

Величина РВЭ связана напрямую с физико-химическими и механическими свойствами вещества в конденсированном состоянии. Изменение физико-химических и механических параметров поверхности твердого тела должно вызывать соответствующее изменение РВЭ и соответствующее изменение толщины поверхностного слоя металлов d . При $h \approx 10d$ начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала и мы попадаем в наноструктурную область ($h \approx 100$ нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0781.

Литературы:

1. Олешко В.С., Самойленко В.М. Применение прибора измерения контактной разности потенциалов «Поверхность-11» в неразрушающем контроле деталей машин // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. — 2011. — № 2. — С. 3–6.
2. Олешко В.С., Пиговкин И.С. Оперативное определение поверхностной энергии металлических деталей авиационной техники // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» 2016. Том 8. №3. — С. 1-15.
3. Олешко В.С., Юров В.М. Флуктуация контактной разности потенциалов при определении работы выхода электронов из конструкционных материалов ионизационным способом // 10-я Междунар. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». Казахстан. Алматы. 16–18 июня 2017. — Алматы: КазНУ им. Аль-Фараби. — С. 165–169.
4. Олешко В.С., Гученко С.А., Юров В.М. Определение величины поверхностной энергии твердых металлов // Материалы XIV Межд. науч. конф. «Физика твердого тела, функциональные материалы и новые технологии» (ФТТ-2018), посвященной 80-летию проф. Т.А. Кукетаева, Бишкек-Караганда, 2018. — С. 124-128.
5. Yurov V.M., Oleshko V.S. The impact of the environment on the contact potential difference of metal machine parts // Eurasian Phys. Tech. J. 2019. Vol.16. №1(31). - С. 99-108.
6. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. Вып. 10. — С. 691-699.
7. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. - М.: Киев: Наукова думка. 1981. - 339 с.
8. Задумкин С.Н. Приближенный расчет поверхностного натяжения металлов // Докл. АН СССР. 1957. Том 112. № 3. - С. 453–456.
9. Кунин Л.Л. Поверхностные явления в металлах. М.: Металлургия. 1955. - 304 с.
10. Потапов А.А. Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2004. — 511 с/
11. Потапов А.А. Абсолютный радиус многоэлектронных атомов по данным их поляризуемостей // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/048.pdf>.
12. Арзамасов В.Б., Смирнова Э.Е. и др. Термоэмиссионные свойства сплавов на основе тугоплавких металлов // Известия МГТУ «МАМИ». № 2(6). 2008. — С. 105-107.

Г.С. Омарова

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Республика Казахстан, E-mail: guldenserikovna@mail.ru

Влияние размера наночастиц серебра на спектрально-люминесцентные свойства родамина бж

В настоящее время активно ведутся исследования, связанные с возбуждением локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) НЧ металлов. Молекулы органических

красителей, помещенные вблизи поверхности наночастиц металлов подвергаются действию локальных электромагнитных полей. При этом, в зависимости от расстояния между наночастицами и молекулами, скорости излучательных и безызлучательных внутримолекулярных электронных переходов либо увеличиваются, либо уменьшаются [1].

Изменение интенсивности флуоресценции при этом определяется, в основном, природой диполь-дипольного взаимодействия между молекулой красителя и наночастицей (НЧ) металла. Например, тушение флуоресценции, как правило, наблюдается тогда, когда полоса поверхностного плазмона металлической НЧ значительно перекрывается с полосой свечения красителя. Это способствует передаче энергии возбуждения от молекулы красителя к наночастице. Для получения метал-усиленной люминесценции требуется выполнение более строгих требований в системе «металлическая НЧ-краситель», которые включают спектральное перекрытие в области возбуждения, пространственное расположение электрических диполей красителя и НЧ, и отсутствие фотоиндуцированного переноса заряда между взаимодействующими компонентами.

Известно, что положением полосы поглощения и частотой ЛППР НЧ металлов можно управлять, изменяя их размер и форму. Например, более крупные НЧ металлов поглощают энергию более длинных волн видимого диапазона спектра [2]. НЧ несферической формы присущи колебания как в продольном, так и в поперечном направлении по отношению к падающей световой волне, что проявляется в виде двух или нескольких полос поглощения НЧ [3].

Данные эффекты могут быть использованы в оптических нанотехнологиях при создании сред с заданными свойствами [4, 5], а также легли в основу создания высокочувствительных люминесцентных сенсоров [6], оптоэлектронных устройств [7], нанолазеров [8] и др.

В настоящей работе представлены результаты исследования фотоники Родамина 6Ж в присутствии НЧ серебра различного диаметра.

НЧ Ag в этиловом спирте получены абляцией мишени серебра второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера по методике [ГЭХ]. Согласно данным, полученным на растровом электронном микроскопе Mira 3MLU (Tescan) они имеют сферическую форму. Концентрация НЧ серебра в рабочем растворе составила $C_{Ag} = 5 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Средний диаметр наночастиц был определен методом динамического рассеяния света с помощью анализатора Nanosizer 90S (Malvern) и равен 17,3, 43,2 и 63,2 нм (рисунок 1). Спектры поглощения синтезированных НЧ Ag показаны на рисунке 1.

Из рисунка видно, что максимум спектра поглощения НЧ Ag приходится на 402, 408 и 410 нм, соответственно для диаметров 17,3, 43,2 и 63,2 нм. Максимальная оптическая плотность была получена для растворов серебра с меньшим диаметром наночастиц.

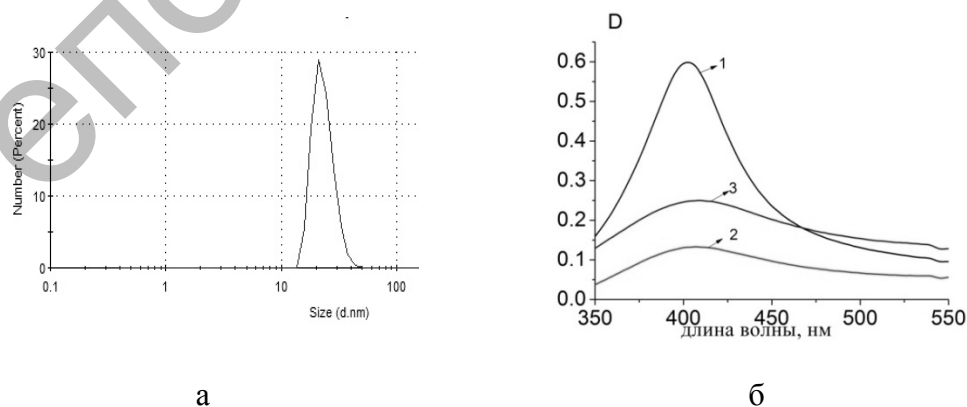


Рисунок 1. (а) Распределение размеров НЧ серебра в этаноле, полученные при $P_{имп}=9,2$ Дж; (б) спектры поглощения синтезированных НЧ Ag различного размера, нм: 1 – 17,3; 2 – 42,4; 3 – 63,2

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

Спектр поглощения НЧ серебра в этаноле представляет собой широкую полосу с максимумом на 402 нм и хорошо перекрывается со спектрами поглощения и флуоресценции Р6Ж (рис.2, кривые 1-5, 1'-5'), что свидетельствует о выполнении условий плазмонного резонанса.

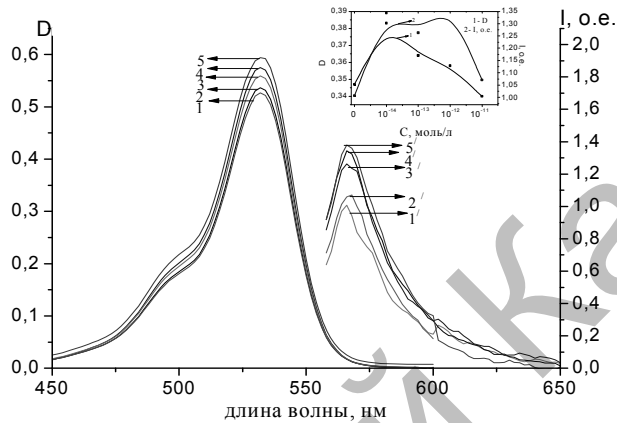


Рисунок 2. Спектры поглощения (1-5) и флуоресценции (1'-5') Р6Ж в растворах этанола ($c=10^{-5}$ моль/л) в присутствии НЧ Ag ($d=17,3$ нм). На вкладке концентрационная зависимость D и $I_{фл}$ красителя от концентрации НЧ Ag

Таблица 1. Спектральные параметры Р6Ж раствора с добавлением НЧ серебра

Концентрация Ag	$^a \lambda_{\max}$, нм	$\Delta \lambda_{1/2}^a$, нм	D	D/D ₀	$^f \lambda_{\max}$, нм	$\Delta \lambda_{1/2}^f$, нм	I, о.е.	I/I ₀
d=17,3 нм								
0	534	34	0,34	1	566	40	1,007	1
$5 \cdot 10^{-14}$ моль/л	534	35	0,383	1,104	566	41	1,343	1,33
$5 \cdot 10^{-13}$ моль/л	534	34	0,364	1,049	566	40	1,263	1,25
$5 \cdot 10^{-12}$ моль/л	534	34	0,358	1,032	566	42	1,38	0,73
$5 \cdot 10^{-11}$ моль/л	534	33	0,340	0,98	566	42	1,071	0,94
d=42,4 нм								
0	534	31	0,526	1	566	33	0,848	1
$5 \cdot 10^{-14}$ моль/л	534	32	0,543	1,032	566	36	0,992	1,17
$5 \cdot 10^{-13}$ моль/л	534	31	0,566	1,076	566	32	0,923	1,09
$5 \cdot 10^{-12}$ моль/л	534	31	0,536	1,019	566	33	0,904	1,07
$5 \cdot 10^{-11}$ моль/л	534	30	0,561	1,067	566	35	0,916	1,08
d=63,2 нм								
0	534	32	0,613	1	566	30	0,995	1
$5 \cdot 10^{-14}$ моль/л	534	32	0,613	0,979	566	28	1,119	1,12
$5 \cdot 10^{-13}$ моль/л	534	32	0,694	1,127	566	30	1,153	1,16
$5 \cdot 10^{-12}$ моль/л	534	32	0,535	0,869	566	28	1,01	1,02
$5 \cdot 10^{-11}$ моль/л	534	31	0,593	0,963	566	30	1,051	1,06

В этанольном растворе полоса поглощения при концентрации Р6Ж $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л имеет максимум на длине волны $\lambda_{\max} = 534$ нм и полуширину спектра $\Delta \lambda_{1/2}^{пол} = 34$ нм. При

фотовозбуждении этанольного раствора красителя наблюдается спонтанная флуоресценция с максимумом спектра на длине волны $\lambda_{\text{макс}}=566$ нм и полушириной полосы $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{пол}}=41$ нм.

Измерения показали, что в присутствии НЧ серебра полосы поглощения и флуоресценции красителя не смещаются и не испытывают деформации.

При добавлении НЧ серебра в раствор красителя было зарегистрировано увеличение оптической плотности красителя на 10 % при $C_{\text{Ag}} = 5 \cdot 10^{-14}$ моль/л. Также при данной концентрации плазмонных НЧ наблюдается рост интенсивности флуоресценции красителя в максимуме спектра на 34% (Таблица 1). Дальнейший рост концентрации НЧ Ag приводит к возвращению первоначального значения оптической плотности и тушению флуоресценции красителя. Время жизни красителя при этом практически не изменяется.

При увеличении размера НЧ Ag были получены аналогичные зависимости оптической плотности красителя от концентрации плазмонных НЧ с той лишь разницей, что при размере НЧ, равном 42,4 и 63,2 нм, максимальное увеличение D около 10% было зарегистрировано при $C_{\text{Ag}} = 5 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Максимальный прирост интенсивности флуоресценции красителя для данных плазмонных НЧ уменьшается. Так, $I_{\text{фл}}$ красителя выросла на 17 и 16 % для НЧ с диаметром 42,4 и 63,2 нм, соответственно. Как и в предыдущем случае, при концентрации $C_{\text{Ag}} = 5 \cdot 10^{-11}$ моль/л флуоресценция красителя почти возвращается к первоначальному значению. Время жизни флуоресценции Родамина 6Ж в присутствии НЧ с диаметром 63.2 нм также практически не изменилось (Рис.3).

Увеличение оптической плотности красителей может быть связано с увеличением сечения поглощения под действием напряженности локального поля вблизи поверхности НЧ металла. С увеличением числа НЧ Ag в растворе эффект усиления поглощения растет и выходит на насыщение. С ростом концентрации плазмонных НЧ может произойти также ослабление напряженности поля, что приводит к падению коэффициента поглощения красителя [9].

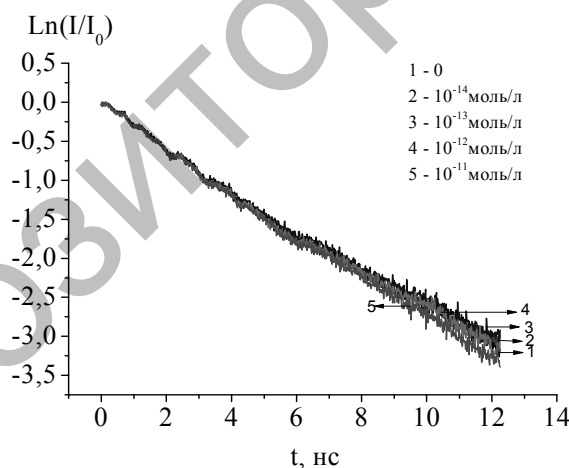


Рисунок 3. Кинетики затухания флуоресценции Р6Ж в растворах этанола ($c=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в присутствии НЧ Ag, $d(\text{НЧ})=63,2$ нм

Вероятно, что наблюдаемое увеличение интенсивности флуоресценции красителей связано с ростом скорости излучательного перехода молекул красителя из S_1 в S_0 состояние. Отсюда следовало ожидать, что увеличение константы скорости флуоресценции приведет к уменьшению времени жизни возбужденного состояния S_1 . Однако, как показали измерения, при разных концентрациях НЧ Ag, $\tau_{\text{фл}}$ красителей не изменяется. Такое возможно, если в присутствии НЧ металла, наряду с ростом эффективности излучательного канала распада, происходит уменьшение безызлучательной дезактивации S_1 состояния [10].

Тушение флуоресценции при концентрации около $C_{Ag} = 5 \cdot 10^{-11}$ моль/л, по-видимому, может быть связано с развитием процесса переноса энергии от возбужденных молекул красителя на НЧ металла [11].

Литературы:

1. T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkel, J. Feldmann / Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles / Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 4249-4252. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4249
2. M A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing, 2011, 44 (28), pp.283001. ff10.1088/0022-3727/44/28/283001ff. fhal-00633991f
3. <https://nanocomposix.com/pages/plasmonics#target>
4. P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed / Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems / Plasmonics 2007, 2, 107-118. DOI: 10.1007/s11468-007-9031-1
5. T. Chen, M. Pourmand, A. Feizpour, B. Cushman, B. M. Reinhard / Tailoring plasmon coupling in self-assembled one-dimensional Au nanoparticle chains through simultaneous control of size and gap separation / J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 2147-2152. DOI:10.1021/jz401066g
6. P. Prasad. Nanophotonics. Wiley; Hoboken, NJ, 2004. 415 p.
7. Wei, H. et al. Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks. Nat. Commun. 2:387 doi: 10.1038/ncomms1388 (2011).
8. R.F. Oulton et al. Plasmon lasers at deep subwavelength scale // Nature.–2009. –Vol. 461. – P. 629–632.
9. S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji / Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy / RSC Adv. 2014, 4, 3974-3983. DOI: 10.1039/C3RA44507K
10. W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig / Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV–Vis spectra / Anal. Chem. 2007, 79, 4215-4221. DOI: 10.1021/ac070208

А.В. Завгородний, К.С. Рожкова

*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, ул.
Университетская 28, Караганда, Казахстан, 100028. ksusharogovaya@mail.ru*

Исследование фотоэлектрических характеристик активного слоя РЗНТ/РСВМ при добавлении наноструктур фталоцианина меди

Полимерные солнечные элементы (СЭ) привлекают все большее внимание в качестве компонентов современной гибкой органической электроники в связи с их технологичностью и низкой себестоимостью массового производства [1]. Вследствие своей гибкости, органические СЭ обладают неоспоримо большим количеством преимуществ по сравнению с СЭ из неорганических соединений. Высокие механические свойства полимеров, их способность к переработке, а также высокий коэффициент поглощения в оптическом диапазоне допускает использование их в виде ультратонких (несколько сотен нанометров) пленок, нанесенных из растворов при обычных условиях на гибкие подложки неограниченной площади, что позволяет изготавливать полимерные СЭ используя дешевые методы массового производства, такие как струйная печать и штамповка [2].

В качестве фотоактивного компонента в полимерных СЭ наиболее успешно используются синтезированные в последние годы производные фениленвинилена, тиофена и др. Для повышения эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую применяют композитные материалы: смесь материалов с электронной и дырочной проводимостью. Примером такого композитного материала является смесь полупроводникового сопряженного полимера РЗНТ и производных фуллеренов [60]РСВМ,