

**Аннотация проекта (ПНИЭР), выполняемого в рамках ФЦП  
«Исследования и разработки по приоритетным направлениям  
развития научно-технологического комплекса России на 2014 -  
2020 годы»**

**Номер Соглашения о предоставлении субсидии/государственного  
контракта:** 14.616.21.0037

**Название проекта:** Разработка новых оптических сенсоров: от  
хемосенсорных полупроводниковых гибридов до оптических устройств

**Основное приоритетное направление:** Индустрия наносистем

**Исполнитель:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской  
академии наук

**Руководитель проекта:** Федорова Ольга Анатольевна

**Должность:** заведующая лабораторией

**E-mail:** fedorova@ineos.ac.ru

**Ключевые слова:** гибридные материалы, полупроводники, газовые сенсоры,  
селективность, чувствительность, олиготиофен, флуорофор,  
макроциклический рецептор, металлоорганические комплексы, оптоды,  
газовые детекторы

### **Цель проекта**

Целью настоящей работы является создание наноразмерных гетероструктур на основе полупроводниковых оксидов металла. Заявляемый новый материал, формируемый введением оптически активных элементов - сенсibilизаторов на поверхность наноразмерных полупроводниковых частиц, представляет интерес для создания оптической среды с перспективными характеристиками и функциональностью и откроет возможности для разработки новых поколений элементной базы оптоэлектроники и нанофотоники. На основе полученного сенсibilизированного нанокристаллического полупроводника будет проведена разработка новых принципов селективного детектирования опасных продуктов в воздухе при комнатной температуре в условиях светового облучения, а также продемонстрирован потенциал данного типа структур в качестве сенсорных компонент оптодов для анализа водных растворов.

Существует большое количество задач в области экологического и санитарно-гигиенического контроля, медицинской диагностики, борьбы с терроризмом, наркотрафиком и других, подразумевающих обнаружение и распознавание крайне низких (следовых) количеств летучих веществ и газов в воздухе в присутствии высоких концентраций других компонентов. Детектирование столь малых количеств веществ возможно только с использованием газовых детекторов. Основными недостатками существующих в настоящее время полупроводниковых сенсоров являются их низкая селективность и сравнительно высокие рабочие температуры 200 – 500 оС, что не позволяет использовать их в миниатюрных и автономных газовых детекторах для селективного определения токсичных веществ на уровне ПДК жилой зоны. Технологии получения химически модифицированных нанокристаллических полупроводниковых оксидов металлов откроют путь к новым материалам для решения задач, связанных с разработкой селективных газовых детекторов, работающих при комнатной температуре, а также расширят область применения таких сенсоров для решения задач получения катионных сенсоров нового типа.

## **Основные планируемые результаты проекта**

Настоящий проект предполагает разработать методы получения 2-х новых типов композитов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов. Первый тип включает в себя с одной стороны, металлоорганические центры, обеспечивающие селективную чувствительность к молекулам газов-окислителей (NO<sub>2</sub>) и восстановителей (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO, летучих органических соединений, в том числе спиртов, альдегидов, кетонов), и, с другой стороны, фоточувствительные органические компоненты, обеспечивающие чувствительность материала к излучению видимого диапазона спектра. Это позволит решить одну из актуальных задач – получение селективных газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре.

Во втором типе сенсорных структур наночастицы будут использованы в качестве платформы, на которой будут расположены флуоресцентные сенсоры на катионы металлов, молекул ДНК. Для данного типа сенсорного материала ожидается усиление флуоресцентного отклика и увеличения субстрат-связывающих свойств за счет кооперативного эффекта флуорофоров на поверхности наноматериалов. Такой тип материала будет испытан в качестве компонент оптодов для проведения оптического анализа водных растворов солей или биомолекул.

## **Краткая характеристика создаваемой/созданной научной (научно-технической, инновационной) продукции**

В рамках настоящего проекта предполагается проведение модификации полупроводниковых сенсорных элементов для газовых детекторов органическими компонентами, которые будут способствовать как увеличению селективности по отношению к детектируемому газу, так и снижению рабочей температуры детектирования. Следует отметить, что в рамках проекта ставится задача снижения рабочей температуры сенсоров при облучении видимым светом. Примеры таких систем единичны, а реально работающих устройств пока не существует. Получение подобных сенсорных систем открывает огромные возможности миниатюризации газовых детекторов и внедрение их в качестве сенсорных элементов в передающие телекоммуникационные устройства.

Разработка технологии получения химически модифицированных нанокристаллических полупроводниковых оксидов металлов откроет путь к новым материалам для решения задач, связанных с разработкой фотовольтаических элементов сенсорно-диагностических систем. В ходе выполнения проекта будут созданы новые органо-неорганические композиты, проведены исследования, которые позволят получить фундаментальные знания о влиянии светового облучения на механизм процессов на поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов, планируется получение материалов с высокой чувствительностью и селективностью к токсичным газам в воздухе при комнатной температуре в условиях светового облучения, а также демонстрирующие эффект изменения оптических характеристик при детекции солей металлов, органических или биоорганических молекул в водной среде.

В проекте запланирован полный цикл исследований, включающий разработку органических компонент, получение гибридных материалов путем модификации наноразмерных полупроводниковых оксидов металлов органическими функциональными молекулами, а также тестирование полученного материала в реальных устройствах – газовых детекторах и оптодах. Таким образом, планируется не только разработка оригинальных подходов к получению гибридных материалов и фундаментальные исследования их свойств, но и выявление практических характеристик в анализах в реальных системах в режиме реального времени.

### **Назначение и область применения, эффекты от внедрения результатов проекта**

Разрабатываемые материалы имеют перспективы применения при создании селективных газовых сенсоров с низким энергопотреблением, обеспечивающих измерение электрического отклика при комнатной температуре в условиях светового облучения маломощным диодом; при создании линейки сенсоров для анализа солей металлов для использования в оптоволоконных анализаторах; для получения флуоресцентных сенсоров для детекции ДНК при проведении биохимических анализов.

Данные экспериментальных исследований, разработанные на их основе методы получения химически модифицированных нанокристаллических полупроводниковых материалов для селективных газовых и катионных сенсоров и рекомендации по использованию результатов проведенных НИР могут быть использованы при постановке ОКР в организациях МЧС и ФМБА РФ. К разработкам данного проекта проявили интерес для внедрения компания МедЭкоТест (фотометрический анализ солей металлов, Россия) и эксперт в газовом анализе компания Airmotec (Chromatotec group, France).

Настоящий междисциплинарный проект выполняется в кооперации ученых, работающих в разных областях науки. В данном проекте участвуют трех исследовательские группы из России, Франции и Германии: Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux 1 University, UMR CNRS 5798; Organic Chemistry II, University of Siegen; Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова. Три группы имеют давнее тесное сотрудничество в области разработки и исследования органических и металлоорганических фотоактивных компонент, ими опубликовано более 30 совместных статей в высокорейтинговых зарубежных журналах.

В настоящем проекте задачи, связанные с разработкой органических модификаторов, будут выполняться партнерами из России и Германии. Эти группы имеют в своем составе квалифицированных химиков-органиков. Физические исследования фотоактивных соединений будут выполнены партнером из Франции, который располагает мощным лазерным оборудованием для проведения необходимых исследований.

Получение наноразмерных полупроводниковых частиц будет выполнено во Франции, а получение гибридных систем будет осуществляться всеми участниками проекта. Тестирование полученных материалов в газовых

детекторах и оптодах планируется осуществить в лаборатории России. Участники Российской группы имеют опыт выполнения такого рода исследований.

Таким образом, консорциум ученых, привлеченных для выполнения проекта, обладает специальными и комплементарными знаниями и навыками, позволяющими надеяться на успешное выполнение проекта.

### **Текущие результаты проекта**

На данном этапе выполнения работ проведен анализ научной литературы по двум направлениям.

По первому направлению была проанализирована литература по строению, свойствам наночастиц на основе оксидов олова и цинка. Особое внимание уделено вопросу взаимодействия света с данными типами наночастиц. Выяснено, что облучение светом может быть использовано для сенсбилизации проводимости наночастиц. При действии на полупроводник излучения с энергией кванта, не меньшей ширины запрещённой зоны (для SnO<sub>2</sub> и ZnO эта энергия находится в ближнем УФ-диапазоне), свет оказывает значительное влияние на фотопроводимость по сравнению с менее энергетическим излучением. К настоящему моменту известно лишь несколько работ по выявлению механизма фотопроводимости полупроводниковых оксидов при облучении в видимой области.

Еще одной мало изученной областью является изучение влияния органических сенсбилизаторов на проводимость и сенсорную активность оксидов олова и цинка. Несмотря на то, что процесс фотосенсбилизации весьма активно изучается с целью получения материалов элементов солнечных батарей, применительно к разработке газовых сенсоров роль фотосенсбилизации мало изучена. Таким образом, данное направление в настоящее время недостаточно разработано, однако, экспериментальные исследования в этой области позволяют получить перспективные практические результаты по получению газовых сенсоров на основе оксида олова или цинка, работающих при комнатной температуре в условиях облучения видимым светом.

Второе направление литературного поиска позволило выявить перспективные органические флуорофоры для получения на их основе флуоресцентных сенсоров. Для катионного анализа предложено использовать производные нафталимида. Они обладают яркими флуоресцентными характеристиками, хорошо разработанной синтетической базой, доступными для проведения синтеза отечественными реактивами. Известен лишь один пример иммобилизации нафталимида на поверхности наночастиц с сохранением комплексообразующих и флуоресцентных характеристик. Данный подход будет разрабатываться в рамках проекта для перехода от молекулярного флуоресцентного сенсора к наноструктурированному сенсорному материалу. Для флуоресцентной детекции биоорганических молекул предлагается разработка стироловых производных. Они показали высокую аффинность к молекулам ДНК, а также низкую токсичность. Предполагается использование таких молекул в качестве модификаторов наночастиц.