



Выводы

Рассчитаны характеристики мод, направляемых дефектом фотонно-кристаллической структуры. Показано, что щелевые фотонно-кристаллические волноводы могут направлять ТМ-волны, локализованные в нанометровом зазоре. Предложено использовать фотонно-кристаллическую оболочку для управления полем в щелевых волноводах. Показано, что щелевые волноводы с фотонно-кристаллической оболочкой можно использовать для локального повышения интенсивности и управления дисперсией.

Список литературы

1. Ergin T., Höner zu Siederdisen T., Giessen H., Lipitz M. Ultrafast time-resolved spectroscopy of 1D metal-dielectric photonic crystals // Phys. Rev. 2009. Vol. 79. P. 24–29.
2. Snopatin G. E., Shiryaev V. S., Plotnichenko G. E., Dianov E. M., Churbanov M. F. High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // Inorganic Materials. 2009. Vol. 45, № 13. P. 1439–1446.
3. Желтиков А. М., Коротеев Н. И., Магницкий С. А., Тарасишин А. В. Считывание информации с помощью однофотонной и двухфотонной люминесценции в устройствах трехмерной оптической памяти на ос-

нове фотохромных материалов // Квант. электроника. 1998. Т. 25, № 10. С. 885–889.

4. Sanghera J. S., Florea C. M., Shaw L. B. Progress of Chalcogenide Glass Fibers // J. Non-Cryst. Solids. 2008. Vol. 354. P. 462–465.
5. Снайдер А., Лав Д. Теория оптических волноводов. М.: Радио и связь, 1987. 665 с.
6. Troles J., Brilland L., Smektala F., Houizot P., Desevedavy F., Coulombier Q., Traynor N., Chartier T., Nguyen T. N., Adam J. L., Renversez G. Linear and Nonlinear Characterizations of Chalcogenide Photonic Crystal Fibers // Fiber and Integrated Optics. 2009. Vol. 28. №1. P.11–18.
7. Liao M., Chaudhari Ch., Qin G., Yan X., Kito Ch., Suzuki T., Ohishi Y., Matsumoto M., Misumi T. Supercontinuum generation in a chalcogenide-tellurite composite microstructure fiber // Opt. Express. 2009. Vol. 17. P. 21608–21619.
8. Oya K., Nakazawa T., Kittaka S., Tsumetomo K., Kintaka K., Nishii J., Hirao K. Fabrication of One-Dimensional Photonic Crystal with Large Dispersion in SiO₂ Glass Substrate Using Deep Dry Etching Technique // Opt. Lett. 2005. Vol. 30. P. 192–200.
9. Kittaka S., Nara M., Nakazawa T., Asai T., Koyama T. Channel Waveguide of One-Dimensional Photonic Crystal // Diffractive Optics and Micro-Optics / ed. R. Magnusson. Vol. 75 of OSA, Trends in Optics and Photonics Series (Optical Society of America, 2002), paper DTuD1.

УДК 620.3+544-0.22.532(075.8)

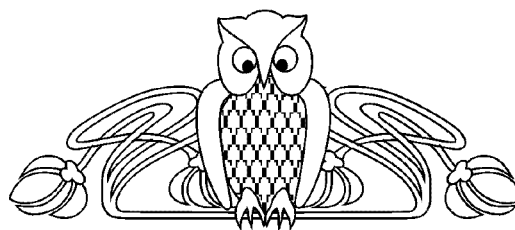
ВЛИЯНИЕ ВОДЫ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ СРЕДЫ НА НАНОСТРУКТУРЫ КРЕМНИЯ

Д. И. Биленко, О. Я. Белобровая, В. В. Галушка,
Я. Д. Карсакова, Т. Е. Мельникова, И. Б. Мысенко,
В. П. Полянская, Д. В. Терин

Саратовский государственный университет
E-mail: bil@sgu.ru

Исследуются результаты сопоставительного изучения растворимости, оптических свойств и морфологии кремниевых наночастиц и нанопористого кремния перед, в течение и после взаимодействия с дистиллированной водой и биологически активной средой на основе дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*). Обнаружена существенная зависимость влияния воды и БАС от структуры изучаемых материалов.

Ключевые слова: биологически активная среда, растворимость, кремниевые наночастицы, нанопористый кремний, дистиллированная вода, *Saccharomyces cerevisiae*.



Influence of Water and Biology Active Media on Silicon Nanostructures

D. I. Bilenko, O. Ya. Belobrovaya, V. V. Galushka,
Ya. D. Karsakova, T. E. Melnikova, I. B. Mysenko,
V. P. Polyanskay, D. V. Terin

The obtained results of comparative study of solubility, optical properties and morphology of silicon nanoparticles and nano porous Si before, during and after interaction with distilled water and the biology active medium- yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) show the significant



dependence of the interaction between water and BAM on structure of the researched materials.

Key words: biology active medium, solubility, silicon nanoparticles, nano porous silicon, distilled water, *Saccharomyces cerevisiae*.

Введение

Кремний является одним из наиболее распространённых материалов по применению в различных отраслях науки и их практических приложениях [1–9]. Несмотря на многочисленные исследования, вопрос о взаимодействии наноструктур кремния с водой и биологически активной средой (БАС) ограничивается образцами пористого кремния [2, 5–10]. Применения кремния в лечебных целях широко описаны [1–4], однако нет сведений об изменениях самого нанокремния в биологических средах, в частности, нет сведений о селективности растворения различных форм кремния в средах, свойственных живым организмам.

Целью статьи является сопоставительное изучение оптических свойств и морфологии различных наноструктур кремния и их растворения в процессе взаимодействия с дистиллированной водой и БАС. В качестве биологической среды выбраны непатогенные пекарские дрожжи (*Saccharomyces cerevisiae*).

Получение и подготовка образцов и сред

Нанопористый кремний (nanoPSi) с площадью поверхности $S = 67 \text{ м}^2/\text{г}$ получался методом электрохимического травления кремния КДБ 0.03 ориентации $\langle 111 \rangle$. Технология получения отработывалась на основе разработанного метода контроля *in situ* толщины и пористости образующегося слоя [9]. Толщина и пористость слоёв находились в пределах $\sim 10 \text{ мкм}$ и 70–80% соответственно. Диаметр кремниевых нитей составил порядка 10 нм по измерениям растровой электронной микроскопии. Образцы хранились на воздухе в течение одного месяца. Наночастицы кремния (nc-Si) были получены методами плазменной технологии путем переконденсации ультрадисперсных материалов в лаборатории ГНИИХТЭОС. БАС служил водный раствор 0.1 г сахара, 0.1 г непатогенных пекарских дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*) в 10 мл дистиллированной воды сопротивлением несколько МОм, pH воды и раствора дрожжей ~ 7 .

Методы исследования

В качестве меры растворимости исследуемых образцов была принята массовая концен-

трация кремния в воде X в $\text{мг}/\text{дм}^3$. Растворённые формы кремния при $pH = 7.0$ представлены главным образом кремниевой кислотой H_4SiO_4 , имеющей мономерно-димерную форму [8]. Измерения X проводились в соответствии с РД 52.24.433-2005 «Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши фотометрическим методом. Методика выполнения измерений в виде «жёлтой формы молибдокремниевой кислоты» [8].

Оптические свойства образцов до и после их обработки в дистиллированной воде или БАС изучались до и после 1 или 24 ч пребывания в среде. Снимались спектральные зависимости поляризационных параметров Ψ и Δ на измерительном комплексе «Эллипс 1000 АСГ» в области спектра 350–1000 нм при угле падения излучения на образец 70° . Свойства поверхностного модифицированного слоя находились в предположении модели однородного слоя на подложке [5, 6].

Морфология и элементный состав исследуемых образцов изучались методами сканирующей электронной микроскопии, элементного энергодисперсионного микроанализа на СЭМ MIRA II LMU до и после взаимодействия с водой и биологической средой [7].

Экспериментальные данные

При изучении растворимости исследуемых образцов в качестве среды в первой серии экспериментов была использована дистиллированная вода при температуре 26.5°C . Нагрев осуществлялся в термостате в течение 24 ч. Во второй серии экспериментов образцы находились в БАС при той же температуре.

Анализировались отношения растворимости X к массе X/m и площади поверхности X/S nc-Si и nanoPSi. Полученные таким образом значения приведённой растворимости различных форм кремния в воде и БАС представлены на рис. 1. Установлено, что пористый кремний и наночастицы кремния в воде растворяются практически одинаково. В то время как растворимость nc-Si по X/m в БАС резко падает по сравнению с водой, растворимость nanoPSi в БАС существенно растёт. Взаимодействие наночастиц кремния с водой и БАС приводит к существенному изменению их состава и размеров. Данные морфологии наночастиц кремния, полученные с помощью СЭМ, обрабатывались гистограммным методом. Результаты приведены на рис. 2.

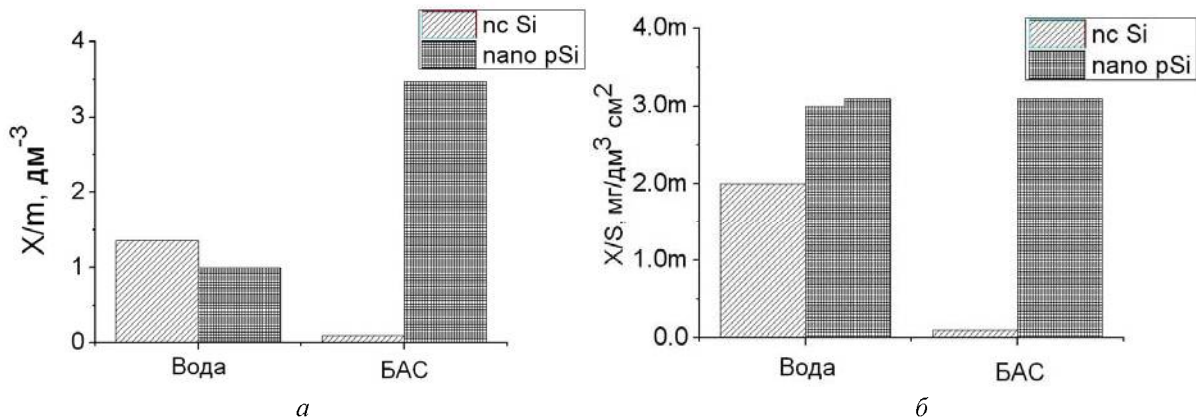


Рис. 1. Растворимость X/m (а) и X/S (б) различных форм Si в воде и БАС

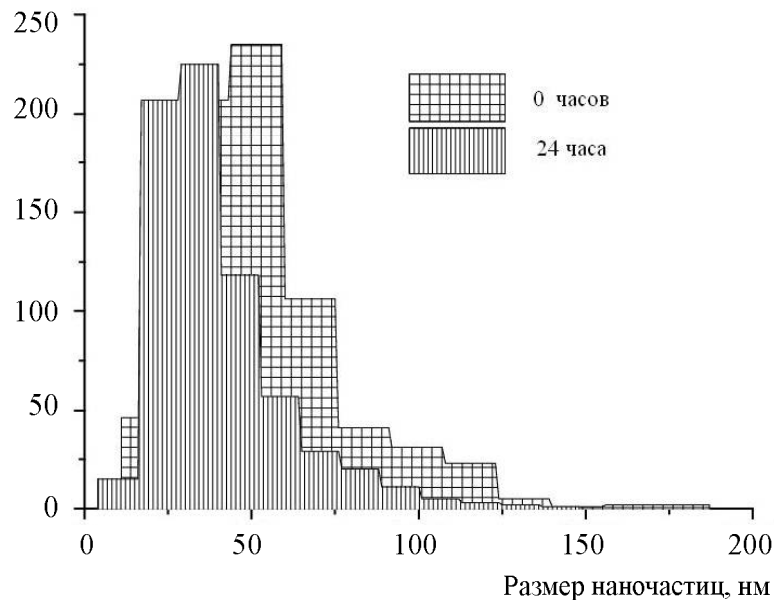


Рис. 2. Гистограмма распределения по размерам nc-Si при взаимодействии с водой

Средний размер наночастиц уменьшился с 54 нм (до взаимодействия с водой) до 39 нм (после 24 ч взаимодействия с водой), что согласуется с полученными данными по растворимости.

Пребывание в БАС приводит к существенному изменению морфологии наночастиц. По изменению размеров наночастиц можно было судить об уходе кремния при пребывании в БАС. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Морфология пористого кремния после воздействия воды и БАС изменяется. Характерным является уменьшение размеров нанокристаллитов пористого кремния после пребывания в БАС от 80–130 до 60–80 нм.

Анализ полученных данных указывает на изменение элементного состава наночастиц. Наиболее существенно изменяется отношение материала ядра наночастицы кремния к кислороду, входящему в оболочку. Отношение кремния к кислороду η в исходном состоянии равно 2 с учётом содержания кремния в ядре и оболочке. Выдержка в дистиллированной воде приводит к понижению η до 1.2 (в случае SiO_2 , $\eta = 1$), а в БАС – к повышению η до 3.48. Это согласуется с возможным окислением кремния при выдержке в воде [10] и указывает на раскисление наночастиц в БАС.

Воздействие воды и БАС приводит к изменению состава пористого кремния. Раз-

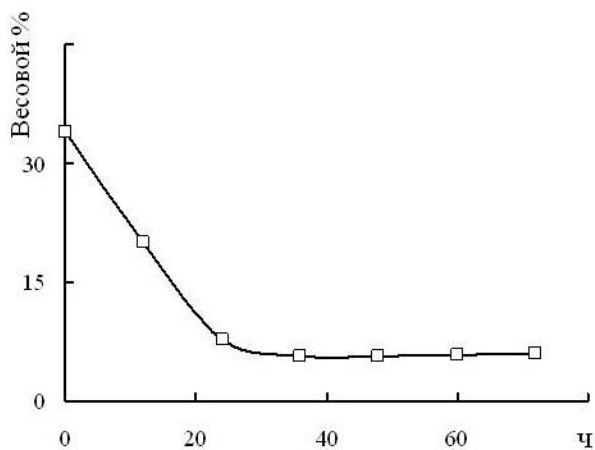


Рис. 3. Количество кремния в наночастицах от времени взаимодействия с БАС

витая поверхность ПК в исходном состоянии окислена, что соответствует отношению кремния к кислороду в весовых процентах $\eta = 1$. После пребывания в воде η падает до 0.81–0.82, а после воздействия БАС возрастает до 1–1.03. При этом содержание кремния растёт, а кислорода падает, что подтверждается полученными данными по X .

Структуры пористого кремния под воздействием воды и БАС изменяют свои свойства, что видно по изменению спектральных зависимостей эллипсометрических параметров – Ψ и Δ . В качестве примера на рис. 4 приведены спектральные зависимости азимута восстановленной линейной поляризации Ψ пористого кремния

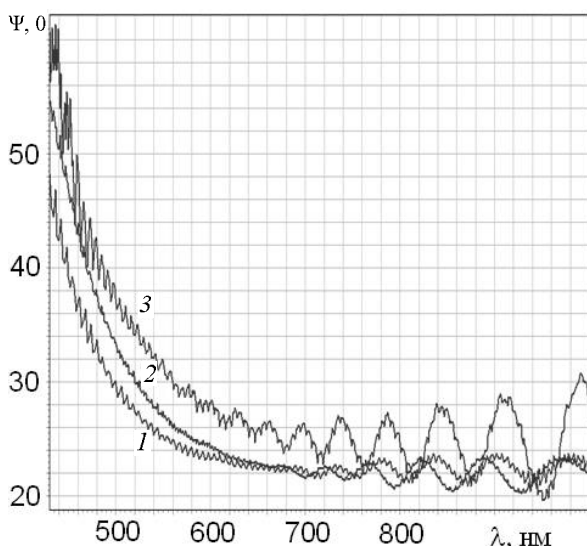


Рис. 4. Спектральные зависимости Ψ пористого кремния до и после воздействия дрожжей (в коротковолновой области – нижняя кривая – исходный nanoPSi (1), выше – 24 ч (2) и 1 ч (3))

до и после воздействия дрожжей. После одночасового воздействия глубина модуляции резко увеличивается, начало интерференции смещается в коротковолновую область спектра (верхняя кривая на рис. 4). Это указывает на уменьшение поглощения, сглаживание границы раздела поверхность nanoPSi – внешняя среда и аморфизацию ПК. Воздействие БАС в течение более длительного времени (24 ч) приводит как бы к возвращению свойств слоя к исходному состоянию.

Результаты эллипсометрии находятся в соответствии с данными, полученными при моделировании структуры композитом, содержащим долю аморфизированной фазы.

Вычислительный эксперимент, в котором «из первых принципов» с использованием программы Quantum Wise [11] рассчитывались зонная структура и спектры диэлектрической проницаемости модельных структур нанослоев кремния с и без покрывающих их монослоев воды, демонстрирует существенные различия зонной структуры и оптических свойств моделируемых структур.

Заключение

Обнаружено разное изменение морфологии и состава наночастиц кремния и пористого кремния под воздействием воды и биологически активной среды. Установлено, что пребывание в этих средах приводит к различному поведению состава сред и наноматериалов. Полученные результаты могут служить объяснению различного протекания процессов в живой среде при воздействиях разных наночастиц одного и того же материала.

Список литературы

1. Salonen J., Lehto V. P., Laine E. // Appl. Surf. Science. 1997. Vol. 120. P. 191–193.
2. Anderson S. H., Elliott H., Wallis D. J., Canham L. T., Powell J. J. // Phys. Stat. Sol.(a). 2003. Vol. 197. P. 331–334.
3. Биленко Д. И., Кутузова Г. А., Назарова Л. С. // Вестн. Сарат. госагроун-та им. Н. И. Вавилова. 2009. № 10. С. 31–35.
4. Mossman B. T., Borm P. J., Castranova V., Costa D. L., Donaldson K., Kleeberger R. // Particle and Fiber Toxicology. 2007. Vol. 4. P. 1–10.
5. Физика тонких плёнок / под ред. Г. Хасса : в 2 т. М. : Мир, 1981. Т. 1. 303 с.
6. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М. : Мир, 1981. 583 с.



7. Голдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2 кн. / пер. с англ. М. : Мир, 1984. Кн 1. 303 с.
8. РД 52.24.433-2005 «Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде жёлтой формы молибдодокремниевой кислоты» / Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Ростов н/Д, 2005. 26 с.
9. Биленко Д. И., Белобровая О. Я., Галушка В. В., Мысенко И. Б. Исследования влияния воды на свойства нанослоев, образующихся на поверхности Si // Инновации и актуальные проблемы техники и технологии : материалы Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых : в 2 т. Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. Т. 2. С. 14–16.
10. David J. // Nature. 2007. Vol. 446, № 8. P. 146–147.
11. Quantum Wise (Simulation software for nanoscience) : сайт. URL: <http://quantumwise.com> (дата обращения: 15.02.2013).

УДК 620.3

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В QUANTUMWISE



Д. И. Биленко, Д. В. Терин, О. Ю. Кондратьева,
Е. М. Ревзина, С. Б. Вениг

Саратовский государственный университет
E-mail: bil@sgu.ru

Рассматриваются методологические аспекты использования QuantumWise при моделировании и прогнозировании поведения наноконпозиционных материалов.

Ключевые слова: моделирование, наноконпозиционные материалы, QuantumWise.

Methodological Aspects and Structure Modelling and Predicting the Behaviour of Nanocomposite Materials in QuantumWise

D. I. Bilenko, D. V. Terin, O. Y. Kondratieva,
E. M. Revzina, S. B. Venig

Methodological aspects and structure modelling and predicting the behaviour of nanocomposite materials in QuantumWise are discussed.
Key words: modeling, nanocomposite materials, QuantumWise.

На сегодняшний день наиболее важные особенности поведения и изменения свойств наноструктурированных композиционных материалов вызваны не конкретными факторами уменьшения размера частиц, элементов или структур, а принципиально новыми качественными явлениями, присущими наномасштабу, в условиях, когда на макроскопические параметры получаемых композитов оказывают влияние закономерности квантовой механики и размерных поверхностных эффектов.

Особенность последнего времени заключается в расширении круга задач, при решении которых применяется компьютерное моделиро-

вание. Если ранее компьютерное моделирование применялось как количественное описание процессов в композиционных материалах, то сейчас особое внимание уделяется созданию новых перспективных наноструктурированных материалов и прогнозированию свойств.

Решение данных задач базируется на необходимости многомасштабного сквозного описания макрообъекта «сверху–вниз», поскольку строение и поведение конечного макрообъекта определяется строением и свойствами всей совокупности структурированной иерархии композиционного материала [1].

Вычислительная нанотехнология наряду с теоретическими разработками и экспериментальными исследованиями является в настоящее время самостоятельным, эффективным методом познания закономерностей наномира [1–3].

Квантово-химические «программные конструкторы» можно охарактеризовать уникальным набором собственных эксплуатационных особенностей: массивом квантово-химических методов обобщения корреляционной энергии, возможностями базисных наборов, средствами интерпретации результатов моделирования, совокупностью математических методов, реализующих основные вычислительные алгоритмы.

Большинство известных квантово-химических «конструкторов» используют обобщенный