

УДК 542.973 + 544.526.2 + 535.243.2 + 546.57

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР Ag/TiO₂/Ti

С. Е. МАКСИМОВ¹⁾, А. Д. СОННЫХ²⁾, Д. В. ЯКИМЧУК²⁾, Ш. И. МАМАТКУЛОВ³⁾,
О. А. ГАЛКИНА³⁾, А. В. БАГЛОВ^{1), 4)}, Л. С. ХОРОШКО^{1), 4)}

¹⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь

³⁾Институт материаловедения научно-производственного объединения
«Физика – Солнце» Академии наук Республики Узбекистан,
ул. Чингиза Айтматова, 26, 100084, г. Ташкент, Узбекистан

⁴⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методом электрохимического осаждения из раствора нитрата серебра на титановой подложке с тонким слоем диоксида титана, полученного с помощью двухступенчатого химико-термического окисления, синтезирована гетероструктура Ag/TiO₂/Ti. По результатам исследования с применением сканирующей электронной микроскопии установлено, что серебро формируется на поверхности наноструктурированной пленки диоксида титана преимущественно в виде неупорядоченных сложных древовидных структур (дендритов) со средними размерами 1 × 8 мкм, при этом наблюдается образование зерен с тенденцией к кластеризации (размеры кластеров до 3,5 мкм). Металлическая природа серебряных структур подтверждена рентгеновским дифракционным анализом. Определена фотокаталитическая активность гетероструктуры Ag/TiO₂/Ti в отношении тестового загрязнителя родамина Б в водном растворе (концентрация 10 мг/л) при экспонировании ультрафиолетовым излучением (длина волны 365 нм). Показана плазменная активность гетероструктур с нижним порогом обнаружения красителя метиленового синего при концентрации 10⁻⁶ ммоль/л, активируемая зеленым лазером (длина волны 532 нм). Полученные гетероструктуры, сочетающие фотокаталитические и плазменные свойства, могут применяться для разработки проточных систем очистки и обеззараживания воды, а также для создания мультифункциональных подложек, необходимых

Образец цитирования:

Максимов СЕ, Сонных АД, Якимчук ДВ, Маматкулов ШИ, Галкина ОА, Баглов АВ, Хорошко ЛС. Синтез и свойства гетероструктур Ag/TiO₂/Ti. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2026;1:64–71. EDN: TFYXVT

For citation:

Maksimov SE, Sonnykh AD, Yakimchuk DV, Mamatkulov SHI, Galkina OA, Baglov AV, Khoroshko LS. Synthesis and properties of Ag/TiO₂/Ti heterostructures. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2026;1:64–71. Russian. EDN: TFYXVT

Авторы:

Сергей Евгеньевич Максимов – магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники факультета радиотехники и электроники.
Алексей Дмитриевич Сонных – младший научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов.

Дмитрий Владимирович Якимчук – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов.

Шавкат Исроилович Маматкулов – кандидат физико-математических наук; заведующий лабораторией multifunctional материалов.

Ольга Анатольевна Галкина – аспирантка. Научный руководитель – Ш. И. Маматкулов.

Алексей Викторович Баглов – научный сотрудник центра 4.11 «Нанoeлектроника и новые материалы» научно-исследовательской части¹⁾, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории энергоэффективных материалов и технологий физического факультета⁴⁾.

Людмила Сергеевна Хорошко – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий научный сотрудник центра 4.11 «Нанoeлектроника и новые материалы» научно-исследовательской части¹⁾, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории энергоэффективных материалов и технологий физического факультета⁴⁾.

Authors:

Sergey E. Maksimov, master's degree student at the department of micro- and nanoelectronics, faculty of radioengineering and electronics.

maksimov914@gmail.com

Aleksey D. Sonnykh, junior researcher at the laboratory of physics of magnetic materials.

alex.sonnykh@gmail.com

Dmitry V. Yakimchuk, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the laboratory of physics of magnetic materials.

dim2yakim@gmail.com

Shavkat I. Mamatkulov, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of multifunctional materials.

sh.mamatkulov@imssolar.uz

Olga A. Galkina, postgraduate student.

helga93rr@mail.ru

Aleksey V. Baglov, researcher at the centre 4.11 «Nanoelectronics and advanced materials» of R & D department^a and senior researcher at the laboratory of energy efficient materials and technologies, faculty of physics^d.

baglov@bsu.by

Liudmila S. Khoroshko, PhD (physics and mathematics), docent; leading researcher at the centre 4.11 «Nanoelectronics and advanced materials» of R & D department^a and leading researcher at the laboratory of energy efficient materials and technologies, faculty of physics^d.

l.s.khoroshko@yandex.by

для контроля разложения органических поллютантов в режиме реального времени и мониторинга фотохимических реакций на поверхности таких гетероструктур.

Ключевые слова: гетероструктуры; серебро; диоксид титана; фотокатализ; плазмонные структуры; бифункциональные структуры.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда и Министерства образования Республики Беларусь (проект T24MB-007, № гос. регистрации 20241326). Авторы выражают признательность М. А. Евсейчик (Диве) за помощь в получении экспериментальных образцов и проведении измерений.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Ag/TiO₂/Ti HETEROSTRUCTURES

*S. E. MAKSIMOV^a, A. D. SONNYKH^b, D. V. YAKIMCHUK^b, Sh. I. MAMATKULOV^c,
O. A. GALKINA^c, A. V. BAGLOV^{a, d}, L. S. KHOROSHKO^{a, d}*

^aBelarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Browki Street, Minsk 220013, Belarus

^bScientific and Practical Centre of the National Academy of Sciences of Belarus
for Materials Science, 19 P. Browki Street, Minsk 220072, Belarus

^cInstitute of Material Science, Scientific Production Association «Physics – Sun»,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
2b Chingiz Aytmatov Street, Tashkent 100084, Uzbekistan

^dBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. V. Baglov (baglov@bsu.by)

Abstract. Ag/TiO₂/Ti heterostructure was fabricated by electrochemical deposition method from a silver nitrate solution onto a titanium substrate with a thin titanium dioxide layer obtained via two-step chemical-thermal oxidation. Scanning electron microscopy analysis revealed that silver forms on the surface of the nanostructured titanium dioxide film predominantly as disordered complex tree-like structures (dendrites) with average dimensions of 1 × 8 μm, in this case, the formation of grains with a tendency toward clustering (cluster sizes up to 3.5 μm) was also observed. The metallic nature of the silver structures was confirmed by X-ray diffraction analysis. The photocatalytic activity of the Ag/TiO₂/Ti heterostructure was determined with respect to the test contaminant rhodamine B in an aqueous solution (concentration 10 mg/L) upon exposure to ultraviolet radiation (wavelength 365 nm). The plasmonic activity of heterostructures with a lower detection threshold for the dye methylene blue at a concentration of 10⁻⁶ mmol/L when activated by a green laser (wavelength 532 nm) is shown. The obtained heterostructures, which combine photocatalytic and plasmonic properties, can be used to develop flow-through water purification and disinfection systems, as well as to create multifunctional substrates for real-time monitoring of organic pollutant degradation and for tracking photochemical reactions on the surface of such heterostructures.

Keywords: heterostructures; silver; titanium dioxide; photocatalysis; plasmonic structures; bifunctional structures.

Acknowledgements. The research was carried out with the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research and the Ministry of Education of the Republic of Belarus (project T24MV-007, state registration No. 20241326). The authors are grateful to M. A. Yauseichyk (Diva) for assistance in obtaining experimental samples and conducting measurements.

Введение

В условиях усугубляющейся проблемы загрязнения окружающей среды активно развиваются инновационные экологичные методы очистки водных ресурсов и воздуха. Особое внимание уделяется фотокаталитическим технологиям, основанным на способности полупроводниковых материалов, в частности оксидов переходных металлов, инициировать окислительно-восстановительные реакции под воздействием излучения оптического диапазона. Фотокаталитические процессы могут обеспечить эффективное разложение широкого спектра загрязняющих веществ органической природы с образованием (в предельном случае) экологически безопасных конечных продуктов – воды и углекислого газа [1; 2]. Среди широкого разнообразия полупроводниковых материалов, используемых в качестве фотокатализаторов, диоксид титана (TiO₂) занимает лидирующую позицию, однако его практическое применение в роли фотокатализатора частично ограничено ввиду слабого поглощения в области видимого излучения и сравнительно быстрой рекомбинации носителей заряда. Сенсibilизация TiO₂ к излучению видимого диапазона является актуальной научной задачей, для решения которой прибегают к таким способам, как легирование TiO₂ ионами различных металлов и неметаллов, создание композитных структур с другими оксидами металлов

и углеродными материалами, формирование металлических микро- и наночастиц на поверхности TiO_2 [3]. Синтез гетероструктур типа Me/TiO_2 ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$ и др.) также позволяет создавать плазмонно-активные функционализированные поверхности, применяемые в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, усиленного поверхностью (*surface-enhanced Raman spectroscopy*, SERS) [4–7]. Наряду с повышением фотокаталитической активности TiO_2 гетероструктуры Me/TiO_2 являются перспективными для создания бифункциональных материалов, способных обеспечить детектирование изменения концентрации анализируемого вещества (аналита) в режиме реального времени, а также оценку эффективности протекания фотокаталитических процессов на поверхности данных структур, проводимую путем анализа спектров гигантского комбинационного рассеяния света. Интерес исследователей к плазмонно-активным материалам, возбуждаемым ультрафиолетовым (УФ) излучением, связан с потенциальной возможностью активации фотоиндуцированных реакций и одновременного мониторинга их протекания в режиме реального времени (в частности, проведения контролируемой антибактериальной обработки) [8; 9].

Цель настоящей работы – создание бифункциональных фотокаталитически активных и SERS-активных гетероструктур $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ одностадийным электрохимическим осаждением серебра на предокисленную титановую подложку, а также исследование морфологии, фотокаталитической и плазмонной активности полученных гетероструктур.

Материалы и методы исследования

Для получения фотокаталитически активных гетероструктур $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ применяли электрохимическое осаждение металлического серебра на поверхность пленки TiO_2/Ti , которая была получена предварительным химико-термическим окислением титановой фольги марки BT1-0 по методике, подробно описанной в работе [10]. В качестве источника ионов серебра использовали водный раствор нитрата серебра (AgNO_3) с концентрацией 2,5 ммоль/л [11–13]. Осаждение проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 1 В в течение 3 мин при комнатной температуре в непрерывно перемешиваемом электролите. Перемешивание осуществляли с помощью лабораторной мешалки HS-Pro Digital (*Stegler*, Китай) с использованием магнитного якоря длиной 20 мм и скоростью перемешивания 500 об/мин. В качестве катода выступал образец TiO_2/Ti размером 10×25 мм, в качестве анода – платиновый электрод. После извлечения из электрохимической ячейки образец промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Морфологию полученных гетероструктур исследовали с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе EVO-10 (*Carl Zeiss*, Германия). Фазовый состав образцов определяли методом рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре Empyrean (*Malvern Panalytical*, Великобритания) в геометрии Брэгга – Брентано (θ – 2θ) с использованием CuK_α -излучения (длина волны 0,154 06 Å), фокусирующегося в диапазоне углов 40–120° с шагом 0,05°.

Исследование фотокаталитической активности сформированных гетероструктур $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ проводили в отношении тестового органического загрязнителя – красителя родамина Б в водном растворе (исходная концентрация 10 мг/л). Экспонирование раствора красителя с образцами осуществляли излучением ртутной УФ-лампы (длина волны 365 нм, мощность 8 Вт). Перед экспонированием образцы выдерживали в темноте в течение 30 мин для установления адсорбционного равновесия. Процент разложения красителя оценивали по изменению интенсивности максимума поглощения растворов после экспонирования по сравнению с таковой исходного раствора. Спектры поглощения регистрировали с применением спектрофотометра Proscan MC-122 (*SOL Instruments*, Беларусь) при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом сканирования 1 нм.

Плазмонные свойства исследовали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) при комнатной температуре с использованием 3D-сканирующего лазерного комбинационного микроскопа-спектрометра Confotec MR-350 (*SOL Instruments*) с конфокальной оптической системой для точного позиционирования лазерного луча. В качестве источника возбуждения применяли твердотельный зеленый лазер с диодной накачкой, работающий на длине волны 532 нм. Пучок фокусировался с помощью объектива с увеличением $\times 40$, диаметр полученного пучка составлял ~ 1 мкм. Спектры записывали с использованием охлаждаемой CCD-камеры (*charge-coupled device camera*), применяли дифракционную решетку, имеющую 600 штрихов на 1 мм, с разрешением 3 см^{-1} . Время накопления сигнала для записи одного спектра составляло 30 с.

Результаты и их обсуждение

По данным СЭМ, морфология поверхности образцов $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ характеризуется наличием осажденных микрочастиц серебра и преобладанием неупорядоченных древовидных структур (дендритов) со средними размерами приблизительно 1×8 мкм (рис. 1). Также наблюдается формирование отдельных зерен серебра, имеющих тенденцию к агрегации с образованием кластеров размером 0,8–3,5 мкм. Разнообразие полученных поверхностных структур серебра обусловлено характеристиками исходной

подложки: вариативностью центров кристаллизации и неравномерностью зародышеобразования серебряных частиц на сетчато-игольчатой поверхности гетероструктуры TiO_2/Ti [10; 14]. Данные особенности процесса осаждения в условиях описываемого эксперимента позволяют получить образцы с развитой поверхностью и достаточным содержанием металла как для фотокаталитического применения (за счет сформированной гетероструктуры полупроводник – металл), так и для наблюдения плазмонных эффектов (так называемых горячих точек). В рамках настоящего исследования при регистрации спектров КРС выбирали области поверхности с металлическими структурами, размер которых был сопоставим с размером пучка лазерного излучения или был меньше его.

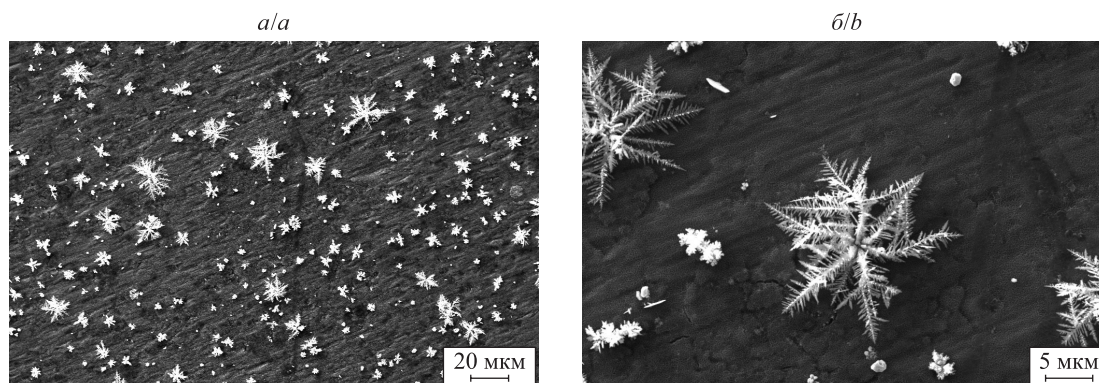


Рис. 1. Поверхностные структуры серебра (а) и дендриты (б) на подложке TiO_2/Ti
Fig. 1. Surface structures of silver (a) and dendrites (b) on TiO_2/Ti substrate

Результаты рентгеновского дифракционного анализа полученных гетероструктур $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ представлены на рис. 2. Для наиболее интенсивных пиков обозначены индексы соответствующих кристаллографических плоскостей, в то время как для малоинтенсивных пиков обозначения не приведены из-за статистической недостоверности их сигнала. Наиболее интенсивные рефлексы принадлежат металлическому титану (подложке) и металлическому серебру. Также наблюдаются рефлексы, связанные с TiO_2 в фазе анатаза (рефлексы в области значений 2θ равны $38,47^\circ$ и $51,69^\circ$) и фазе рутила (рефлексы в области значений 2θ равны $69,01^\circ$, $41,39^\circ$ и $76,55^\circ$), однако их интенсивность на 1,5–2,0 порядка ниже, что обусловлено толщиной оксида, составляющей несколько десятков нанометров [10]. Наличие металлического серебра в дендритах и зернах на поверхности оксидного слоя титана обуславливает появление равных $38,05^\circ$ и $77,15^\circ$ рефлексов в области значений 2θ (отражения от кристаллографических плоскостей (111) и (311) соответственно; JCPDS 04-0783), при этом в интенсивность рефлекса от плоскости (111) также вносят вклад пики анатаза (рефлексы в области значений 2θ равны $37,79^\circ$ и $38,57^\circ$) и металлического титана (рефлекс в области значений 2θ равен $38,39^\circ$). Идентифицируемые пики металлического титана (рефлексы в области значений 2θ равны $52,78^\circ$ и $70,58^\circ$) и его оксидных фаз при наличии металлического серебра свидетельствуют о сохранении исходного фазового состава гетероструктуры TiO_2/Ti при электрохимическом осаждении серебра по выбранной методике [10; 15].

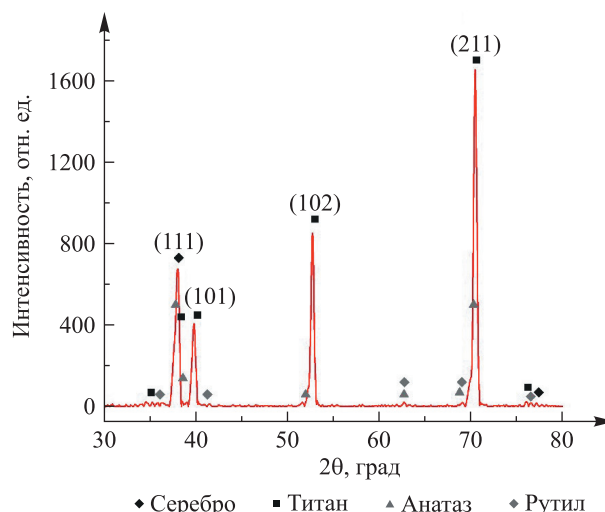


Рис. 2. Дифрактограмма гетероструктуры $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$
Fig. 2. Diffractogram of $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ heterostructure

За время экспонирования деструкции подвергается до 18 % красителя родамина Б, что в совокупности с малой площадью (100 мм^2) исследуемой гетероструктуры $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ свидетельствует о довольно высокой фотокаталитической активности полученных образцов (рис. 3, а; графики, соответствующие контролю и $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (без облучения), демонстрируют изменение концентрации красителя в исходном растворе под действием УФ-излучения без использования фотокатализатора и в присутствии гетероструктуры $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ в темновом режиме (общая для всех образцов область выдержки обозначена серым цветом) соответственно). В отсутствие УФ-излучения для образца $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ после установления адсорбционного равновесия не наблюдается значимое снижение концентрации красителя: за 60 мин в темновом режиме концентрация родамина Б изменяется менее чем на 1 % в рамках адсорбции (десорбции) на поверхности образца (см. рис. 3, а, график, соответствующий $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (без облучения)).

Исследование фотокаталитической активности полученных гетероструктур показывает снижение интенсивности поглощения в растворах после экспонирования, а следовательно, уменьшение концентрации красителя в растворе (см. рис. 3). За время экспонирования раствора происходят смещение максимума поглощения в сторону меньших длин волн (с 554 до 550 нм) и сглаживание дополнительной полосы в области 530–540 нм (см. рис. 3, б) с одновременным снижением интенсивности. Наблюдаемые изменения обусловлены многостадийным процессом деструкции родамина Б активными формами кислорода [16; 17]. Гипсохромный эффект (сдвиг максимума поглощения в область меньших длин волн) обуславливается дезилированием молекулы родамина Б, а снижение интенсивности – последующей деколоризацией деалкилированной молекулы родамина Б за счет расщепления ксантенового кольца. Дальнейшее разложение молекулярных фрагментов не фиксируется методом оптической спектроскопии поглощения.

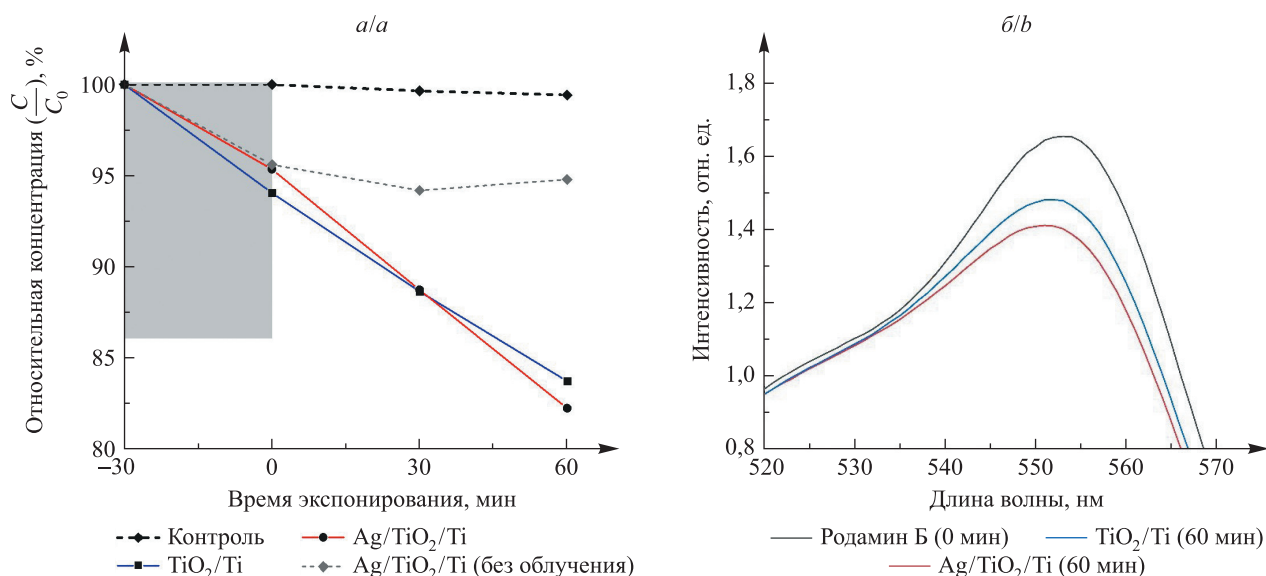


Рис. 3. Кинетика снижения относительной концентрации родамина Б (а) и спектры поглощения этого красителя (б) в водных растворах при экспонировании УФ-излучением (длина волны 365 нм) в присутствии образцов TiO_2/Ti и $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$

Fig. 3. Kinetics of the decrease in the relative concentration of rhodamine B (а) and the absorption spectra of this dye (b) in aqueous solutions upon exposure to ultraviolet radiation (wavelength 365 nm) in the presence of TiO_2/Ti and $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ samples

По результатам спектроскопии КРС, полученные гетероструктуры $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ демонстрируют возможность детектирования малых концентраций метиленового синего в водных растворах (рис. 4), чувствительность подложки характеризуется нижним порогом обнаружения, соответствующим концентрации красителя 10^{-6} ммоль/л. Основные регистрируемые пики относятся к следующим характерным колебаниям структуры молекулы метиленового синего: скелетной деформации $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ (449 см^{-1}), внеплоскостному изгибанию $\text{C}-\text{H}$ (669 см^{-1}), внутривплоскостному изгибанию $\text{C}-\text{H}$ (772 ; 949 ; 1040 и 1154 см^{-1}), внутривплоскостной деформации цикла $\text{C}-\text{H}$ (1302 и 1326 см^{-1}), симметричному растяжению $\text{C}-\text{N}$ (1396 см^{-1}), асимметричным растяжениям $\text{C}-\text{N}$ (1436 см^{-1}) и $\text{C}-\text{C}$ (1501 см^{-1}), колебанию цикла $\text{C}-\text{C}$ (1626 см^{-1}) [18].

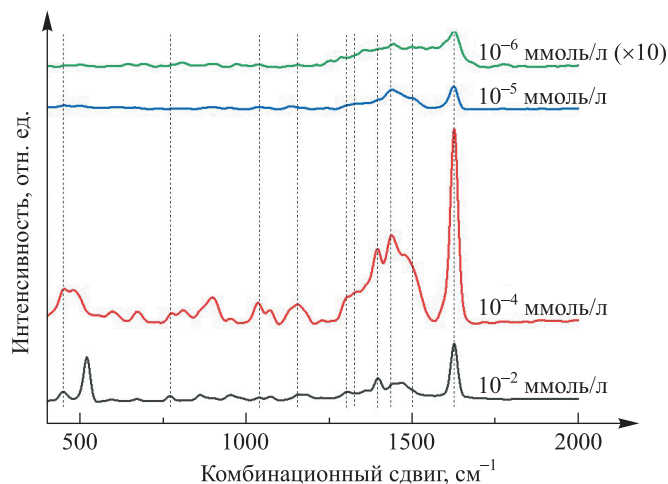


Рис. 4. Спектры КРС гетероструктур Ag/TiO₂/Ti, полученные при концентрациях метиленового синего 10⁻⁶; 10⁻⁵ и 10⁻⁴ ммоль/л, а также спектр КРС монокристаллического кремния, полученный при концентрации метиленового синего 10⁻² ммоль/л.

Штриховыми линиями обозначены положения зарегистрированных эталонных пиков КРС красителя

Fig. 4. Raman spectra of Ag/TiO₂/Ti heterostructures obtained at methylene blue concentrations of 10⁻⁶; 10⁻⁵ and 10⁻⁴ mmol/L, as well as the Raman spectrum of single-crystal silicon obtained at a methylene blue concentration of 10⁻² mmol/L.

Dashed lines indicate the positions of the registered reference Raman peaks of the dye

Наблюдаемый предел детектирования метиленового синего является сопоставимым с результатами, полученными для различных форм-факторов структур TiO₂, содержащих серебро [19–24]. Сравнительный анализ представлен в таблице.

**Пределы обнаружения красителя метиленового синего
для различных материалов на основе титана и серебра**

**Detection limits of methylene blue dye
for various materials based on titanium and silver**

Образец	Предел детектирова- ния, ммоль/л	Источник
Гетероструктура игольчатый TiO ₂ – электрохимически осажденное серебро	10 ⁻⁶	Данная статья
Нановолокна поликапролактона, модифицированные наночастицами TiO ₂ – Ag	10 ⁻⁵	[19]
Нанотрубки TiO ₂ , модифицированные наночастицами серебра	10 ⁻³	[20]
Гетероструктура типа «ядро – оболочка – спутник Ag@TiO ₂ @Ag»	10 ⁻⁷	[21]
Наностержни титана, декорированные серебром	1,5 · 10 ⁻³	[22]
Нанопризмы серебра на TiO ₂	10 ⁻⁹	[23]
Нанотрубки с «нанотравой» TiO ₂ , покрытые серебром	10 ⁻⁹	[24]

Граница раздела металл – оксидный полупроводник может локализовать и стабилизировать кислородные вакансии, что и приводит к усилению сигнала КРС, облегчая перенос заряда между фотооблучаемой оксидной полупроводниковой пленкой, декорированной металлическими наноструктурами, и молекулами аналита, как показано в работе [25]. Так, фотогенерированные электроны в TiO₂ и «горячие» электроны, инжектированные из наноструктур серебра, на поверхности наноструктурированного анатаза, содержащего кислородные вакансии, повышают фотокаталитические свойства, облегчая перенос заряда к молекулам реагента. В исследуемых гибридных подложках металл – оксидный полупроводник увеличение плотности электронов и наличие плазмонной природы металлических наноструктур способствуют усилению сигнала КРС от молекул аналита. В данном случае образование кислородных вакансий в ходе синтеза подложек TiO₂ [26] позволяет усилить рамановский сигнал молекул красителя посредством переноса

заряда между облучаемой пленкой TiO_2 и молекулами аналита через металлические наноструктурированные включения серебра. Положительное влияние на чувствительность гетероструктур оказывают кристалличность и однородность плазмонно-активного материала – серебра (см. таблицу). Для полученной гетероструктуры $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$ наблюдались незначительные различия (до 2 раз) при измерениях в разных точках образца, что обусловлено разницей в размере и форме частиц серебра. Предлагаемая авторами методика синтеза является сравнительно простой при сопоставимых пределах обнаружения тестового красителя. Вместе с тем она позволяет управлять конфигурациями поверхностных серебряных включений, что выступает задачей дальнейших исследований.

Заключение

Методом электрохимического осаждения успешно синтезирована гибридная гетероструктура $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$, сочетающая металлические наноструктуры серебра с нанокристаллическим оксидным слоем титана. Установлено, что осажденное серебро формирует развитую поверхность в виде дендритов и кластеризованных зерен микрометрового диапазона размеров. Рентгенофазовый анализ подтвердил кристаллическую природу и металлическое состояние серебра, а также сохранение фазового состава подложки TiO_2/Ti (фазы анатаза и рутила) в ходе синтеза.

Гетероструктура продемонстрировала выраженную фотокаталитическую активность в реакции деградации красителя родамина Б под УФ-излучением (длина волны 365 нм), что обусловлено образованием эффективной контактной области полупроводник – металл, облегчающей разделение фотогенерированных носителей заряда. Также выявлена способность гетероструктур $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$ выступать в качестве активного субстрата для детектирования малых количеств органических молекул (для метиленового синего порог обнаружения составляет 10^{-6} ммоль/л) методом рамановской спектроскопии, усиленной поверхностными плазмонами. Данный эффект объясняется синергическим взаимодействием факторов: локализацией «горячих» электронов от плазмонных наноструктур серебра и наличием кислородных вакансий в TiO_2 , что облегчает перенос заряда к молекулам аналита.

Полученные бифункциональные гетероструктуры, сочетающие фотокаталитические и плазмонные свойства, могут быть использованы для разработки проточных систем очистки воды с возможностью отслеживания концентрации загрязнителя, а также для создания сенсорных платформ для мониторинга фотохимических процессов и детектирования химических соединений в реальном времени.

Библиографические ссылки

1. Xing Z, Zhang J, Cui J, Yin J, Zhao T, Kuang J, et al. Recent advances in floating TiO_2 -based photocatalysts for environmental application. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;225:452–467. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.12.005.
2. Bai S, Jiang J, Zhang Q, Xiong Y. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(10):2893–2939. DOI: 10.1039/c5cs00064e.
3. Mulus DAS, Permana MD, Deawati Y, Rakhmawaty Eddy D. A current review of TiO_2 thin films: synthesis and modification effect to the mechanism and photocatalytic activity. *Applied Surface Science Advances*. 2025;27:100746. DOI: 10.1016/j.apsadv.2025.100746.
4. Li R, Tian L, Zhou Q. Impact of titanium dioxide (TiO_2) modification on its application to pollution treatment – a review. *Catalysts*. 2020;10(7):804. DOI: 10.3390/catal10070804.
5. Ijaz M, Zafar M. Titanium dioxide nanostructures as efficient photocatalyst: progress, challenges and perspective. *International Journal of Energy Research*. 2021;45(3):3569–3689. DOI: 10.1002/er.6079.
6. Thongpool V, Phunpeok A, Jaiyen S, Sornkwan T. Synthesis and photocatalytic activity of copper and nitrogen co-doped titanium dioxide nanoparticles. *Results in Physics*. 2020;16:102948. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.102948.
7. Borges J, Ferreira CG, Fernandes JPC, Rodrigues MS, Proença M, Apreutesei M, et al. Thin films of Ag – Au nanoparticles dispersed in TiO_2 : influence of composition and microstructure on the LSPR and SERS responses. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018;51(20):205102. DOI: 10.1088/1361-6463/aabc49.
8. Yadav Sh, Talaikis M, Ryabchikov YuV, Ziegler M, Niaura G, Deckert-Gaudig T, et al. Copper-based multiwavelength UV surface enhanced Raman spectroscopy. *Advanced Optical Materials*. 2025;13(18):70005. DOI: 10.1002/adom.70005.
9. Sun N, Huang B, Lv Z, Ran N, Gan Y, Zhang J. UV-catalyzed TiO_2 -based optofluidic SERS chip for three online strategies: fabrication, detection, and self-cleaning. *Analytical Chemistry*. 2024;96(22):9104–9112. DOI: 10.1021/acs.analchem.4c00657.
10. Евсейчик МА, Хорошко ЛС, Гаглоева ДИ, Хубежов СА, Баглов АВ, Макоед ИИ и др. Синтез и фотокаталитическая активность гетероструктур TiO_2/Ti . *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2024;3:17–24. EDN: RJKHKS.
11. Jovanović Ž, Stojkowska J, Obradović B, Mišković-Stanković V. Alginate hydrogel microbeads incorporated with Ag nanoparticles obtained by electrochemical method. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;133(1):182–189. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.005.
12. Sharma DK, Ott A, O’Mullane AP, Bhargava SK. The facile formation of silver dendritic structures in the absence of surfactants and their electrochemical and SERS properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;386:98–106. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.07.001.
13. Jing C, Fang Y. Simple method for electrochemical preparation of silver dendrites used as active and stable SERS substrate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;314(1):46–51. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.05.041.
14. Yakimchuk DV, Prigodich UV, Demianov SE, Ustarroz J, Terryn H, Baert K, et al. Growth mechanism study of silver nanostructures in a limited volume. *Materials Chemistry and Physics*. 2022;283:126016. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126016.

15. Percivalle NM, Carofiglio M, Hernández S, Cauda V. Ultra-fast photocatalytic degradation of rhodamine B exploiting oleate-stabilized zinc oxide nanoparticles. *Discover Nano*. 2024;19(1):126. DOI: 10.1186/s11671-024-04077-7.
16. Oladoye PO, Kadhon M, Khan I, Aziz KHH, Alli YaA. Advancements in adsorption and photodegradation technologies for rhodamine B dye wastewater treatment: fundamentals, applications, and future directions. *Green Chemical Engineering*. 2024;5(4):440–460. DOI: 10.1016/j.gce.2023.12.004.
17. Shondo J, Veziroglu S, Tjardts T, Sarwar TB, Mishra YK, Faupel F, et al. Nanoscale synergetic effects on Ag – TiO₂ hybrid substrate for photoinduced enhanced Raman spectroscopy (PIERS) with ultra-sensitivity and reusability. *Small*. 2022;18(50):2203861. DOI: 10.1002/sml.202203861.
18. Horta I, Neto NFA, Kito LT, Miranda F, Thim G, Pereira ALJ, et al. Ultra-trace monitoring of methylene blue degradation via AgNW-based SERS: toward sustainable advanced oxidation water treatment. *Sustainability*. 2025;17:4448. DOI: 10.3390/su17104448.
19. Karagoz S, Kiremitler NB, Sakir M, Salem S, Onses MS, Sahmetlioglu E, et al. Synthesis of Ag and TiO₂ modified polycaprolactone electrospun nanofibers (PCL/TiO₂ – Ag NFs) as a multifunctional material for SERS, photocatalysis and antibacterial applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020;188:109856. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109856.
20. Zhai H, Zhu C, Wang X, Yuan Y, Tang H. Arrays of Ag-nanoparticles decorated TiO₂ nanotubes as reusable three-dimensional surface-enhanced Raman scattering substrates for molecule detection. *Frontiers in Chemistry*. 2022;10:992236. DOI: 10.3389/fchem.2022.992236.
21. Cheng H, Luo K, Wen X, Yang J, Li J. AgTNP@TiO₂@Ag core-satellite composites for sensitive sensing and *in situ* monitoring photodegradation of organic dyes by portable Raman spectrometer. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2024;306:123562. DOI: 10.1016/j.saa.2023.123562.
22. Yussuf NAM, Li J, Jung YJ, Huang H. Design of high SERS sensitive substrates based on branched Ti nanorods. *Scientific Reports*. 2022;12(1):11631. DOI: 10.1038/s41598-022-15875-3.
23. Ziad R, Columbus S, Elgamouz A, Daoudi K, Kawde A-N, Ramachandran K, et al. Multi-functional silver nanoprism-titanium dioxide hybrid nanoarrays for trace-level SERS sensing and photocatalytic removal of hazardous organic pollutants. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023;297:122701. DOI: 10.1016/j.saa.2023.122701.
24. Kadir M, Nemkayeva R, Baigarinova G, Alpysbayeva B, Assembayeva A, Smirnov V. SERS-active substrates based on Ag-coated TiO₂ nanotubes and nanograss. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2023;145:115499. DOI: 10.1016/j.physe.2022.115499.
25. Li L, Song L, Zhu L, Yan Z, Cao X. Black TiO_{2-x} with stable surface oxygen vacancies as the support of efficient gold catalysts for water-gas shift reaction. *Catalysis Science & Technology*. 2018;8:1277–1287. DOI: 10.1039/C7CY02429K.
26. Лучинский ГП. *Химия титана*. Москва: Химия; 1971. 471 с.

Получена 21.01.2026 / исправлена 28.01.2026 / принята 29.01.2026.
Received 21.01.2026 / revised 28.01.2026 / accepted 29.01.2026.