имеет менее упорядоченную структуру полимерной цепи по сравнению с пленкой с большим значением оптической плотности. Для пленки с ($D > 2,5$) данные

рисунка 78, а и таблицы 21 указывают на присутствие различных фазовых состояний в полимерной пленке.

Спектры флуоресценции пленок РЗНТ значительно зависят от способа их приготовления. Так для тонких пленок спектр флуоресценции сдвинут в коротковолновую сторону по сравнению со спектром оптически-плотных пленок (рисунок 78, б). Спектр флуоресценции пленки с ($D < 0,2$) имеют полосу флуоресценции с максимумом на 560 нм. Таким образом, в случае пленок РЗНТ, нанесенных на поверхность пленок серебра, в формировании флуоресценции не может участвовать комплекс, образованный НЧ серебра и полимерным звеном РЗНТ.

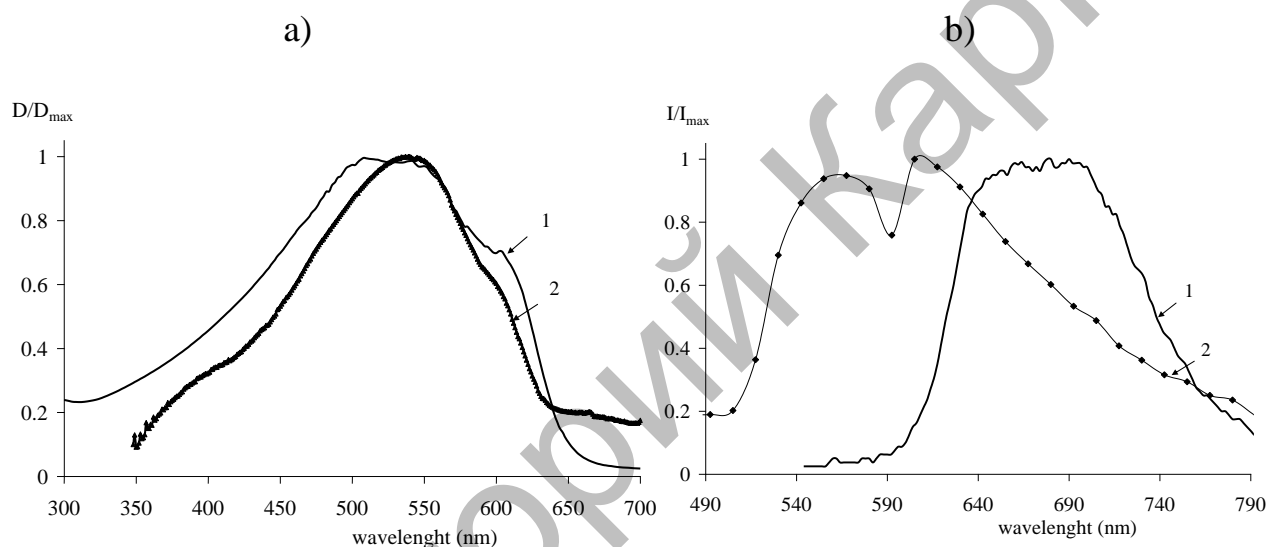


Рис. 78. Нормированные спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) полимерных пленок РЗНТ с большой оптической плотностью (1) и низкой оптической плотностью (2)

Дополнительную информацию о влиянии пленок серебра на скорость флуоресценции РЗНТ можно получить из кинетики затухания флуоресценции. Данные по величине затухания флуоресценции приведены в таблице 21. Для тонких пленок наблюдается большее время жизни флуоресценции по сравнению с пленкой с $D > 2,5$. Данный результат позволяет предположить об отсутствии усиления влияния молекулярного кислорода на фотопроцессы в оптически тонких пленках. Поэтому, из списка возможных причин формирования полосы флуоресценции на 550 нм можно исключить влияние молекулярного кислорода.

Таким образом, можно исключить из причин возникновения полосы люминесценции полимера на 570 нм влияние молекулярного кислорода и образование комплексов РЗНТ - НЧ Ag. Наиболее вероятной причиной возникновения полосы флуоресценции в полимерной пленке РЗНТ может быть флуоресценция, наблюдаемая для неупорядоченных структур РЗНТ

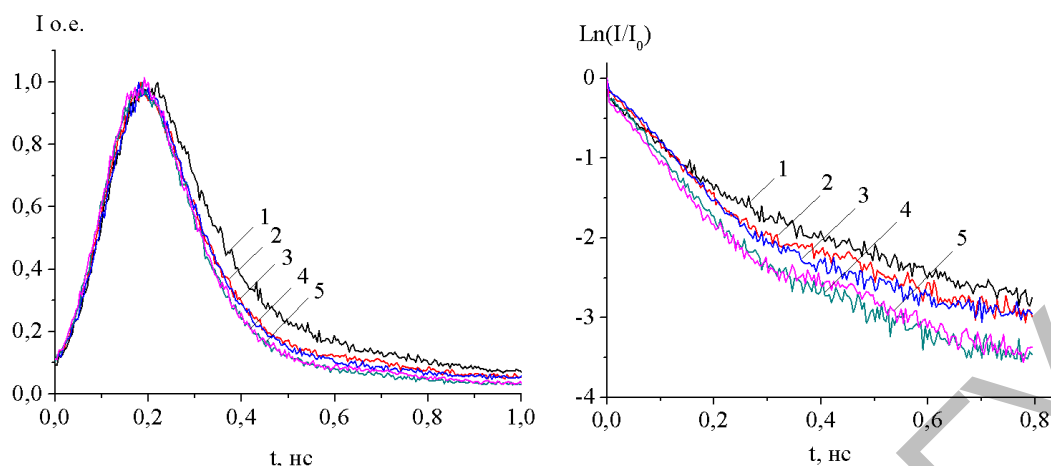
[256] при переходе с нулевого колебательного состояния S_1 на нулевое колебательное состояние S_0 полимера (0-0). Данный переход для H-агрегатов полимера запрещен, однако наличие флуоресценции на 570 нм в нашей работе и работе [257] может говорить о частичном снятии запрета на переход в присутствии ППР ОПС.

Таблица 21 - Оптические и энергетические характеристики полимерных пленок РЗНТ различной оптической плотности

Образец/ оптическая плотность пленки	Ширина запрещенной зоны (эВ)	Максимум поглощения (эВ)	Значения энергии полос флуоресценции (эВ)	Время жизни люминес- ценции τ , (пс)
РЗНТ, ($D > 2,5$)	1,875	2,44; 2,29	1,91; 1,8	460
РЗНТ, ($D < 0,2$)	1,965	2,31	2,18; 2,05	515

Кинетики затухания флуоресценции пленок РЗНТ на поверхности ОПС, приведены на рисунке 6. Возбуждение флуоресценции образцов производилось с помощью полупроводникового лазера с длиной волны генерации $\lambda_{ген} = 488$ нм с длительностью импульса $\tau = 40$ пс. Время жизни флуоресценции РЗНТ, рассчитанное из кривой затухания регистрируемой на длине волны 570 нм составило $\tau_{фл} = 0,33$ нс и соответствует времени жизни приведенных в статьях [246, 248]. Время жизни $\tau_{фл}$, рассчитанное для флуоресценции на 650 нм и 720 нм (1,9 эВ и 1,75 эВ соответственно) меньше времени жизни наблюдаемому на 570 нм (2,18 эВ) (таблица 22).

Время жизни флуоресценции полимера на ОПС изменяется относительно времени жизни $\tau_{фл}$ без серебра (рисунок 79, таблица 22). Так для флуоресценции с энергией 2,18 эВ время жизни $\tau_{фл}$ уменьшается, что указывает на рост константы скорости излучения РЗНТ. Для длинноволновых полос флуоресценции время жизни $\tau_{фл}$ растет в композитах полимер-ОПС. Данные по интенсивности флуоресценции коррелируют с данными по времени жизни флуоресценции. Рост интенсивности флуоресценции сопровождается уменьшением времени жизни $\tau_{фл}$ и наоборот.



1 - без НЧ; 2 - 20 °С; 3 - 120 °С; 4 - 180 °С; 5 - 240 °С.

Рис. 79. Кинетики затухания флуоресценции пленок РЗНТ на поверхности ОПС

Таблица 22 - Значения величины времени жизни флуоресценции полимера РЗНТ для разных полос спектра флуоресценции

№	T, °C	τ_1 , нс (2,18 эВ)	τ_2 , нс (2,06 эВ)	τ_3 , нс (1,93 эВ)	τ_4 , нс (1,75 эВ)
1	без НЧ	0,33	-	0,18	0,20
2	20	0,3	0,16	0,19	0,30
3	120	0,28	0,18	0,23	0,38
4	180	0,26	0,19	0,24	0,29
5	240	0,24	0,16	0,21	0,30

Анализ данных по времени жизни флуоресценции показывает, что относительное изменение времени жизни ($\tau_{фл}$) составляет около 30 % от времени жизни пленки РЗНТ без серебра. Вероятность наблюдения таких изменений выше при низких значений квантового выхода (Q_0) флуоресценции ($Q_0 < 0,01$). Как показано в работе, интенсивность флуоресценции неупорядоченных пленок РЗНТ меньше интенсивности упорядоченных пленок. Квантовый выход флуоресценции для неупорядоченных пленок соответственно ниже, чем для упорядоченных. При этом, рост температуры отжига ОПС приводит к росту неупорядоченности полимерных пленок. Это должно приводить к уменьшению интенсивности флуоресценции полимера. Однако, с ростом температуры отжига происходит рост флуоресценции на 570 нм и падение интенсивности на 650 нм и 720 нм. Это свидетельствует о влиянии ППР на электронные переходы полимера РЗНТ. Уменьшение интенсивности флуоресценции и рост времени жизни флуоресценции $\tau_{фл}$ в области 650-720 нм может свидетельствовать о перераспределении в вероятности флуоресценции с переходов 0-0, 0-1 и 0-2 полимера РЗНТ в присутствии ОПС.

6.3 Исследование оптических и электрофизических свойств полимерных пленок PEDOT:PSS, допированных наночастицами серебра

В настоящее время все больше внимание исследователей смещается от неорганических полупроводников к органическим полупроводникам. Этот интерес обусловлен большими возможностями практического применения таких материалов для создания элементов молекулярной электроники, элементов оптоэлектроники, в частности, органических светодиодов, органических фотовольтаических ячеек. Однако проводимость полимеров значительно ниже по сравнению с неорганическими полупроводниками. Одним из путей повышения электропроводности является допирование полимерных пленок наночастицами благородных металлов. Данному направлению посвящено большое количество работ, однако электрофизические процессы, протекающие в композитных пленках на основе полимеров и НЧ металлов, до конца не изучены [258].

В настоящей работе приведены результаты исследования оптических и электрофизических свойств полимерных пленок PEDOT:PSS, допированных наночастицами серебра.

Для исследований оптических и электротранспортных свойств полимеров были приготовлены водные растворы с одинаковой концентрацией полимера поли (3,4-этилендиокситиофен): полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) с добавками НЧ серебра и без НЧ. За основу взят раствор 1,1 % водный раствор PEDOT:PSS фирмы Sigma-Aldrich. НЧ серебра были получены методом цитратного восстановления [259]. В цитратном методе получения НЧ серебра восстановителем и стабилизатором служит цитрат-ион, получаемый при растворении в воде трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты. Размеры НЧ серебра, полученные в гидрозоль серебра составили 3,6 нм. Образование НЧ серебра приводит к появлению полосы поглощения на длине волны равной $\lambda=418$ нм, расположение спектра соответствует резонансному поглощению плазмонов. Полуширина полосы поглощения наночастиц серебра равна $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{полг} = 116$ нм (рисунок 80).

После синтеза НЧ серебра были изготовлены полимерные пленки методом центрифугирования на подложках из нелюминесцирующего кварца. Изготовление полимерной пленки происходило следующим образом, полимерный раствор наносился на вращающуюся кварцевую подложку. Толщина полученных пленок определялась по скорости вращения подложки по градировочному графику. Градировочный график был получен из анализа данных электронно-микроскопических измерений толщины полимерной пленки. После, полимерная пленка высушивалась. Далее проводилось измерение спектров поглощения и флуоресценции полученного образца.

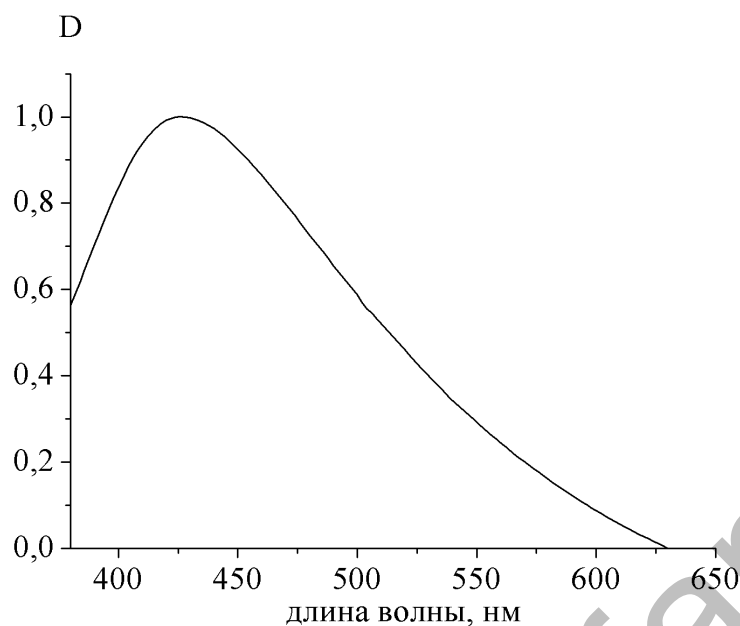


Рис. 80. Спектр поглощения водного раствора наночастиц серебра

Спектры поглощения пленок PEDOT:PSS и PEDOT:PSS-НЧ серебра приведены на рисунке 81. Измерение спектров поглощения полимера производилось относительно кварцевой подложки. Для полимерной пленки PEDOT:PSS в спектре наблюдается интенсивное поглощение в ультрафиолетовой области спектра. В спектре можно выделить полосу поглощения с максимумом на 230 нм.

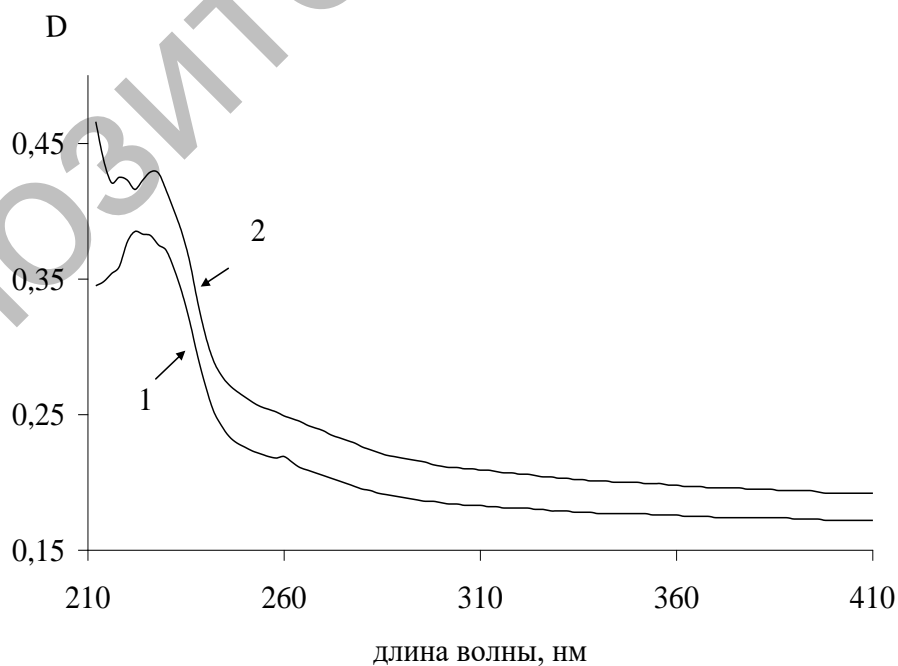


Рис. 81. Спектр поглощения пленок Pedot:PSS (1) и Pedot:PSS-НЧ серебра (2).

Результаты измерений спектров поглощения пленок PEDOT:PSS и PEDOT:PSS - НЧ серебра, показывают что оптическая плотность пленок PEDOT:PSS-НЧ серебра выше по сравнению с пленками PEDOT:PSS. При этом появление дополнительных полос поглощения в полимерных пленках не происходит. Увеличение оптической плотности пленки PEDOT:PSS-НЧ серебра может быть связано с присутствием коротковолновой полосы поглощения НЧ серебра, которая наблюдалась и в работах других авторов [257, 259].

Для измерения удельного сопротивления полимерных пленок и измерения температурной зависимости сопротивления полимера использовалась измерительная установка для изучения электрофизических характеристик полупроводниковых пленочных образцов. Установка позволяет проводить измерения удельного сопротивления и эффекта Холла пленочных образцов методом четырех зондов. Комплексное измерение удельного сопротивления и эффекта Холла позволяет определить такие важные параметры, как концентрация носителей заряда, подвижность и тип носителей заряда.

Измерение удельного сопротивления производится косвенным методом (рисунок 82). Имеются четыре зонда расположенных по сторонам квадрата (2). По двум из зондов пропускается постоянный ток заранее известной величины от стабилизированного источника тока (3). Ток на образце (1) создает падение напряжения U . Данное напряжение измеряется при помощи вольтметра (4) с двух других зондов. По известным величинам тока и напряжения можно узнать удельное сопротивление.

Измерение удельного сопротивления производится косвенным методом. Имеются четыре зонда расположенных по сторонам квадрата (2). По двум из зондов пропускается постоянный ток заранее известной величины от стабилизированного источника тока (3). Ток на образце (1) создает падение напряжения U . Данное напряжение измеряется при помощи вольтметра (4) с двух других зондов. По известным величинам тока и напряжения можно узнать удельное сопротивление (рисунок 82).

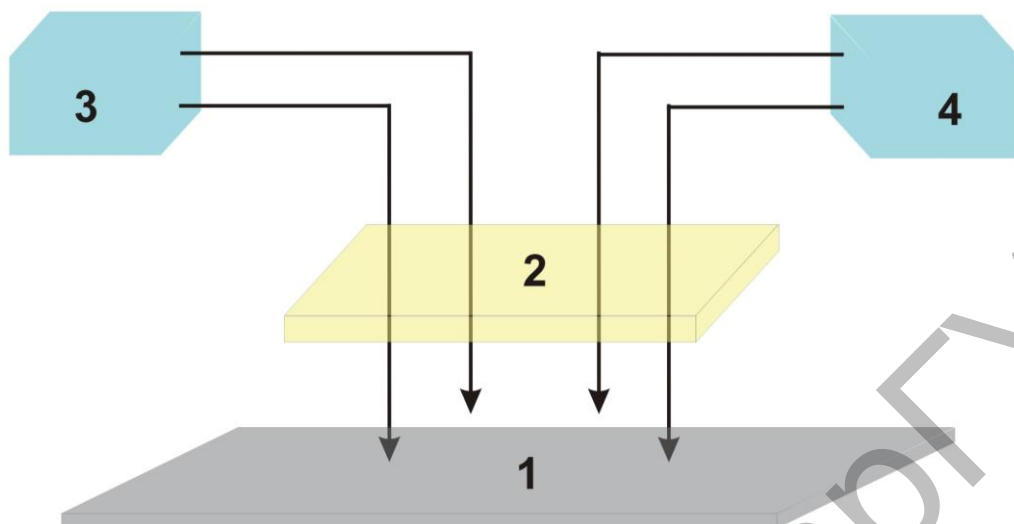


Рис. 82. Принцип измерения удельного сопротивления методом четырех зондов

Измерения проводят для четырех пределов подключения и двух полярностей. Искомое значение сигнала U определяют как среднее арифметическое из 8 измерений: четыре предела подключения при двух полярностях тока для каждого предела:

$$\langle U \rangle = (U_1 + \dots + U_8) / 8 \quad (24)$$

После получения массива данных состоящего из 8 измерений.

При изучении образцов геометрические размеры которых подчиняются условию $d \geq 1$, (где, d - толщина образца, l - межзондовые расстояния) используется формула (2)

$$\rho = K \frac{\langle U \rangle}{AI} F(l, d, L), \quad (25)$$

где,
 $\langle U \rangle$ - усредненное по 8-ми измерениям разность потенциалов на 2-х зондах,

I - ток подаваемый на образец,

K - коэффициент отвечающий за расположение зондов, для расположения по углам квадрата $k = 7,59 \cdot 1$,

A - коэффициент усиления напряжения усилителем ($A=157$),

d - толщина пленки,

l - расстояние между зондами (в нашем случае 1 мм),

$F(l, d, L)$ - поправочный множитель, зависящий от l, d, L (L -расстояние от зондов до ближайшей границы образца), находится из таблицы 23.

Таблица 23 - Поправочный множитель для формулы (2)

l/d	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
$F(l, d, L)$	1,0005	1,004	1,057	1,344	2,378	5,916	11,832

Измерения температурной зависимости удельного сопротивления производятся следующим образом:

- устанавливается первоначальная температура;
- измеряется удельное сопротивление;
- устанавливается следующая температура;
- измерения повторяется для всех значений температуры необходимого интервала.

Измерения проводились при токе 10 нА в температурном интервале от 78 К до 300 К.

Когда толщина тонких пленок много меньше расстояния между измерительными контактами сопротивление тонких плоских плёнок принято называть «удельным сопротивлением на квадрат» (R_{SQ}). Этот параметр удобен тем, что сопротивление квадратного куска проводящей плёнки не зависит от размеров этого квадрата, при приложении напряжения по противоположным сторонам квадрата. Для определения величины R_{SQ} нами использовался поправочный коэффициент ($R_{SQ}=0,7071*R$) где, R — измеренное сопротивление

На рисунках 83 и 84 приведены графики температурной зависимости удельного сопротивления на квадрат полимерных пленок PEDOT:PSS и PEDOT:PSS-НЧ серебра. Для полимерной пленки PEDOT:PSS измерения показали зависимость характерную для полупроводниковых материалов [260]. Аналогичную зависимость сопротивления полимера от температуры получили в работе [261].

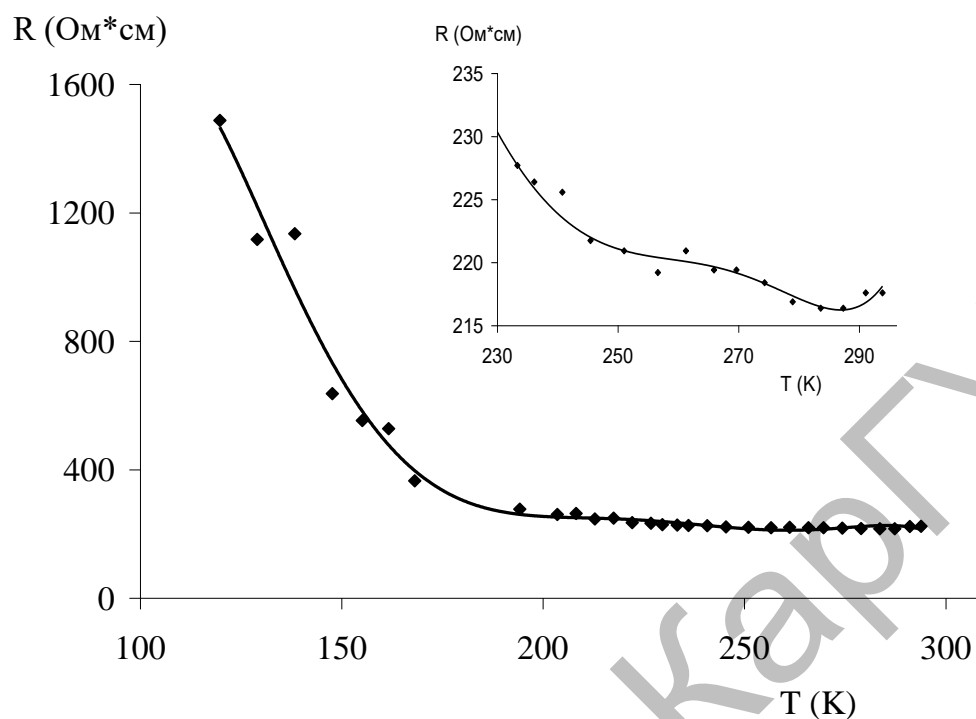


Рис. 83. Температурная зависимость удельного сопротивления на квадрат полимерной пленки PEDOT:PSS. На вставке увеличенный фрагмент графика в диапазоне от 230 до 290 К

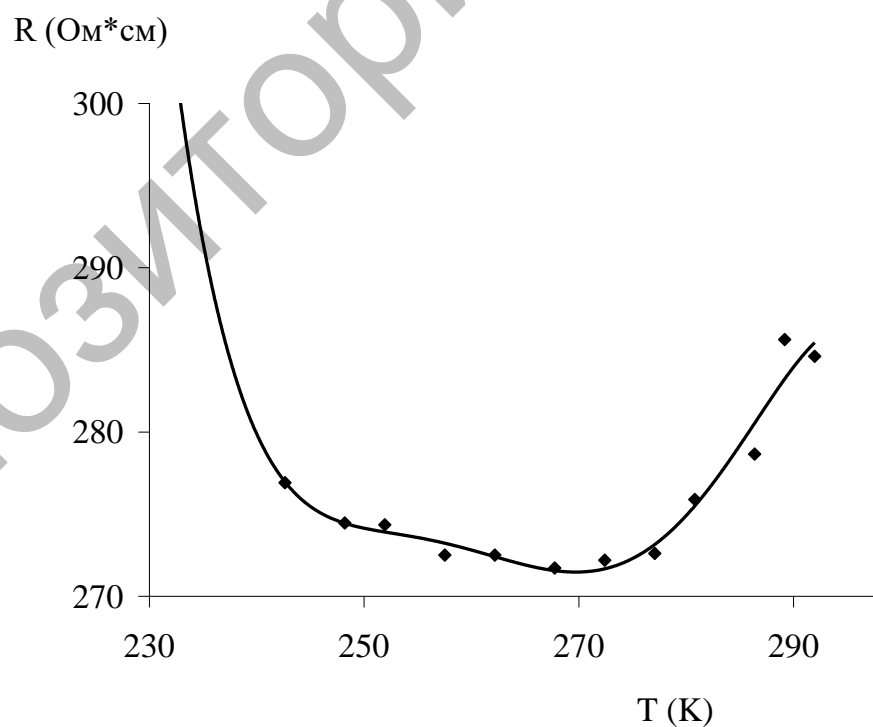


Рис. 84. Температурная зависимость сопротивления полимерной пленки PEDOT:PSS - НЧ серебра на квадрат

Температурная зависимость сопротивления полимерной пленки PEDOT:PSS-НЧ серебра значительно отличается от зависимости, наблюдавшейся на пленке PEDOT:PSS. При высоких температурах электрическое сопротивление пленки PEDOT:PSS-НЧ серебра уменьшается в отличие от зависимости, приведенной на рисунке 83. Так же для пленки PEDOT:PSS-НЧ серебра при достижении температуры менее 250 К происходит резкое увеличение сопротивления пленки. При этом образцы при измерении напряжения при величине тока 1 нА имеют максимально возможное значение напряжения 10 В. Данный результат позволяет рассчитать нижний предел величины удельного сопротивления образцов. Сопротивление превышает величину $1,2 \cdot 10^9$ Ом/см на всем температурном диапазоне измерения. По данному значению границы величины удельного сопротивления можно сделать вывод, что образцы становятся высокоомными полупроводниками или диэлектриками. Таким образом, температурная зависимость удельного сопротивления полимерной пленки PEDOT:PSS-НЧ серебра значительно отличается от зависимости, наблюдавшейся для пленки PEDOT:PSS. Причины изменений в пленках PEDOT:PSS-НЧ серебра не определены и требуют проведения дальнейших исследований.

6.4 Изучение влияния наночастиц серебра на КПД органических солнечных ячеек

Проведено исследование влияния плазмонных НЧ серебра на параметры органической солнечной ячейки с объемным гетепереходом.

Стекла с нанесенным прозрачным слоем ITO (8 Ом/см^2) с размером 20×20 мм были очищены обработкой ультразвуком (Elmasonic S 15(H) (Elma)) в хлорбензоле, ацетоне и в изопропанолe. На чистую поверхность ITO путем термического испарения в вакуумной камере при остаточном давлении $P=5 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. были осаждены пленки металлического серебра. После этого пленки отжигались в муфельной печи при температурах $T=120, 180, 240$ °C. После на поверхность пленок серебра наносили раствор PEDOT-PSS на спинкоутере при скорости вращения 3000 об/мин. Пленки PEDOT-PSS прогревали при 135 °C в течение 10 минут. Затем наносили фотоактивный слой, представляющий собой раствор композита сопряженного полимера с производными фуллеренов [60]PCBM при скорости вращения 600-1300 об/мин. Полученные пленки композитов сушили при комнатной температуре в течение 1-2 часов. Активный слой прогревали при температурах $90-95$ °C. Затем в высоком вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) напыляли пленку (100-200 нм) алюминия, играющего роль электрон-собирающего электрода. После напыления электродов устройство прогревали при температуре 150 °C в течение 2-15 мин. Конструкция органической солнечной ячейки представлена на рисунке 85.

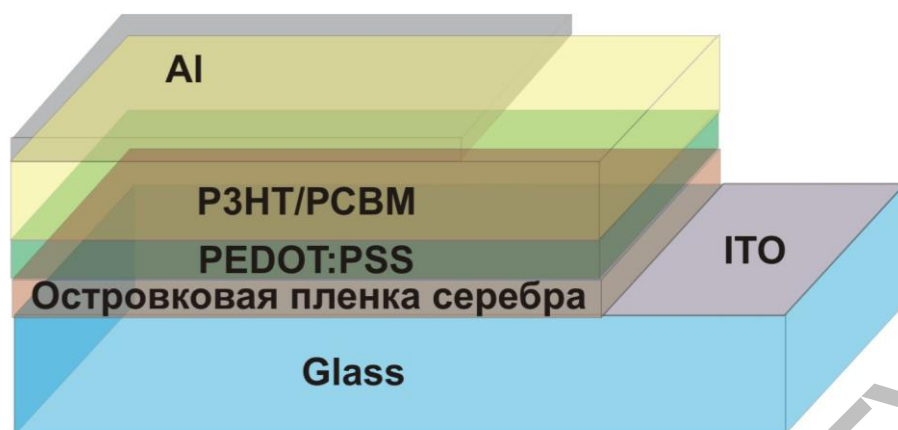


Рис. 85. Конструкция органической солнечной ячейки с объемным гетеропереходом

Вольтамперные характеристики батарей измеряли при облучении светом со спектром близким к AM1.5 (100 мВт/см²) с использованием солнечного симулятора Photo Emission Tech Inc. Solar Cell IV Measurement. Интенсивность светового потока контролировалась с помощью калиброванного кремниевого диода с известной спектральной характеристикой. Для записи вольтамперных кривых использовали источник-измеритель Keithley 2400. Точность регистрации напряжения холостого хода составляла ± 50 мкВ, тока короткого замыкания ± 10 нА. Точность определения плотности тока короткого замыкания определялась погрешностями измерения площади устройства, которые не превышали 3%.

На рисунке 86 показаны ВАХ органических солнечных ячеек с островковыми пленками серебра. Сравнивая кривые, можно видеть, что добавление в конструкцию ячейки НЧ серебра изменяет параметры ВАХ. Как видно из рисунка, в присутствии НЧ серебра значительно увеличивается ток короткого замыкания $I_{кз}$, примерно в 2,4 раз.

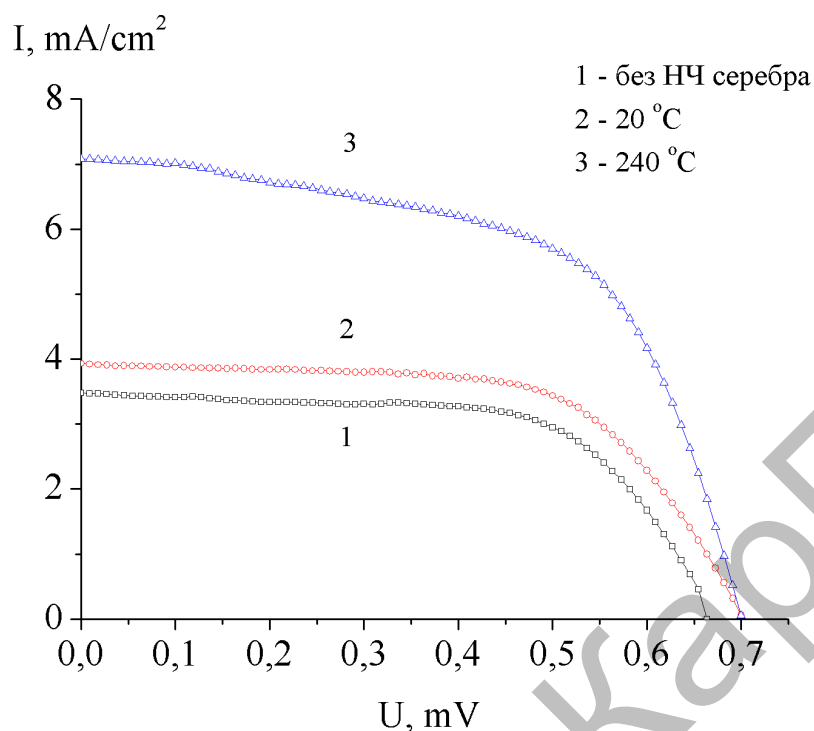


Рис. 86. ВАХ органических солнечных ячеек в присутствии НЧ серебра

При этом напряжение холостого хода практически не изменяется. Основные результаты измерений приведены в таблице 24. Эффект увеличения КПД ячеек с НЧ серебра связан с увеличением интенсивности поглощения света фотоактивным слоем полимера в ячейке за счет явления плазмонного резонанса.

Таблица 24 - Параметры органических солнечных ячеек в присутствии НЧ серебра

Образец	$U_{\text{хх}}$, mV	$I_{\text{кз}}$, mA	U_{max} , mV	I_{max} , mA	R_s , Ом	R_p , Ом	FF	η , %
Без НЧ	0,66	1,16	0,49	0,98	72	5400	0,61	1,47
20 °C	0,69	1,31	0,5	1,12	80	4300	0,62	1,7
240 °C	0,7	1,78	0,5	1,3	70	1500	0,56	2,4

6.5 Влияние плазмонного эффекта наночастиц серебра на фотовольтаические и электрофизические свойства органических солнечных ячеек

Для сборки солнечных ячеек в качестве подложки использовались стекла (2x2 см) на половину покрытые ITO с поверхностным сопротивлением 10-15 Ом/см², который служит верхним электродом. В процессе очистки подложки вертикально помещались в УФ ванну и последовательно по 10 мин

промывались в ацетоне, в изопропиловом спирте и в деионизованной воде, после высушивались потоком азота. В конце для удаления остатков органики с поверхности и увеличения смачиваемости, они подвергались УФ-озоновой обработке в течение 1 часа.

PEDOT:PSS наносился на очищенные подложки методом центрифугирования (spin-coating). Для получения качественной пленки PEDOT:PSS, 50 мкл водного раствора PEDOT:PSS (Ossila) наносился на поверхность подложки помещённую на центрифугу, далее подложка раскручивалась с ускорением 500 об/сек^2 до скорости 2000 об/мин и выдерживалась в течение 2 мин. После, с подложки с помощью ватной палочки удалялась небольшая часть пленки со стороны ИТО (анод ячейки). В конце подложка с нанесённой пленкой помещалась в перчаточный бокс с азотом и отжигалась при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 минут для улучшения структуры пленки и электротранспортных свойств.

Фотоактивный слой РЗНТ:РС60ВМ также наносился центрифугированием. Для получения эффективных ячеек фотоактивный слой наносился согласно следующей методике: 20 мг смеси РЗНТ:РС60ВМ в соотношении 1:1 (Sigma-Aldrich) растворялось в 1 мл хлорбензола (Sigma-Aldrich), раствор выдерживался при температуре $45 \text{ }^\circ\text{C}$ при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом не менее 24 часов. После этого раствор фильтровался $0,45 \text{ мкм}$ микрометровым фильтром. Приготовленный раствор в количестве 25 мкл наносился на подложку, вращающуюся со скоростью 2000 об/мин, и выдерживался при этой скорости более 20 сек для полного испарения растворителя. Затем, аналогично с нанесением PEDOT:PSS, со стороны ИТО удалялась небольшая часть пленки. Алюминиевый электрод толщиной 120 нм наносился термическим напылением.

Пленка серебра толщиной 60 нм наносилась термическим напылением в вакууме на установке, встроенной в перчаточный бокс. Для получения пленок серебра были приготовлены навески AgNO_3 массой 3 мг. Напыление производилось в вакууме $\sim 10^{-5} \text{ Па}$ со скоростью $0,5 \text{ нм/сек}$.

На последнем этапе подложки отжигались в атмосфере азота при температуре 150°C в течение 15 мин для улучшения кристалличности РЗНТ и качества пленки в целом. После приготовления все образцы хранились в перчаточном боксе для исключения неконтролируемой деградации образцов. Конструкция органической солнечной ячейки с наночастицами серебра, допированных в различные функциональные слои, представлена на рисунке 87.

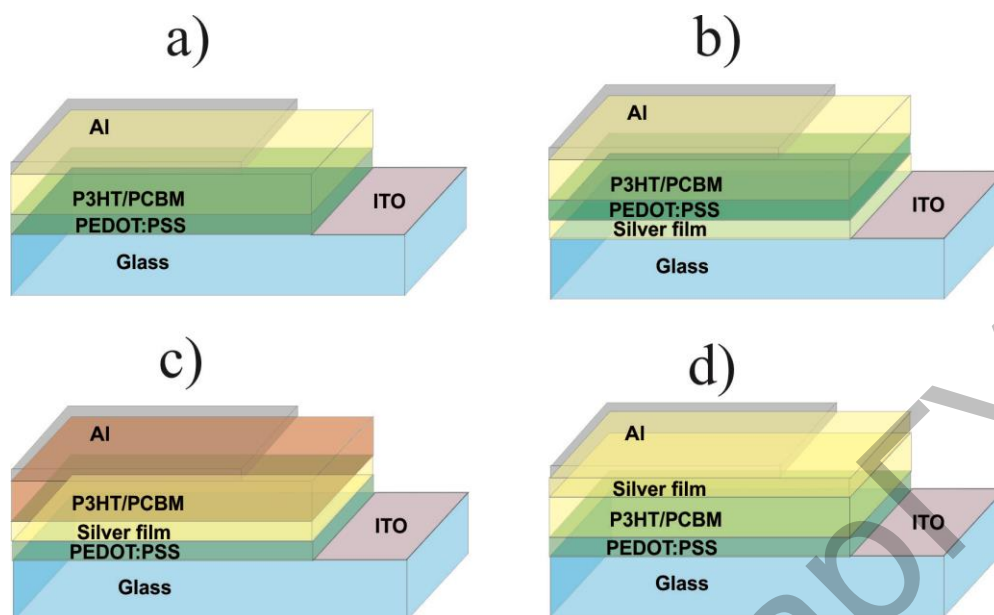


Рис. 87. Конструкция органической солнечной ячейки с наночастицами серебра допированные в различные функциональные слои

Вольтамперные характеристики ячеек измеряли при облучении светом со спектром близким к AM1.5 (100 мВт/см^2) с использованием солнечного симулятора Photo Emission Tech Inc. Solar Cell IV Measurement. Интенсивность светового потока контролировалась с помощью калиброванного кремниевого диода с известной спектральной характеристикой. Для записи вольтамперных кривых использовали источник-измеритель Keithley 2400. Точность регистрации напряжения холостого хода составляла $\pm 50 \text{ мкВ}$, тока короткого замыкания $\pm 10 \text{ пА}$. Точность определения плотности тока короткого замыкания определялась погрешностями измерения площади устройства, которые не превышали 3%.

Определение толщины нанесенного слоя проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU, Tescan. Скол стекла исследовался с использованием детекторов SE (детектор вторичных электронов) и BSE (детектор отраженных электронов) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Из рисунка 88 видно, что толщина пленки нанесенного фотоактивного слоя P3HT:PCBM составляет 229 нм, толщина осажденной пленки серебра составляет 87 нм соответственно.

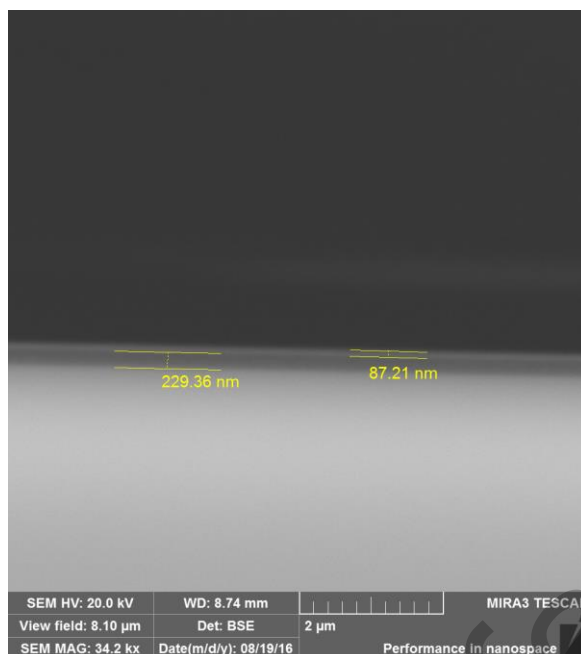


Рис. 88. СЭМ изображения пленок серебра на поверхности фотоактивного слоя РЗНТ:РСВМ

На рисунке 89 представлены СЭМ изображения НЧ серебра, осажденных на поверхность ИТО и фотоактивный слой РЗНТ:РСВМ. Из рисунка видно, что при осаждении НЧ серебра на поверхность ИТО (а) формируются преимущественно сферические частицы. При осаждении НЧ серебра на поверхность фотоактивного слоя РЗНТ:РСВМ наблюдаются частицы как сферической формы, так и продолговатой формы. Изменение формы НЧ серебра, видимо, связано с тем, что при окончательной сборке PSC производится их отжиг в атмосфере азота при температуре 150°C. На основании полученных электронно-микроскопических данных установлено, что средний размер частиц серебра составляет ~80-110 нм.

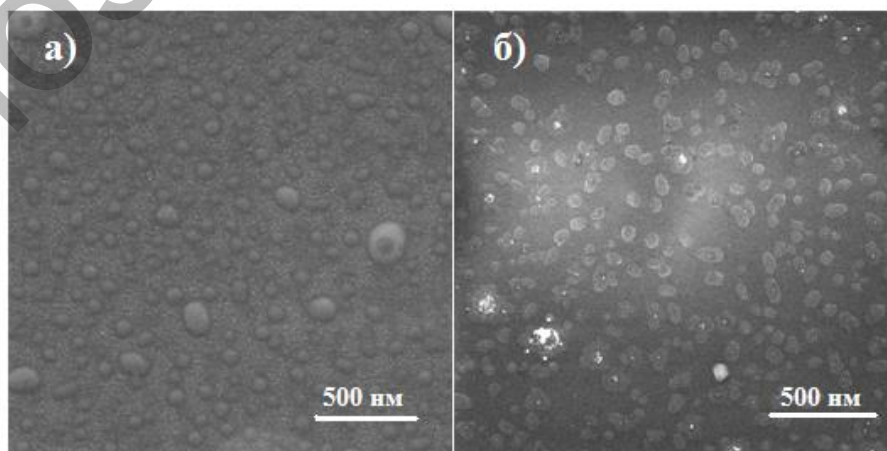
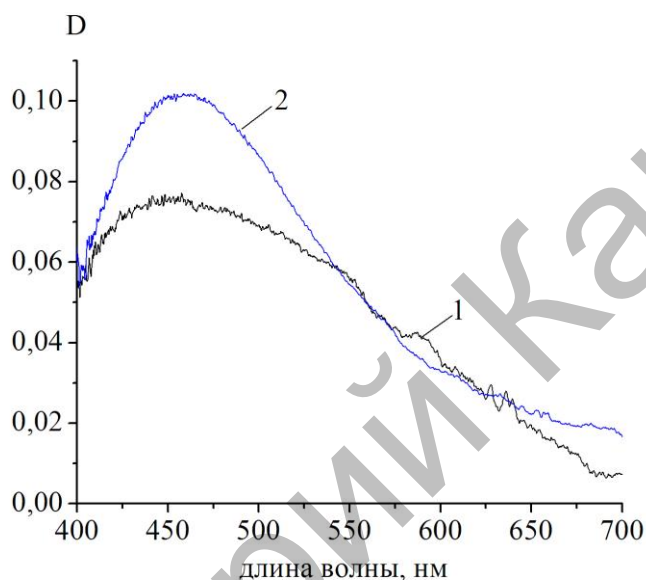


Рис. 89. СЭМ изображение наночастиц серебра на поверхности ИТО (а) и фотоактивного слоя РЗНТ:РСВМ (б)

На рисунке 90 показаны оптические спектры поглощения плазмонных НЧ серебра. Как видно из рисунка (кривая 1) полоса поглощения НЧ серебра на поверхности ИТО имеет максимум на длине волны $\lambda_1^{max}=457$ нм и полуширину $\Delta\lambda_{1/2}^{полн}=217$ нм. Для НЧ серебра (кривая 2) на поверхности РЗНТ/РСВМ максимум длины волны смещается в коротковолновую область $\lambda_1^{max}=451$ нм. Наблюдаемые сдвиги максимума плазмонного резонанса в коротковолновую область, связано с изменением формы НЧ серебра (рисунок 89 (б)).



1 - ИТО -НЧ; 2 - РЗНТ/РСВМ - НЧ

Рис. 90. Спектры поглощения плазмонных НЧ серебра в различных функциональных слоях PSC

На рисунке 91 показаны ВАХ органических солнечных ячеек с НЧ Ag, осажденных в различные функциональные слои ячейки. Измерение ВАХ ячеек проводилось при освещении ячейки со стороны проводящего слоя ИТО. Из представленных кривых ВАХ видно, что при осаждении на поверхность ИТО НЧ серебра (кривая 2) КПД PSC увеличивается в 1,7 раза. При расположении пленки НЧ серебра между PEDOT/PSS и фотоактивным слоем РЗНТ/РСВМ (кривая 4) наблюдается понижение КПД, примерно, в 1,8 раза. В присутствии НЧ серебра на поверхности фотоактивного слоя РЗНТ/РСВМ (кривая 5) наблюдается дальнейшее понижение КПД ячейки. Допирование НЧ серебра в фотоактивный слой РЗНТ/РСВМ (кривая 3), так же приводит к понижению КПД ячейки.

В таблице 25 представлены основные характеристики полимерных солнечных ячеек с НЧ серебра в различных функциональных слоях.

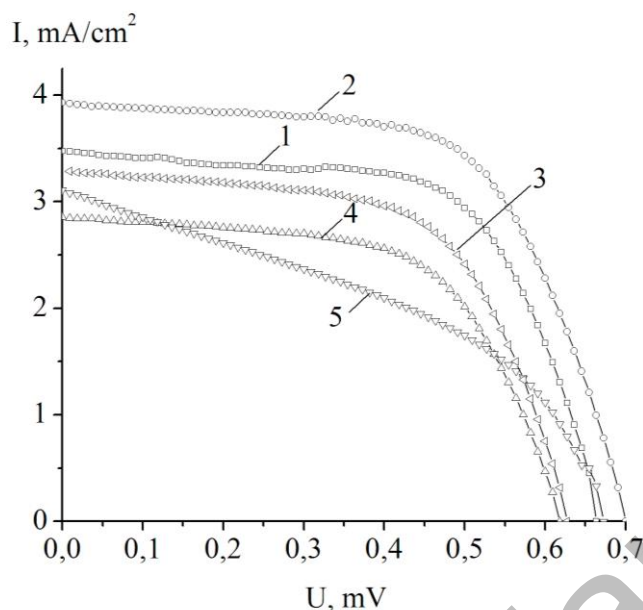


Рис. 91. ВАХ органических солнечных ячеек с внедренными НЧ серебра

Таблица 25 - Характеристики органических солнечных ячеек в присутствии НЧ серебра

Образец	$U_{\text{хх}}$, mV	$I_{\text{кз}}$, mA	U_{max} , mV	I_{max} , mA	FF	η , %
Без НЧ	0,66	1,10	0,49	0,90	0,63	1,46
ITO -НЧ	0,70	1,78	0,50	1,30	0,56	2,10
НЧ допированные в P3HT/PCBM	0,60	0,94	0,35	0,90	0,55	1,10
PEDOT/PSS - НЧ	0,62	0,90	0,30	0,70	0,55	0,84
P3HT/PCBM - НЧ	0,67	0,92	0,20	0,45	0,52	0,36

Электрон-транспортные свойства солнечной ячейки с объемным гетеропереходом исследовались с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). EIS измерения проводились под стандартным симулированным солнечным излучением AM 1.5, 100 мВ/см² (PET PHOTO Emission TECH., INC.) на импедансометре Z-500PRO (Elins), амплитуда и диапазон частоты прикладываемого синусоидального сигнала - 10 мВ и 100 кГц - 100 МГц, соответственно. На рисунке 92 показаны годографы импеданса в координатах Найквиста для органических солнечных ячеек с объемным гетеропереходом.

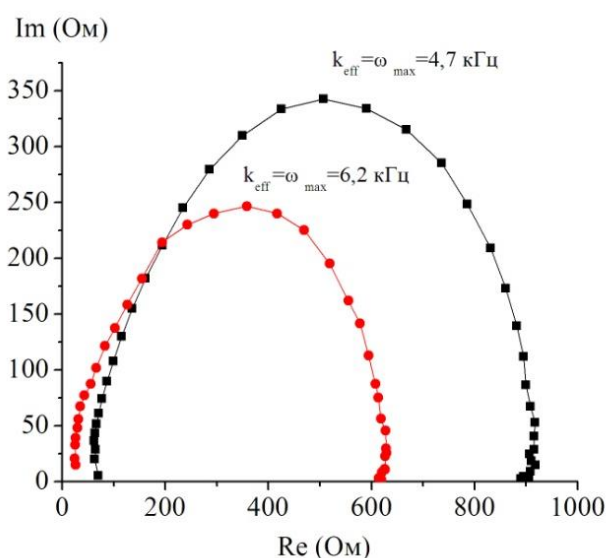


Рис. 92. Спектры импеданса органических солнечных ячеек

Из представленных данных видно, что спектр импеданса состоит из несколько окружностей. По методике, описанной в [6, 7], из центральной дуги спектров импеданса были рассчитаны эффективный коэффициент диффузии электронов D_{eff} , эффективная скорость рекомбинации k_{eff} , эффективное время жизни электрона τ_{eff} , сопротивление электронному транспорту в пленке диоксида титана R_w , сопротивление переноса заряда R_k , связанное с рекомбинацией электрона. Для солнечных ячеек с допированными наночастицами серебра в слоях PEDOT/PSS-НЧ и P3HT/PCBM-НЧ спектры импеданса не регистрировались. Это свидетельствует о том, что ячейки имеют низкую эффективность работы. Полученные результаты представлены в таблице 26.

Таблица 26 - Электротранспортные параметры органических солнечных ячеек

Температура отжига	D_{eff}	k_{eff} (c^{-1})	τ_{eff} (с)	R_k (Ом)	R_w (Ом)
Без НЧ	$9.9 \cdot 10^{-5}$	4714	0,0002	850	69
ITO -НЧ	$4.7 \cdot 10^{-5}$	6250	0,00016	600	26

Из табличных данных видно, что сопротивление электронному транспорту в солнечных ячейках в отсутствие НЧ серебра (R_w) выше, чем в солнечных ячейках с НЧ серебра.

Таким образом, значительное увеличение КПД наблюдается у солнечной ячейки, в которой содержатся наночастицы серебра в слоях ITO-НЧ, допирование наночастиц серебра в функциональные слой PEDOT/PSS и P3HT/PCBM приводит к уменьшению преобразование солнечной энергии в электрическую. Причины изменений ВАХ в пленках PEDOT/PSS-НЧ и

РЗНТ/РСВМ-НЧ не установлены и требуют проведения дальнейших исследований.

Репозиторий КАРГУ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Исследованы процессы поглощения и излучения света органическими молекулами, находящимися в ближнем поле НЧ серебра. Установлено усиление поглощения и флуоресценции красителя при низких концентрациях НЧ серебра (до 10^{-4} моль/л) и тушение при высоких концентрациях НЧ. Длительность флуоресценции РБЖ, равная 3,2 нс, не меняется при добавлении в раствор НЧ серебра.

Причиной увеличения поглощения света молекулами красителя является появление плазмонного резонанса. Вследствие значительного усиления полей вблизи НЧ по сравнению с полем падающей световой волны молекулы красителя, находящиеся в ближнем поле, поглощают и, соответственно, излучают больше, чем в отсутствие в растворе НЧ.

С ростом концентрации НЧ происходит их сближение и образование металлических кластеров. Увеличение размеров НЧ приводит к росту интенсивности рассеянного света в среде. Это может вызвать падение числа возбужденных плазмонных частиц и, как следствие, уменьшение поглощения и флуоресценции красителя.

2. При возбуждении водных растворов РБЖ с концентрацией красителя 10^{-3} моль/л второй гармоникой Nd:YAG лазера при плотности мощности источника накачки $P=0,05$ МВт/см² наблюдается генерация лазерного излучения красителя с максимумом спектра на длине волны 559 нм. При добавлении в раствор красителя НЧ Ag наблюдается рост интенсивности излучения и сужение полосы генерации. Порог генерации уменьшается примерно в 10 раз.

3. При измерении свечения растворов на «отражение» обнаружена суперлюминесценция РБЖ. Вид спектра суперлюминесценции отличается как от вида спектра спонтанной флуоресценции, так и от вида спектра лазерной генерации. Максимум сдвинут в коротковолновую область по сравнению со спектром флуоресценции, совпадает с максимумом спектра генерации. Полуширина спектра суперлюминесценции меньше полуширины спектра флуоресценции, но больше, чем у спектра генерации. В отличие от лазерной генерации для суперлюминесценции характерна меньшая разница величин порога генерации в отсутствие и присутствии в растворе НЧ серебра. Зависимости интенсивности лазерной генерации и суперлюминесценции от концентрации НЧ Ag коррелируют с данными по спонтанной флуоресценции. Это является свидетельством того, что оба вида вынужденного излучения рождаются из спонтанной флуоресценции.

4. Исследования влияния плазмонного резонанса НЧ на поглощение, спонтанное и вынужденное излучение молекул красителя в водно-спиртовых растворах показали, что критические концентрации НЧ, при которых наблюдаются максимумы поглощения и излучения, уменьшаются с увеличением объемной доли спирта в смеси. Это указывает на то, что

вероятность сближения молекул и НЧ в спиртовой среде выше, чем в воде из-за особенностей природы сольватных оболочек растворителей.

5. Для объяснения наблюдаемых изменений в электронных спектрах поглощения, флуоресценции и вынужденного свечения окрашенных растворов с металлическими НЧ предложена модель вынужденных и спонтанных электродипольных переходов в органических молекулах, расположенных в окрестности отдельной металлической НЧ. Модель показывает хорошее качественное согласование между расчетными зависимостями вероятности перехода и экспериментально измеренными спектрами поглощения, что свидетельствует о том, что правильность предложенной модели позволяет теоретически описать эффект проводящих НЧ на радиационные переходы в молекулах органических красителей.

6. Проведены исследования по оптимизации технологии получения анодного ПОА. Изучена морфология поверхности и поперечного скола образцов, полученная на растровом электронном микроскопе Leo Supra 50VP. На поверхности пленки наблюдаются поры одинакового диаметра ~ 50 нм и с расстоянием между порами около 105 нм. На поперечном сколе образца видны параллельные прямые каналы, расположенные перпендикулярно поверхности.

Удельная поверхность пленки была определена методом БЭТ по адсорбции азота на измерительном комплексе «Sorbi MS». Удельная площадь поверхности полученных мембран оксида алюминия составила $15,3 \pm 0,2$ м²/г.

7. Исследования фотолюминесценции ПОА, анодированного в щавелевой кислоте при разных напряжениях, демонстрируют рост интенсивности свечения вследствие уменьшения карбоксилатных примесей. Обработка спектров с использованием аппроксимация кривыми Гаусса дает три полосы свечения F-центров. Кривые кинетики затухания фотолюминесценции носят нелинейный характер на всей временной области. В логарифмических координатах их можно описать комбинацией из трех прямолинейных отрезков с различными временами жизни, что указывает на образование дополнительных центров свечения при анодировании.

8. Проведены исследования по установлению технологических условий допирования пористых пленок оксида алюминия органическими люминофорами, при которых достигаются высокие квантовые выходы их флуоресценции.

9. Исследованы спектральные и люминесцентные свойства пленок анодного оксида алюминия с высокоупорядоченной пористой структурой, допированных молекулами красителя Р6Ж. Квантовый выход флуоресценции красителя в матрице оксида алюминия равен 0,52. Времена жизни возбужденных состояний, рассчитанные из экспоненциальной части кривых затухания, составили 1,7 нс и 3,3 нс для Р6Ж и ПОА соответственно.

10. Установлено, что при плотности мощности источника накачки 0,1 МВт/см² наблюдается лишь спектр лазерно-индуцированной флуоресценции красителя. При достижении мощности источника накачки 0,4 МВт/см² на фоне спектра лазерно-индуцированной флуоресценции появляется узкая полоса вынужденного излучения красителя с максимумом на длине волны 572 нм. При

изменении плотности мощности накачки от 0,1 до 0,8 МВт/см² интенсивность излучения в максимуме спектра увеличивается почти в 50 раз, а $\Delta\lambda_{1/2}$ уменьшается в 7,4 раза. Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность использования пористых пленок анодного оксида алюминия, допированных лазерными красителями, для создания активных элементов квантовой электроники.

11. В результате проведенных исследований отработана методика внедрения НЧ серебра в поры оксида алюминия. Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что НЧ металла закрепляются на внутренних стенках нанопор. Изучение свойств вынужденного излучения пленок анодного оксида алюминия, допированных молекулами красителя Р6Ж, показало, что присутствие НЧ серебра в ПОА приводит к понижению порога генерации вынужденного излучения красителя.

12. Исследовано влияние ЛПР на эффективность преобразования световой энергии в электрическую в сенсibilизированных красителем солнечных ячейках.

13. Измерения спектров поглощения красителей в растворе и на поверхности пористых пленок TiO₂ в присутствии НЧ серебра и без них показали, что в зависимости от концентрации НЧ можно наблюдать или рост или падение поглощательной способности красителя. При малых концентрациях НЧ наблюдается увеличение поглощения красителя. При дальнейшем росте концентрации наблюдается уменьшение поглощения красителя.

14. Изучение релаксационных процессов на фотопроводимости сенсibilизированных красителем солнечных ячейках показало, что с ростом концентрации НЧ в пленке TiO₂ происходит рост величины тока короткого замыкания. Определение величины подвижности фотоэлектронов в сенсibilизированных красителем солнечных ячейках с НЧ серебра позволило определить, что рост тока короткого замыкания связан с ростом концентрации генерированных фотоэлектронов. Рост генерации фотоэлектронов может быть связан с увеличением поглощательной способности красителя в присутствии НЧ серебра в пленке TiO₂.

15. Изучено влияние локализованного плазмонного резонанса островковых пленок серебра на трансформацию световой энергии в полимерных пленках РЗНТ. Показано, что нанесение молекул полимера РЗНТ на поверхность плазмонных островковых пленок серебра приводит к увеличению интенсивности поглощения и флуоресценции пленок полимера РЗНТ.

16. Проведено исследование влияния плазмонных НЧ серебра на параметры органической солнечной ячейки с объемным гетеропереходом. Показано, что добавление в конструкцию ячейки НЧ серебра изменяет параметры ВАХ. Установлено, что при регистрации ВАХ солнечных ячеек на эффекте плазмонного резонанса было зарегистрировано увеличение фотовольтаических параметров ячейки в 1,6 раза.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Маркушев В.М., Золин В.Ф., Брискина Ч.М. Люминесценция и индуцированное излучение неодима в порошках двойного молибдата натрия-лантана // Квантовая электроника. - 2009. - Т. 179, № 9. - С 1003-1007.
- 2 Lawandy N.M., Balachandran R.M. et.al. Laser action in strongly scattering media // Nature. - 1994. - Vol. 368. - P. 436-438.
- 3 Alfano R.R., Liang X., Wang L., Ho P.P. Time-Resolved Imaging of Translucent Droplets in Highly Scattering Turbid Media // Science. - 1994. - Vol. 264. - P. 1913-1915.
- 4 Kim W., Safonov V.P., Shalaev V.M., Armstrong R.L. Fractals in Microcavities: Giant Coupled, Multiplicative Enhancement of Optical Responses // Phys. Rev. Lett. -1999. -Vol. 82. - P. 4811-4815.
- 5 Климов В.В. Наноплазмоника. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. - 480 с.
- 6 Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence // Phys. Rev. Lett. - 2006. - Vol. 96. - P. 113002-113005.
- 7 Akimov A.V. et al. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots // Nature. - 2007. - Vol. 450. - P. 402-406.
- 8 Atwater H.A. The promise of plasmonics // Scientific American. - 2007. - Vol. 296, № 4. - P. 56-62.
- 9 Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W. Surface plasmon subwavelength optics // Nature. - 2003. - Vol. 424. - P. 824-830.
- 10 Smith D.R., Pendry J.B., Wiltshire C.K., Metamaterials and negative refractive index // Science. - 2004. - Vol. 305. - P. 788-792.
- 11 Shalaev V.M. Optical negative-index metamaterials // Nature photonics. - 2007. - Vol. 1. - P. 41-48.
- 12 Климов В.В. Наноплазмоника // УФН. -2008. - Т. 178, № 8. - С. 875-880.
- 13 Polman A. Plasmonics applied // Science. - 2008. - Vol. 322. - P. 868-869.
- 14 Тиходеев С.Г., Гиппиус Н.А., Шубина Т.В. Плазмон-поляритонные эффекты в наноструктурированных металл-диэлектрических фотонных кристаллах и метаматериалах // УФН. - 2009. - Т. 179, № 9. - С 1003-1007.
- 15 Майер С.А. Плазмоника: теория и приложения. - М. - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. - 296 с.
- 16 Raether H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. - New York. - Springer, 1988. - 136 p.
- 17 Papavassiliou G.C. Optical properties of small inorganic and organic metal particles // Progress in Solid State Chemistry. - 1979. - Vol. 12. - P. 185-271.
- 18 Астапенко В.А. Электромагнитные процессы в среде, наноплазмоника и метаматериалы: учебное пособие. - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2012. - 584 с.
- 19 Новотный Л., Хехт Б. Основы нанооптики. - М.: Физматлит, 2009. - 484 с.
- 20 Крутяков Ю.Л., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. - 2008. - Т. 77, № 3. - С. 242-265.

21 Vedraïne S., Gernigon V., Torchio Ph., Flory F., Heiser T., Leveque P., Escoubas L. Surface plasmon effect on metallic nanoparticles integrated in organic solar cells // Proc. SPIE. - 2011. - Vol. 172. - P. 1-7.

22 Henglein A. Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition // J. Phys. Chem. - 1993. - Vol. 97. - P. 5457-5471.

23 Kamat P.V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles // J. Phys. Chem. - 2002. - Vol. 106. - P. 7729-7744.

24 Aussenegg F.R., Leitner A., Lippitsch M.E, Reinisch H., Riegler M. Novel aspects of fluorescence lifetime for molecules positioned close to metal surfaces // Surf. Sci. - 1987. - Vol. 189/190, № 139 - P. 935-945.

25 Prasad P. Nanophotonics. - New Jersey. - Hoboken, 2004. - 415 p.

26 Leverette C.L., Jacobs S.A., Shanmukh S., Chaney S.B., Dluhy R.A., Zhao Y.P. Aligned silver nanorod arrays as substrates for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy // Appl. Spect. - 2006. - Vol. 60. - P. 906-913.

27 Canamares M.V., Garcia-Ramos J.V., Sanchez-Cortes S., Castillejo M., Oujja M., Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: A study of the enhancement factor and the interfacial properties // J. Colloid. Interface. Sci. - 2008. - Vol. 326. - P. 103-109.

28 Santhi A., Umadevi M., Ramakrishnan V., Radhakrishnan P., Nampoori V.P. Effect of silver nano particles on the fluorescence quantum yield of Rhodamine 6G determined using dual beam thermal lens method Spectrochim // Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. - 2004. - Vol. 60. - P. 1077-1081.

29 Moulin E., Sukmanowski J., Schulte M., Gordijn A., Royer F.X., Stiebig H. Thin-film silicon solar cells with integrated silver nanoparticles // Thin Solid Films. - 2008. - Vol. 516, № 20. - P. 6813-6817.

30 Garoff S., Weitz D.A., Gersten J.I. Electrodynamics at rough metal surfaces: photochemistry and luminescence of adsorbates near metal - island films // J. Chem. Phys. - 1984. - Vol. 81, № 11. - P. 5189-5200.

31 Shalaev V. M. Nonlinear optics of random media. - Berlin: Springer-Verlag, 2000. - 159 p.

32 Shubin V.A. Surface-plasmon enhanced radiation effects in confined photonic systems // J. of Lightwave Technology. - 1999. - Vol. 17, № 11. - P. 2183-2189.

33 Муха Ю.П., Еременко А.М., Смирнова Н.П., Валах М.Я., Джаган В.И. Усиление поглощения и флуоресценции молекул родамина 6Ж вблизи наночастиц золота в матрице SiO₂ // Химия, физика и технология поверхности. - 2011. - Т. 2., № 3. - С. 284-288.

34 Hua X.M., Gersten J.I., Nitzan A. Theory of energy transfer between molecules near solid state particles // J. Chem Phys. - 1985. - Vol. 83, №7. - P. 3650-3659.

35 Strekal N., Maskevich A., Maskevich S., Jardillier J.C., Nabiev I. Selective enhancement of Raman or fluorescence spectra of biomolecules using specifically annealed thick gold films // Biopolymers (Biospectroscopy). - 2000. - Vol. 57. - P. 325-328.

36 Герман А.Е., Гачко Г.А.. Зависимость усиления ГКР и флуоресценции от расстояния между адсорбируемой молекулой и металлической поверхностью // Журн. прикл. спект. - 2001. - Т. 68, № 6. - P. 757-760.

37 Климов В.В., Дюклуа М., Летохов В.С., Спонтанное излучение атома в присутствии нанотел // Квантовая электроника. - 2001. - Т. 31, № 7. - С. 569-586.

38 Ganeev R.A., Baba M., Rysanyanski A.I., Suzuki M., Kuroda H. Laser ablation of gallium arsenide in different solutions // Opt. Spectrosc. - 2005. - Vol. 99. - P. 1006-1011.

39 Santhi A.J., Hari M., Mathew S., Sharma G., Soumya V.M. Hadiya, P. Radhakrishnan V.P.N. Thermal diffusivity of rhodamine 6G incorporated in silver nanofluid measured using mode-matched thermal lens technique // Nampoori. Optics Communications. - 2010. - Vol. 283. - P. 313-317.

40 Basheer N.S., Kumar B.R., Kurian A., George S.D. Thermal lens probing of distant dependent fluorescence quenching of Rhodamine 6G by silver nanoparticles // Journal of Luminescence. - 2013. - Vol. 137. -P. 225-229.

41 Zhao J., Jensen L., Sung J., Zou S., Schatz G.C., Van Duyne R.P. Interaction of plasmon and molecular resonances for rhodamine 6G adsorbed on silver nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. - 2007. - Vol. 129, № 24. - P. 7647-7656.

42 Wang P., Zhao X., Li B. Plasmon-enhanced yellow light emission in hybrid nanostructures formed by fluorescent molecules and polymer // Nano Energy. - 2011. - Vol. 1. - P. 152-158.

43 Reisfeld R., Levchenko V., Saraidarov T., Behrendt M., Kuklin'ski B., Grinberg M. Fluorescence intensification of Rhodamine 6G in Zirconia-Glymo glasses // Optical Materials. - 2012. - Vol. 34. - P. 2021-2024.

44 Ragab Alaa EL-din E.A., Gadallah A., Mona B. Mohamed, Azzouz I.M. Effect of silver NPs plasmon on optical properties of fluorescein dye // Optics & Laser Technology. - 2013. - Vol. 52. - P. 109-112.

45 Yan J.Y, Zhang W., Duan S., Zhao X.G., Govorov A.O. Optical properties of coupled metal-semiconductor and metal-molecule nanocrystal complexes: the role of multipole effects // Phys. Rev. B. - 2008. - Vol. 77. - P. 165301-165309.

46 Vasa P., Pomraenke R., Schwieger S., Mazur Y.I., Kunets V., Srinivasan P., Johnson E., Kihm J., Kim D., Runge E. Coherent exciton-surface-plasmonpolariton interaction in hybrid metal-semiconductor nanostructures // Phys. Rev. Lett. - 2008. - Vol. 101. - P. 116801-116806.

47 Faraday M. The Bakerian Lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light // Philos. Trans. R. Soc. London. - 1857. - Vol. 147. - P.145-181.

48 Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // Discuss. Faraday Soc. - 1951. - Vol. 11. - P. 55-75.

49 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М: Химия, 2000. - 672 с.

50 Schmid G. Ionically cross-linked gold clusters and gold nanoparticles // Angew. Chem. Int. Ed. - 2008. - Vol. 47. - P. 3496-3498.

51 Kumar C.S., Hormes J., Leuschner C. Nanofabrication towards biomedical applications: techniques, tools, applications, and impact. - Weinheim: Wiley -VCH Verlag GmbH & Co, 2006. - 442 p.

52 Morones J.R., Frey W. Environmentally sensitive silver nanoparticles of controlled size synthesized with PNIPAM as a nucleating and capping agent // *Langmuir*. - 2007. - Vol. 23. - P. 8180-8186.

53 Mohan Y.M., Premkumar T., Lee K., Geckeler K.E. Fabrication of silver nanoparticles in hydrogel networks // *Macromol. Rapid Commun.* - 2006. - Vol. 27. - P. 1346-1354.

54 Wada Y., Kobayashi T., Yamasaki H., Sakata T., Hasegawa N., Mori H., Tsukahara Y. Nanohybrid polymer prepared by successive polymerization of methacrylate monomer containing silver nanoparticles in situ prepared under microwave irradiation // *Polymer*. - 2007. - Vol. 48, № 6. - P. 1441-1444.

55 Sergeev B.M., Sergeev G.B. Photoreduction of Ag⁺ ions and coalescence of silver nanoparticles in aqueous polyacrylate solutions // *Colloid J.* - 2007. - Vol. 69, № 5. - P. 639-642.

56 Ho C.H., Tobis J., Sprich C., Thomann R., Tiller J.C. Nanoseparated polymeric networks with multiple antimicrobial properties // *Adv. Mater.* - 2004. - Vol. 16, № 12. - P. 957-961.

57 Chen C.Y., Chen C.Y. Formation of silver nanoparticles on a chelating copolymer film containing iminodiacetic acid // *Thin Solid Films*. - 2005. - Vol. 484. - P. 68-72.

58 Yoo S.I., Kwon J.H., Sohn B.H. Single layers of diblock copolymer micelles for the fabrication of arrays of nanoparticles // *J. Mater. Chem.* - 2007. - Vol. 17. - P. 2969-2975.

59 Lei Z., Wei X., Zhang L., Bi S. Amphiphilic core-shell particles as carrier systems for metallic nanoparticles // *Colloid. Surface. A*. - 2008. - Vol. 317. - P. 705-710.

60 Cai M., Chen J., Zhou J. Reduction and morphology of silver nanoparticles via liquid-liquid method // *Appl. Surf. Sci.* - 2004. - Vol. 226. - P. 422-426.

61 Brust M., Kiely C.J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review // *Colloid. Surface. A*. - 2002. - Vol. 202. - P. 175-186.

62 Rao N.R., Kulkarni G.U., Govindaraj A., Satishkumar B.C., Thomas P.J. Metal nanoparticles, nanowires, and carbon nanotubes // *Pure Appl. Chem.* - 2000. - Vol. 72, № 1. - P. 21-33.

63 Voronov A., Kohut A., Peukert W. Synthesis of amphiphilic silver nanoparticles in nanoreactors from invertible polyester // *Langmuir*. - 2007. - Vol. 23. - P. 360-363.

64 Luo C., Zhang Y., Zeng X., Zeng Y., Wang Y. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles // *J. Colloid. Interf. Sci.* - 2005. - Vol. 288. - P. 444-448.

65 Tian C., Mao B., Wang E., Kang Z., Song Y., Wang C., Li S., Xu L. One-step, size-controllable synthesis of stable Ag nanoparticles // *Nanotechnology*. - 2007. - Vol. 18. - P. 607-610.

66 Zeng Q., Jiang X., Yu A., Lu G.M. Growth mechanisms of silver nanoparticles: a molecular dynamics study // *Nanotechnology*. - 2007. - Vol. 18, № 3. - P. 708-714.

67 Liu H.G., Xiao F., Wang C.W., Lee Y.I., Xue Q., Chen X., Qian D.J., Hao J., Jiang J. One-step synthesis of silver nanoparticles at the air-water interface using different methods // *Nanotechnology*. - 2008. - Vol. 19, № 5. - P. 055603-055609.

68 Komarneni S., Katsuki H., Li D., Bhalla A. S. Microwave - polyol process for metal nanophases // *J. Phys-Condens. Mat.* - 2004. - Vol. 16. - P. 1305-1312.

69 Xu R., Xie T., Zhao Y., Li Y. Single-crystal metal nanoplatelets: cobalt, nickel, copper, and silver // *Cryst. Growth Des.* - 2007. - Vol. 7, № 9. - P. 1904-1911.

70 Cao Z., Fu H., Kang L., Huang L., Zhai T., Ma Y., Yao J. Rapid room-temperature synthesis of silver nanoplates with tunable in-plane surface plasmon resonance from visible to near-IR // *J. Mater. Chem.* - 2008. - Vol. 18. - P. 2673-2678.

71 Liz-Marzan L. M., Lado-Tourino I. Reduction and stabilization of silver nanoparticles in ethanol by nonionic surfactants // *Langmuir*. - 1996. - Vol. 12. - P. 3585-3589.

72 Jain P., Pradeep T. Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter // *Biotechnol. Bioeng.* - 2006. - Vol. 90, № 1. - P. 59-63.

73 Tian X., Wang W., Cao G. A facile aqueous-phase route for the synthesis of silver nanoplates // *Mater. Lett.* - 2007. - Vol. 61. - P. 130-133.

74 Jia H., Xu W., An J., Li D., Zhao B. A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation // *Spectrochim. Acta. A.* - 2006. - Vol. 64. - P. 956-960.

75 Jin R., Cao Y., Mirkin C.A., Kelly K.L., Schatz G.C., Zheng J.G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science*. - 2001. - Vol. 294. - P. 1901-1903.

76 Bakshi M.S., Possmayer F., Petersen N. O. Role of different phospholipids in the synthesis of pearl-necklace-type gold-silver bimetallic nanoparticles as bioconjugate materials // *J. Phys. Chem. C.* - 2007. - Vol. 111. - P. 14113-14124.

77 Gaddy G.A., Korchev A.S., McLain J.L., Slaten B.L., Steigerwalt E.S., Mills G. Light-induced formation of silver particles and clusters in crosslinked PVA/PAA films // *J. Phys. Chem. B.* - 2004. - Vol. 108. - P. 14850-14857.

78 Porel S., Singh S., Harsha S.S., Rao D.N., Radhakrishnan T. P. Nanoparticle-embedded polymer: in situ synthesis, free-standing films with highly monodisperse silver nanoparticles and optical limiting // *Chem. Mater.* - 2005. - Vol. 17. - P. 9-12.

79 Korchev A.S., Bozack M.J., Slaten B.L., Mills G. Polymer-initiated photogeneration of silver nanoparticles in SPEEK/PVA films: direct metal photopatterning // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - Vol. 126. - P. 10-11.

80 Bogle K.A., Dhole S.D., Bhoraskar V.N. Silver nanoparticles - synthesis and size control by electron irradiation // *Nanotechnology*. - 2006. - Vol. 17. - P. 3204-3208.

81 Mahapatra S.K., Bogle K.A., Dhole S.D., Bhoraskar V.N. Synthesis of gold and silver nanoparticles by electron irradiation at 5-15 keV energy // *Nanotechnology*. - 2007. - Vol. 18, № 13. - P. 135602-135610.

82 Badr Y., Mahmoud M.A. Enhancement of the optical properties of poly vinyl alcohol by doping with silver nanoparticles // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2006. - Vol. 99. - P. 3608-3614.

83 Lin W.C., Yang M.C. Novel silver/poly(vinyl alcohol) nanocomposites for surface-enhanced raman scattering-active substrates // *Macromol. Rapid Commun.* - 2005. - Vol. 26. - P. 1942-1947.

84 Krkljes A.N., Marinovic-Cincovic M.T., Kacarevic-Popovic Z.M., Nedeljkovic J.M. Radiolytic synthesis and characterization of Ag-PVA nanocomposites // *Eur. Polym. J.* - 2007. - Vol. 43. - P. 2171-2176.

85 Fritzsche W., Porwol H., Wiegand A., Bornmann S., Kobler J. M. In-situ formation of Ag-containing nanoparticles in thin polymer films // *Nanostruct. Mater.* - 1998. - Vol. 10, № 1. - P. 89-97.

86 Kim J.W., Lee J.E., Kim S.J., Lee J.S., Ryu J. H., Kim J., Han S.H., Chang I.S., Suh K.D. Synthesis of silver/polymer colloidal composites from surface-functional porous polymer microspheres // *Polymer*. - 2004. - Vol. 45. - P. 4741-4747.

87 Temgire M.K., Joshi S.S. Optical and structural studies of silver nanoparticles // *Radiat. Phys. Chem.* - 2004. - Vol. 71. - P. 1039-1044.

88 Patakfalvi R., Viranyi Z., Dekany I. Kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions // *Colloid. Polym. Sci.* - 2004. - Vol. 283. - P. 299-305.

89 Patakfalvi R., Papp S., Dekany I. The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers // *J. Nanopart. Res.* - 2007. - Vol. 9. - P. 353-364.

90 Liu J., Ong W., Kaifer A.E. A "Macrocyclic effect" on the formation of capped silver nanoparticles in DMF // *Langmuir*. - 2002. - Vol. 18. - P. 5981-5983.

91 Patakfalvi R., Diaz D., Velasco-Arias D., Rodriguez-Gattorno G., Santiago-Jacinto P. Synthesis and direct interactions of silver colloidal nanoparticles with pollutant gases // *Colloid. Polym. Sci.* - 2008. - Vol. 286. - P. 67-77.

92 Gao J., Fu J., Lin C., Lin J., Han Y., Yu X., Pan C. Formation and photoluminescence of silver nanoparticles stabilized by a two-armed polymer with a crown ether core // *Langmuir*. - 2004. - Vol. 20. - P. 9775-9779.

93 Tu W., Liu H. Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal clusters by microwave irradiation // *J. Mater. Chem.* - 2000. - Vol. 10. - P. 2207-2211.

94 Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V., Kopeikin V.V., Buffat P.A. Stability of Ag nanoparticles dispersed in amphiphilic organic matrix // *J. Cryst. Growth*. - 2005. - Vol. 275. - P. 2351-2356.

95 Navaladian S., Viswanathan B., Varadarajan T. K., Viswanath R.P. Microwave-assisted rapid synthesis of anisotropic Ag nanoparticles by solid state transformation // *Nanotechnology*. - 2008. - Vol. 19. - P. 045603-045610.

96 Silvert P.Y., Herrera-Urbina R., Duvauchelle N., Vijayakrishnan V., Tekaiia-Elhsissen K. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1 - Synthesis and characterization // *J. Mater. Chem.* - 1996. - Vol. 6, № 4. - P. 573-577.

97 Silvert P.Y., Herrera-Urbina R., Tekaiia-Elhsissen K. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2 - Mechanism of particle formation // *J. Mater. Chem.* - 1997. - Vol. 7, № 2. - P. 293-299.

98 Wiley B., Sun Y., Xia Y. Polyol synthesis of silver nanostructures: control of product morphology with Fe(II) or Fe(III) species // *Langmuir.* - 2005. - Vol. 21, № 18. - P. 8077-8080.

99 Choi B.H., Lee H.H., Jin S., Chun S., Kim S.H. Characterization of the optical properties of silver nanoparticle films // *Nanotechnology.* - 2007. - Vol. 18, № 7. - P. 075706-075712.

100 Kim D., Jeong S., Moon J. Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection // *Nanotechnology.* - 2006. - Vol. 17. - P. 4019-4024.

101 Shao K., Yao J. Preparation of silver nanoparticles via a non-template method // *Mater. Lett.* - 2006. - Vol. 60. - P. 3826-3829.

102 Wang Y., Li Y., Yang S., Zhang G., An D., Wang C., Yang Q., Chen X., Jing X., Wei Y. A convenient route to polyvinyl pyrrolidone/silver nanocomposite by electrospinning // *Nanotechnology.* - 2006. - Vol. 17. - P. 3304-3307.

103 Suh P.M., Moon H.R., Lee E.Y., Jang S.Y. A redox-active two-dimensional coordination polymer: preparation of silver and gold nanoparticles and crystal dynamics on guest removal // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - Vol. 128. - P. 4710-4718.

104 Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L.M. Synthesis of silver nanoprisms in DMF // *Nano Lett.* - 2002. - Vol. 2, № 8. - P. 903-905.

105 Ayyappan S., Gopalan R.S., Subbanna G.N., Rao N.R. Nanoparticles of Ag, Au, Pd, and Cu produced by alcohol reduction of the salts // *J. Mater. Res.* - 1997. - Vol. 12, № 2. - P. 398-401.

106 Jiang G.H., Wang L., Chen T., Yu H.J., Wang J.J. Preparation and characterization of dendritic silver nanoparticles // *J. Mater. Sci.* - 2005. - Vol. 40, № 7. - P. 1681-1683.

107 Ray S., Das A.K., Banerjee A. Smart oligopeptide gels: in situ formation and stabilization of gold and silver nanoparticles within supramolecular organogel networks // *Chem. Commun.* - 2006. - Vol. 26. - P. 2816-2818.

108 Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF // *Langmuir.* - 2002. - Vol. 18. - P. 2888-2894.

109 Amendola V., Polizzi S., Meneghetti M. Free silver nanoparticles synthesized by laser ablation in organic solvents and their easy functionalization // *Langmuir.* - 2007. - Vol. 23. - P. 6766-6770.

110 Zhang J., Li X., Sun X., Li Y. Surface enhanced Raman scattering effects of silver colloids with different shapes // *J. Phys. Chem. B.* - 2005. - Vol. 109. - P. 12544-12548.

111 Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. Formation and stabilization of silver nanoparticles through reduction by N,N-dimethylformamide // *Langmuir.* - 1999. - Vol. 15. - P. 948-951.

112 Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. Reduction of silver nanoparticles in DMF. Formation of monolayers and stable colloids // *Pure Appl. Chem.* - 2000. - Vol. 72, № 1. - P. 83-90.

113 Sarkar A., Kapoor S., Mukherjee T. Preparation, characterization, and surface modification of silver nanoparticles in formamide // J. Phys. Chem. B. - 2005. - Vol. 109. - P. 7698-7704.

114 Wadkar M.M., Chaudhari V.R., Haram S.K. Synthesis and characterization of stable organosols of silver nanoparticles by electrochemical dissolution of silver in DMSO // J. Phys. Chem. B. - 2006. - Vol. 110. - P. 20889-20894.

115 Huang L., Jiang H., Zhang J., Zhang Z., Zhang P. Synthesis of copper nanoparticles containing diamond-like carbon films by electrochemical method // Electrochem. Commun. - 2006. - Vol. 8. - P. 262-266.

116 Rodriguez-Gattorno G., Diaz D., Rendon L., Hernandez-Segura G.O. Metallic nanoparticles from spontaneous reduction of silver(I) in DMSO. Interaction between nitric oxide and silver nanoparticles // J. Phys. Chem. B. - 2002. - Vol. 106. - P. 2482-2487.

117 Lee K.J., Jun B.H., Choi J., Lee Y.I., Joung J., Oh Y.S. Environmentally friendly synthesis of organic-soluble silver nanoparticles for printed electronics // Nanotechnology. - 2007. - Vol. 18, № 33. - P. 335601- 335608.

118 Chen Q., Shen X., Gao H. One-step synthesis of silver-poly(4-vinylpyridine) hybrid microgels by g-irradiation and surfactant-free emulsion polymerisation // Colloid. Surface. A. - 2006. - Vol. 275. - P. 45-49.

119 Compton J., Thompson D., Kranbuehl D., Ohl S., Gain O., David L., Espuche E. Hybrid films of polyimide containing in situ generated silver or palladium nanoparticles: Effect of the particle precursor and of the processing conditions on the morphology and the gas permeability // Polymer. - 2006. - Vol. 47. - P. 5303-5313.

120 Jin R., Cao Y.C., Hao E., Metraux G.S., Schatz G.C., Mirkin C.A. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation // Nature. - 2003. - Vol. 425. - P. 487-490.

121 Schmid G. Nanoparticles: From theory to application. - Weinheim: Wiley - VCH Verlag GmbH & Co, 2004. - 444 p.

122 Pomogailo A.D., Kestelman V.N. Metallopolymer nanocomposites. - Heidelberg: Springer, 2005. - 563 p.

123 Leff D.V., Brandt L., Heath J.R. Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines // Langmuir. - 1996. - Vol. 12, № 20. - P. 4723-4730.

124 Lu Y., Yu M., Drechsler M., Ballauff M. Ag nanocomposite particles: preparation, characterization and application // Macromol. Symp. - 2007. - Vol. 254. - P. 97-102.

125 Pal S., Tak Y.K., Song J.M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli* // Appl. Environ. Microbiol. - 2007. - Vol. 73, № 6. - P. 1712-1720.

126 Shrivastava S., Bera T., Roy A., Singh G., Ramachandrarao P., Dash D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles // Nanotechnology. - 2007. - Vol. 18, № 22. - P. 225103-225107.

127 Ren X., Chen D., Tang F. Shape-controlled synthesis of copper colloids with a simple chemical route // *J. Phys. Chem. B.* - 2005. - Vol. 109. - P. 15803-15807.

128 Toshima N., Sugimoto T. Fine particles: synthesis, characterization, and mechanisms of growth. Surfactant science series. - New York: Marcel Dekker, 2000. - 738 p.

129 Herricks T., Chen J., Xia Y. Polyol synthesis of platinum nanoparticles: control of morphology with sodium nitrate // *Nano Lett.* - 2004. - Vol. 4, № 12. - P. 2367-2371.

130 Sun Y., Gates B., Mayers B., Xia Y. Crystalline silver nanowires by soft solution processing // *Nano Lett.* - 2002. - Vol. 2, № 2. - P. 165-168.

131 Sun Y., Mayers B., Herricks T., Xia Y. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence // *Nano Lett.* - 2003. - Vol. 3, № 7. - P. 955-960.

132 Tuval T., Gedanken A. A microwave-assisted polyol method for the deposition of silver nanoparticles on silica spheres // *Nanotechnology.* - 2007. - Vol. 18, № 25. - P. 255601-255605.

133 Sawai O., Oshima Y. Mechanism of silver nano-particles formation on alumina using supercritical water // *J. Mater. Sci.* - 2008. - Vol. 43. - P. 2293-2299.

134 Liu X.M., Miao S.B., Ji B.M. Fabrication of novel Cu microspheres assembled with nanoparticles by a solvothermal reduction route // *J. Phys. Chem. Solids.* - 2007. - Vol. 68. - P. 1375-1379.

135 Hoppe C.E., Lazzari M., Pardinas-Blanco I., Lopez-Quintela M. A. One-step synthesis of gold and silver hydrosols using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a reducing agent // *Langmuir.* - 2006. - Vol. 22. - P. 7027-7034.

136 Washio I., Xiong Y., Yin Y., Xia Y. Reduction by the end groups of poly(vinyl pyrrolidone): a new and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates // *Adv. Mater.* - 2006. - Vol. 18. - P. 1745-1749.

137 Tsuji M., Hashimoto M., Nishizawa Y., Kubokawa M., Tsuji T. Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution // *Chem. Eur. J.* - 2005. - Vol. 11. - P. 440-452.

138 Choi S.H., Zhang Y.P., Gopalan A., Lee K.P., Kang H.D. Preparation of catalytically efficient precious metallic colloids by γ -irradiation and characterization // *Colloid. Surface. A.* - 2005. - Vol. 256. - P. 165-170.

139 Ершов Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // *Рос. Хим. Ж.* - 2001. - Т.45, № 3. - С. 20-30.

140 Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю.Д. Третьякова. - М.: Физматлит, 2010. - 264 с.

141 Luo N., Mao L., Jiang L., Zhan J., Wu Z., Wu D. Directly ultraviolet photochemical deposition of silver nanoparticles on silica spheres: Preparation and characterization // *Mater. Lett.* - 2009. - Vol. 63. - P. 154-156.

142 Yang X., Lu Y. Preparation of polypyrrole-coated silver nanoparticles by one-step UV-induced polymerization // *Mater. Lett.* - 2005. - Vol. 59. - P. 2484-2487.

- 143 Сергеев Б.М., Сергеев Г.Б. Фотовосстановление ионов Ag^+ и коалесценция наночастиц серебра в водных растворах полиакрилата // Коллоид. журн. - 2007. - Т.69, № 5. - С. 680-683.
- 144 Tang H., Li F., Shinar J. Bright high efficiency blue organic light-emitting diodes with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ cathodes // Appl. Phys. Lett. -1997. - Vol. 71. - P. 2560-2564.
- 145 Li F., Tang H., Andereg J., Shinar J. Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light emitting diodes with the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ cathode // Appl. Phys. Lett. - 1997. - Vol. 70. - P. 1233-1239.
- 146 Takmakov P., Vlasiouk I. Smirnov S. Application of anodized aluminum in fluorescence detection of biological species // Anal Bioanal Chem. - 2006. - Vol. 385. - P. 954-958.
- 147 Penumetcha S.S., Kona R., Jonathan L. Hardin, Andrew L. Molder and erich D. steinle monitoring transport across modified nanoporous alumina membranes // Sensors. -2007. - Vol. 7. - P. 2942-2952.
- 148 Napolskii K.S., Barczuk P.J., Vassiliev S.Yu., Veresov A.G., Tsirlina G.A., Kulesza P.J. Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity // Electrochim. Acta. - 2007. - Vol. 52, № 28. - P. 7910-7919.
- 149 Diggle J.W., Downie T.C., Coulding C. W. Anodic oxide films on aluminum // Chem. Rev. - 1969. - Vol. 69. - P. 365-405.
- 150 Trivinho-Strixino F., Guerreiro H., Gomes C., Pereira E., Guimaraes F. Actove waveguide effects from porous anodic alumina: An optical sensor proposition // Appl. Phys. Lett. - 2010. - Vol. 97. - P. 1-3.
- 151 Du Y., Cai W.L., Mo C.M., Chen J., Zhang L.D., Zhu X.G. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays // Appl. Phys. Lett. - 1999. - Vol. 74. - P. 2951-2953.
- 152 Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn RB., Gösele U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule // Nano Lett. - 2002. - Vol. 2. - P. 677-680.
- 153 Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // Nat. Mater. - 2006. - Vol. 5. - P. 741-747.
- 154 Diggle J.W., Downie T.C., Coulding C.W. Anodic oxide films on aluminum // Chem. Rev. - 1969. - Vol. 69. - P. 365-405.
- 155 Tajima S., Baba N., Shimizu K., Mizuki I. Effect of heat treatment of anodic oxide films on aluminium on their photoluminescent properties // Electrocomponent Science and Technology. - 1976. - Vol. 3. - P. 91-95.
- 156 Bard A.J. Encyclopedia of electrochemistry of the elements. - New York: M. Dekker, 1973. - 435 p.
- 157 Thompson G.E., Xu Y., Skeldon P., Shimizu K., Han S.H., Wood G.C. Anodic oxidation of aluminium // Philos. Mag. B. - 1987. - Vol. 55. - P. 651-667.
- 158 Komarov F.F., Mudryi A.V., Vlasukova L.A. The intense blue luminescence of anodic aluminum oxide // Optics and Spectroscopy. - 2008. - Vol. 104, № 2. - P. 272-275.

159 Аверин И.А., Губич И.А., Дарвин В.Ю., Печерская Р.М. Формирование и исследование матриц пористого оксида алюминия с упорядоченной морфоструктурой // *Материалы Меж. науч.-техн. конф. «INTERMATIC - 2011»*. - Москва, 2011. - С. 33-35.

160 Гаврилов С.А., Кравченко Д.А., Головань Л.А., Зайцев Г.М., Ефимова А.И., Жуков Е.А., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю., Белогорохов А.И. Пористый анодный оксид алюминия для оптоэлектроники и интегральной оптики // *Тр. восьмой межд. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники»*. - Дивноморское, 2002. - С. 16-19.

161 Kukhta A.V., Gorokh G.G., Kolesnik E.E., Mitkovets A.I., Taoubi M.I., Koshin Yu.A., Mozalev A.M. Nanostructured alumina as a cathode of organic light-emitting devices // *Surface Science*. - 2002. - Vol. 507. - P. 593-597.

162 Gaponenko N.V., Sergeev O.V., Stepanova E.A., Parkun V.M., Mudryi A.V., Gnaser H., Misiewicz J., Heiderhoff R., Balk L.J., Thompson G.E. Optical and structural characterization of erbium-doped TiO₂ xerogel films processed on porous anodic alumina // *Electrochem J. Soc.* - 2001. - Vol. 148. - P. 3-9.

163 Wang Y.W., Meng G.W., Zhang L.D., Liang C.H., Zhang J. Catalytic growth of large scale CdS nanowires by physical evaporation // *Chem. Mater.* - 2006. - Vol. 14. - P. 1773-1777.

164 Yeo S.K., Chun J.H., Kwon Y.S. A 3D X-band T/R module package with an anodized aluminum multilayer substrate for phased array radar applications // *IEEE Transactions on advanced packaging*. - 2010. - Vol. 33. - P.883-891.

165 Zhang Z.L., Zheng H.R., Dong J., Yan X.Q., Sun Y., Xu H.X. Surface enhanced fluorescence by porous alumina with nanohole arrays // *Science China physics, mechanics and astronomy*. - 2012. - Vol. 55, № 5. - P. 767-771.

166 Moadhena A., Elhouicheta H., Nosovab L., Oueslatia M. Rhodamine B absorbed by anodic porous alumina: Stokes and anti-Stokes luminescence study // *Journal of luminescence*. - 2007. - Vol. 126. - P. 789-794.

167 Moadhen A., Elhouichet H., Nosova L., Oueslati M. Efficient luminescence from rhodamine 6G absorbed by porous alumina: Excitation mechanisms // *Physica Status Solidi (C)*. - 2007. - Vol. 4, № 6, - P. 2170-2174.

168 Shin H.W., Cho S.Y., Choi K.H., Oh S.L., Kim Y.R. Directional random lasing in dye-TiO₂ doped polymer nanowire array embedded in porous alumina membrane // *Applied Physics Letters*. - 2006. - Vol. 88. - P. 1-3.

169 Mondal B., Saha S.K. Fabrication of SERS substrate using nanoporous anodic alumina template decorated by silver nanoparticles // *Chemical Physics Letters*. - 2010. - Vol. 497. - P. 89-93.

170 Inada T., Uno N., Kato T., Iwamoto Y. Meso-porous alumina capillary tube as a support for high-temperature gas separation membranes by novel pulse sequential anodic oxidation technique // *J. Mater. Res.* - 2005. - Vol. 20, №1. - P. 114-120.

171 Gracheva I.E., Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Plekh M.E. A computer-aided setup for gas-sensing measurements of sensors based on semiconductor

nanocomposites // Instruments and experimental techniques. - 2008. - Vol. 51, № 3. - P. 462-465.

172 Дунаев В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Термические свойства мембран анодного оксида алюминия // Наносистемы: физика, химия, математика. - 2013. - Т. 4, № 1. - С. 120-129.

173 Sheng R.S., Zhu L., Morris M.D. Sedimentation classification of silver colloids for surface-enhanced Raman scattering // Analytical Chemistry. - 1986. - Vol. 58, №6. - P. 1116-1119.

174 Tian Z.Q. Surface-enhanced Raman spectroscopy: advancements and applications // J. Ram. Spect. - 2005. - Vol. 36, № 6. - P. 466-470.

175 Lakowicz J.R. et al. Release of the self-quenching of fluorescence near silver metallic surfaces // Analytical Biochemistry. - 2003. - Vol. 320. - P. 13-20.

176 Homola J., Yee S.S., Gauglitz G., Surface plasmon resonance sensors: review // Sens Actuators B Chem. - 1999. - Vol. 54. - P. 3-15.

177 Oulton R.F. et al. Plasmon lasers at deep subwavelength scale // Nature. - 2009. - Vol. 461. - P. 629-632.

178 Донченко В.А., Землянов Ал.А., Панамарев Н.С., Харенков В.А. Оптические характеристики нанодисперсных активных сред. - Томск: Изд-во НТЛ, 2012. - 128 с.

179 Донченко В.А., Едреев И.А., Землянов Ал.А., Харенков В.А. Особенности суперлюминесценции в растворах РБЖ с агломерированными металлическими наночастицами // Изв. вузов. Физ. - 2013. - Т. 56, № 8. - С. 9-15.

180 Kim W., Safonov V.P., Shalaev V.M., Armstrong R.L. Fractals in Microcavities: Giant coupled, multiplicative enhancement of optical responses // Phys. Rev. Lett. - 1999. - Vol. 82, № 24. - P. 4811-4814.

181 Cao H. Waves Random Media // Topical Rev. - 2003. - Vol. 13. - P. 1-39.

182 Wiersma D.S., The physics and applications of random lasers // Nature Phys. - 2008. - Vol. 4. - P. 359-367.

183 Звелто О. Принципы лазеров. - М.: Мир, 1990. - 560 с.

184 Копылов С.М., Лысой Б.Г., Серегин С.Л., Чередниченко О.Б. Перестраиваемые лазеры на красителях и их применение. - М.: Радио и связь, 1991. - 240 с.

185 Ibrayev N.Kh., Zeinidenov A.K., Aimukhanov A.K. The influence of silver nanoparticles on the stimulated luminescence of Rhodamine 6G solutions // Optics and Spectroscopy. - 2014. - Vol. 117, № 4. - P. 540-544.

186 Ибраев Н.Х. Люминесценция и динамика электронных возбуждений в молекулярных конденсированных средах: дис. ... доктор физ.-мат. наук: 01.04.07. - Алматы, 1998. - 422 с.

187 Бабичев А.П., Бабушкин Н.А., Братковский А.М. Физические величины. Справочник. - М.; Энергоатомиздат, 1991. - 1232 с.

188 Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и структура водных и неводных растворов электролитов. - М.: Химия, 1976. - 258 с.

189 Михайлов В.А. О перестройке структуры в водных растворах электролитов. // Ж. струк. химии. - 1976. - Т. 2, № 6. - С. 677-681.

190 Самойлов О.Я., Буслаева М.Н. // Ж. струк. химии. - 1963. - Т. 4, № 5. - С. 502-505.

191 A. K. Zeinidenov, N. Kh. Ibrayev, V. K. Gladkova. Effect of Silver Nanoparticles on Spectral-luminescent and Generation Properties of Rhodamine 6G in Aqueous Alcohol Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, Vol. 12, No. , pp. 2441-2444.

192 Михайлов В.А., Григорьева Э.Ф. Структура и термодинамика водных растворов спиртов в области высоких концентраций спирта. // Ж. струк. химии. - 1975. - Т. 16, № 3. - С. 401-410.

193 Чекалин Н.В., Шапаронов М.И. Диэлектрическая релаксация и структура воды, спиртов и водных растворов. // Физика и физико-химия жидкостей. - Вып. 1. - 1972. - 151 с.

194 Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. и др. Полимер-протектированные наночастицы металлов. - Алматы, 2010. - 243 с.

195 Зейниденов А.К., Аймуханов А.К. Ибраев Н. Х. Кудайбергенов С.Е. Исследование генерационных характеристик родамина 6Ж в растворах полимер-протектированных наночастиц серебра // Вестник КазНУ. - Серия физическая. - 2014. - №1 (48). - С. 36-43.

196 Зейниденов А.К., Ибраев Н.Х., Кучеренко М.Г. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генерационные характеристики жидкостных лазеров на их основе // Вестник ОГУ. - 2014. - № 9 (170). - С. 80-86.

197 Landau L.D., Lifshitz E.M. Quantum Electrodynamics. Vol. 4. - М.: Nauka, 1989. - 728 p.

198 Landau L.D., Lifshitz E.M. Electrodynamics of Continuous Media. Vol. 8. - М.: Fizmatlit, 2003. - 656 p.

199 Pustovit V.N., Shahbazyan T.V. Resonance energy transfer near metal nanostructures mediated by surface plasmons // Phys.Rev. B. - 2011. - Vol. 83. - P. 085427-085431.

200 Майер Г.В., Копылова Т.Н., Светличный В.А. и др. Активные полимерные волокна с органическими красителями // Квантовая электроника. - 2007. - Т. 37, № 1. - С. 53-59.

201 Бондар М.В., Пржонская О.В. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства пиррометинового красителя РМ-567 в этаноле и полимерной матрице // Квантовая электроника. - 1998. - Т. 25, № 9. - С. 775-778.

202 Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. -176 с.

203 Knobbe E.T., Dunn B., Fuqua P.D., Nishida F. Laser behavior and photostability characteristics of organic-dye doped silicate gel materials // Appl. Optics. - 1990. - Vol. 29. - P. 2729-2733.

204 Ye C., Lam K.S., Lam A.K., Lo L. Dye-doped sol-gel derived silica laser tunable from 352 nm to 387 nm // Applied Physics B, - 1997. - Vol. 65. - P. 109-111.

205 Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Карабанова Л.В. Лазер на красителях на основе полиуретановой матрицы // ЖТФ. - 2001. - Т. 71. - С. 72-78.

- 206 Большиков Ф.А., Гарибин Е.А., Гусев П.Е. и др. Наноструктурированная керамика $\text{CaF}_2:\text{Tm}$ - потенциальная активная среда для двухмикронных лазеров // Квантовая электроника. - 2011. - Т. 41. - С. 193-197.
- 207 Costel A., Garcia-Moreno I., del Agua D. et al. Highly photostable solid-state dye lasers based on silicon-modified organic matrices // Journ. of Applied Physics. - 2007. - Vol. 101. - P. 731-742.
- 208 Мальцева Е.О., Плеханов А.И. Лазерная генерация в цилиндрических микрорезонаторах с твердотельной пленкой нанозоля кремнезема, инфильтрованной органическим красителем // Вестник НГУ. - 2011. - Т. 6. - С. 16-20.
- 209 Алимов О.К., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В. и др. Преобразование люминесценции лазерных красителей в вынужденное излучение в опаловой матрице // Квантовая электроника. - 2008. - Т. 38, № 7. - С. 665-669.
- 210 Donchenko V.A., Geints Y.E., Kharenkov V.A., Zemlyanov A.A. Nanostructured Metal Aggregate-Assisted Lasing in Rhodamine 6G Solutions // Optics and Photonics Journal. - 2013. - Vol. 13. - P. 13-17.
- 211 Deshpande A.V., Kumar U. Effect of higher protonation on lasing performance of Rhodamine-B in sol-gel glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2009. - Vol. 355. - P. 501-506.
- 212 Бегер В.Н. Влияние эффекта "матричной памяти" на фотораспад молекул красителей, адсорбированных в пористом стекле // ЖТФ. - 1998. - Т. 24, № 9. - С. 92-95.
- 213 Брагинский В.Б., Городецкий М.Л., Ильченко В.С. Оптические микрорезонаторы с модами типа шепчущей галереи // Успехи физических наук, - 1990. - Т. 160. - С. 157-159.
- 214 Sherstnev V.V., Krier A., Monakhov A.M., Hil G. Mid-infrared ring laser // Electron. Lett. - 2003. - Vol. 39. - P. 916-917.
- 215 Wang Z., Brust M. Fabrication of nanostructure via self-assembly of nanowires within the AAO template // Nanoscale Res Lett. - 2007. - Vol. 2. - P. 34-39.
- 216 Ye S., Hou Y., Zhu R., Gu S., Wang J., Zhang Z. Synthesis and photoluminescence enhancement of silver nanoparticles decorated porous anodic alumina // J. Mater Sci. Tech. - 2011. - Vol. 27. - P. 165-169.
- 217 Комаров Ф.Ф., Мудрый А.В., Власукова Л.А. и др. Интенсивная голубая люминесценция анодного оксида алюминия // Оптика и спектроскопия. - 2008. - Т. 104, № 2. - С. 272-275.
- 218 Huang G.S., Wu X.L., Mei Y.F., Shao X.F., Siu G.G. Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array // J. Appl Phys. - 2003. - Vol. 93. - P. 582-585.
- 219 Южаков В.И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства растворов // Успехи химии. - 1992. - Т. 61. - С. 1114-1140.
- 220 De Mello J.C., Wittmann H.F., Friend R.H. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency // Advanced Materials. - 1997. - Vol. 9. - P. 230-232.

221 Громов Д.А., Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслоков А.П. и др. Активные полимерные элементы для лазеров на красителях // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1982. - Т. 46. - С. 1956-1958.

222 Бермас Т.Б., Борткевич А.В., Костенич Ю.В. Оптические и генерационные характеристики микропористого кварцевого стекла с внедренным в него активированным красителем эпоксиполимером // Квантовая электроника. - 1994. - Т. 21. - С. 29-31.

223 Grossmann T., Schleede S., Hauser M. et al., Low-threshold conical microcavity dye // *lasersAppl. Phys. Lett.* - 2010. - Vol. 97. - P. 1-3.

224 Zeinidenov A.K., Ibrayev N.Kh., Aimukhanov A.K. The laser active element based on dye on porous alumina // *Eurasian chemico-technological journal.* - 2014. - Vol. 16, № 1. - P. 73-78.

225 Ibrayev N.Kh., Zeinidenov A.K. Plasmon-enhanced stimulated emission of Rhodamine 6G in nanoporous alumina // *Laser Physics Letters.* - 2014. - Vol. 11, № 11. - P. 1-4.

226 Обозов Ф.Д., Исаев Р.Э. Фотоэлектрические преобразователи нового поколения// Новые мат. и техн. для промыш., охраны окр. среды и здоровья человека: сб. тр. V Международного научного семинара. - Бишкек, 2013. - С. 214-219.

227 Kymakis E., Koudoumas E., Franghiadakis I., Amaratunga A.J., Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2006. - Vol. 39, № 6. - P. 1058-1062.

228 Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. - М.: Химия, 1990. - 176 с.

229 Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. - М.: Наука, 1983. - 312 с.

230 Law M., L.E. Greene, Yang P. Nanowire dye-sensitized solar cells // *Nature Materials.* - 2005. - Vol. 4. - P. 455-459.

231 O'Regan B., Gratzel M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // *Nature.* - 1991. - Vol. 353. - P. 737-740.

232 Baxter J.B., Aydil E.S., Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters.* - 2005. - Vol. 86. - P. 1-3.

233 Xu C.K. Multilayer assembly of nanowire arrays for dye-sensitized solar cells // *Journal of the American Chemical Society.* - 2011. - Vol. 133. - P. 8122-8125.

234 Pillai S., Catchpole K.R., Trupke T., Green M. Surface plasmon enhanced silicon solar cell // *J. Appl. Phys.* - 2007. - Vol. 101. - P. 1-8.

235 Schaadt D.M., Feng B., Yu E.T. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - Vol. 86. - P. 1-3.

236 Fukuda M., Aihara T., Yamaguchi K. Light detection enhanced by surface plasmon resonance in metal film // *Appl. Phys. Lett.* - 2010. - Vol. 96. - P. 1-3.

237 Sha E.I., Choy C.H., Wu Y., Chew W.Ch. Optical and electrical study of organic solar cells with a 2D grating anode // *Optics Express.* - 2012. - Vol. 20, № 3. - P. 2572-2580.

238 Catchpole K.R., Polman A. Plasmonic solar cells// Optics Express. - 2008. - Vol. 16, № 26. - P. 21793-21800.

239 Ibrayev N.Kh., Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K. The impact of Ag nanoparticles on the parameters of DSS-cells sensitized by Z907 // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. - 2016. - Vol. 110. - P. 012067. doi:10.1088/1757-899X/110/1/012067.

240 Afanasyev D.A., Ibrayev N.Kh., Serikov T.M., Zeinidenov A.K. Effect of the titanium dioxide shell on the plasmon properties of silver nanoparticles // Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2016. - Vol. 90, № 4. - P. 833-837.

241 Noginov M.A., Zhu G. The effect of gain and absorption on plasmons in metal nanoparticles surface// Appl. Phys. B. -2007. - Vol. 86. -P. 455-460

242 Ito S., Murakami T.N., Comte P., Liska P., Grätzel C., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10% // Thin Solid Films. - 2008. - Vol. 516. - P. 4613-4619.

243 Алмасов Н.Ж. Структура и свойства аморфных пленок халькогенидов стеклообразных полупроводников, полученных ионно-плазменным распылением: диссер. ... доктора философии (PhD). - Алматы: КазНУ, 2012. - 106 с.

244 Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Фомченко В.М., Швайко В.Н. Аномальная импульсная проводимость бромида серебра // Письма в ЖТФ. - 2001. - Т. 27, № 7. - С. 63-67.

245 Aduiev B.P., Aluker E.D., Belokurov G.M. Radiation-stimulated conductivity of some alkali halides induced by 50 ps electron pulse irradiation // Phys. Stat. Sol. (b). - 1998. - Vol. 208. - P. 137-143.

246 Zhao J., Wang A., Green M., Ferrazza F. Novel 19.8% efficient 'honeycomb' textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells // Appl. Phys. Lett. - 1998. - Vol. 73 - P. 1991-1993.

247 Shaheen S.E., Ginley D.S., Jabbour G.E. Organic-Based Photovoltaics. Toward Low-Cost Power Generation // Mrs. Bull. - 2005. - V.30. - P.10-20.

248 Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. Solar cell efficiency tables (version 35) // Prog. Photovolt: Res. Appl. - 2010. - Vol.18. - P.144-150.

249 Tao C.S. Jiang J., Tao M. Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2011. - Vol. 95. - P.3176-3180.

250 Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W. Solar cell efficiency tables (version 36) // Prog. Photovolt: Res. Appl. - 2010. - Vol. 18. - P.346-352.

251 Green M.A., Emery Y., Hishikawa W., Warta E.D. Solar cell efficiency tables (version 44) // Prog. Photovolt: Res. Appl. - 2014. - Vol. 22. - P.701-710.

252 Разумов В.Ф., Алфимов М.В. Прогресс в области исследования и разработок органических и гибридных материалов для нанофотоники // Труды МФТИ. - 2011. - Том 3, № 4. - С.22-32.

253 Tang C.W. Two-layer organic photovoltaic cell // Appl. Phys. Lett. - 1986. - Vol.48. - P. 183-185.

254 Rand B.P., Xue J., Yang F., Forrest S.R. Organic solar cells with sensitivity extending into the near infrared // Appl. Phys. Lett. - 2005. - Vol. 87. - P. 233508.

255 Mutolo K.L., Mayo E.I., Rand B.P., Forrest S.R., Thompson M.E. Enhanced open-circuit voltage in subphthalocyanine/C₆₀ organic photovoltaic cells // Am J. Chem. Soc. - 2006. - Vol. 128. - P. 8108-8109.

256 Разумов В.Ф., Алфимов М.В. Прогресс в области исследования и разработок органических и гибридных материалов для нанофотоники // Труды МФТИ. - 2011. - Том 3, № 4. - С.22-32.

257 Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. - М.: Наука, 1978. - 383 с.

258 Trupke T., Green M. A., Würfel P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light // J. Appl. Phys. - 2002. - Vol. 92, № 7. - P. 4117-4121.

259 Kukhta A.V., Kolesnik E.E., Ritchik D.V., Galkin V.V., Zholnerevich I.I. A numerical analysis of processes in organic electroluminescent structure with metal nanoparticles // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. - 2004. - Vol. 6, № 2. - P. 405-412.

260 Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника: справочник. - Киев: Наукова думка, 1975. - 704 с.

261 Омарова Г.С., Аймуханов А.К., Афанасьев Д.А. Исследование электрофизических свойств проводящих полимеров, внедренных в нанопоры оксида алюминия // Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане: матер. междунар. науч. конф.. - Алматы, 2014. - С. 28-33.

ЗЕЙНИДЕНОВ АСЫЛБЕК КАЛКЕНОВИЧ

**ФОТОПРОЦЕССЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ
В БЛИЖНЕМ ПОЛЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ**

Монография

Технический редактор Златкина Г.В.

Усл. печ. л. Тираж Заказ

Подписано в печать 19.12.2018 г.

Формат бумаги 60x84x16 Бумага офсетная №1

Отпечатано в
ТОО «Типография Арко»
г. Караганда, ул. Сатпаева, 15