

А. А. Крючин¹, И. А. Косско², С. А. Фирстов², О. Ю. Хижун²

¹Институт проблем регистрации информации НАН Украины
ул. Н. Шпака, 2, 03113 Киев, Украина
kryuchin@ipri.kiev.ua

²Институт проблем материаловедения НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина
kossko@ipms.kiev.ua

О синергетическом феномене наноструктурного композита краситель–цеолит

Рассмотрены причины возникновения аномального эффекта люминесценции при создании нанокompозита краситель–цеолит.

Ключевые слова: краситель, цеолит, композит, наноразмерные структуры.

Феномен увеличения интенсивности фотолюминесценции при добавлении в краситель цеолита является ярким примером реализации концепции создания новых наноструктурных материалов с наперед заданными свойствами. В созданном композиционном материале в полном объеме проявляются уникальные свойства составляющих: цеолита и красителей [1].

На рис. 1 представлена модель структуры цеолита (а) и структурные формулы оранжево-красного (верхняя) и ярко-оранжевого (нижняя) красителей (б). Возникшая идея создания композиционного материала краситель–цеолит была основана на ряде данных, опубликованных в последние годы, и в основе которых лежат явления аномального проявления излучательных свойств при образовании наноразмерных структур. Цеолит в нашем случае являлся тем наноразмерным «каркасом», внедряясь в который, краситель приобретал упорядоченную структуру и, как показано в [1], приобретал аномальные излучательные свойства.

Цеолиты — природные минералы, благодаря строго определенным размерам пор и внутренних полостей (~ 4А), являются хорошими сорбентами для многих органических и неорганических веществ. После дегидратации цеолит представляет собой микропористую «губку» с объемом пор до 50 % каркаса. Такая губка может снова адсорбировать воду и другие жидкие и газообразные вещества. Кристаллическая структура образована тетраэдрическими фрагментами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (окнами) размером 0,2–1,5 нм; в последних находятся молекулы H_2O и катионы щелочных и щелочноземельных металлов, аммония, алкиламмония и других. Важным свойством цеолитов является способность к ионному обмену, они способны селективно выделять и вновь впитывать различные вещества.

Впервые цеолиты описаны в XVIII веке. Известно более 40 минеральных видов природных цеолитов. Наиболее распространены: анальцит $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$; гейландит

Ca₄[Al₈Si₂₈O₇₂]·24H₂O; клиноптилолит Na₆[Al₆Si₃₀O₇₂]·20H₂O; ломонтит Ca₄[Al₈Si₁₆O₄₈]·16H₂O; морденит Na₈[Al₈Si₄₀O₉₆]·28H₂O; филлипсит (0,5Ca, Na, K)₆[Al₆Si₁₀O₃₂]·12H₂O; фожазит Na₁₃Ca₁₂Mg_{L1}[Al₅₉Si₁₃₃O₃₈₄]·235H₂O; шабазит Ca₂[Al₄Si₈O₂₄]·12H₂O; эрионит (K₂, Ca, Mg, Na₂)_{4,5}[Al₆Si₂₇O₇₂]·28H₂O.

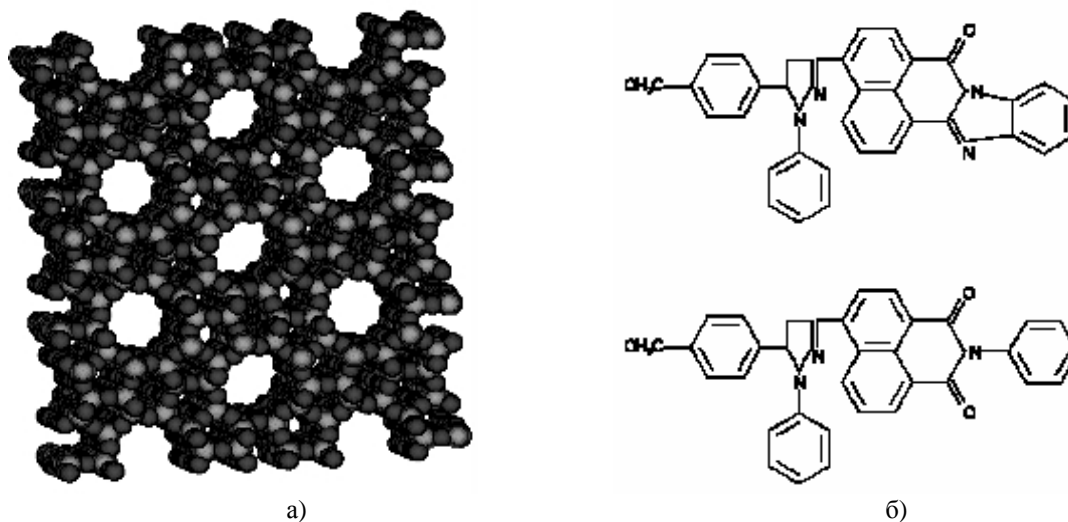
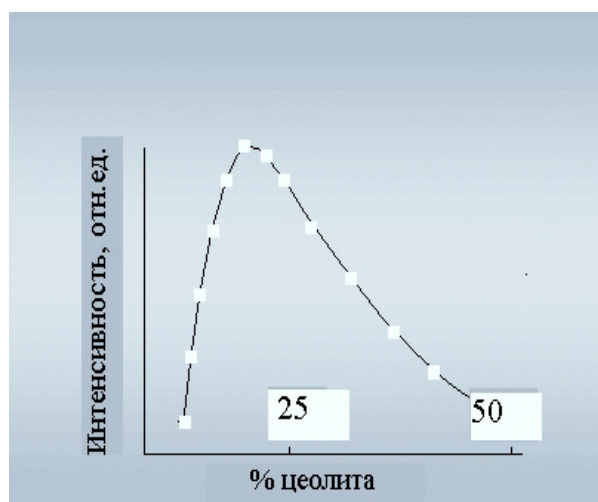


Рис. 1. Модель структуры цеолита (а) и структурные формулы оранжево-красного (верхняя) и ярко-оранжевого (нижняя) красителей (б)

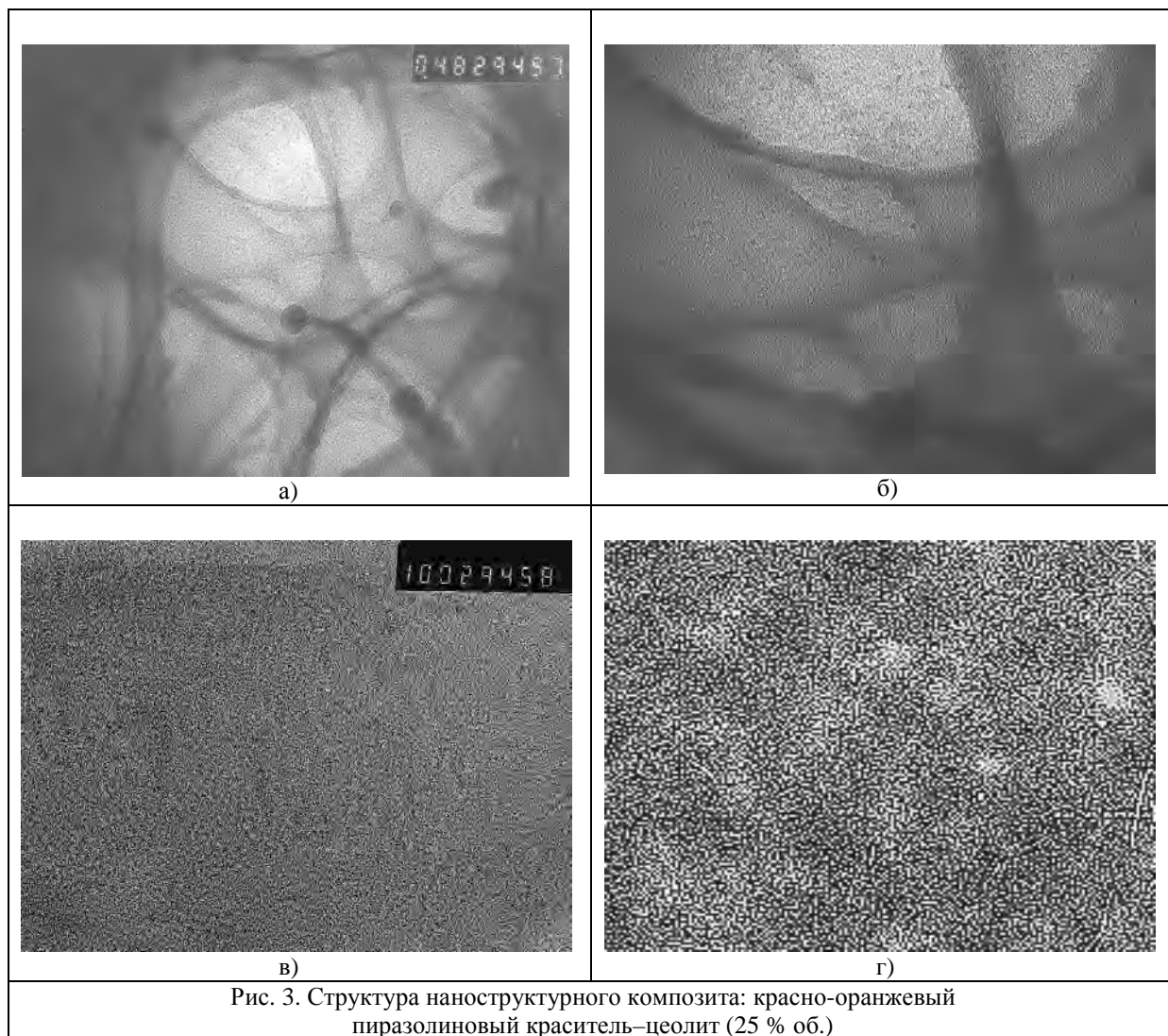
Природные цеолиты образуют обычно белые, иногда бесцветные и прозрачные, реже красноватые, коричневые и зеленоватые кристаллы любых кристаллографических сингоний. Твердость 5–5,5 (по минералогической шкале); плотность 1,9–2,8 г/см³; предел прочности при сжатии 8–15 МПа; удельная теплоемкость 0,83–1 кДж/(кг·К); теплопроводность 0,14 Вт/(м·К). Разлагаются в соляной кислоте с выделением SiO₂. Природные и синтетические цеолиты являются молекулярными ситами, т.е. микропористыми телами, способными избирательно поглощать вещества, размеры молекул которых меньше размеров микропор (для проникания в полости цеолита молекула адсорбата должна иметь критический диаметр меньше размера входного окна). Кристаллохимические особенности, способность к катионному обмену, потере и поглощению воды и иных молекул без разрушения структурного каркаса обуславливают и другие свойства цеолитов, которые служат также ионитами и катализаторами [2–5].

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности фотолуминесценции от процентного содержания цеолита в созданном композиционном материале: красно-оранжевый пиразолиновый краситель–цеолит (25 % об.).

Рис. 2. Зависимость интенсивности фотолуминесценции от процентного содержания цеолита в созданном композиционном материале: красно-оранжевый пиразолиновый краситель–цеолит



На рис. 3 представлены результаты исследований наноструктурного композита: красно-оранжевый пиразолиновый краситель – цеолит (25% об.) с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Прибор JEM 100CX (JEOL). Фотографии получены в режиме «светлого поля» без напыления токопроводящих покрытий. На фото а) и в) увеличение 48.000 и 100.000 соответственно; б) и г) (большая сторона кадра ~ 0,1 мкм) — результат обработки изображений с помощью программы обработки изображений Picasa 2.



Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных и остовных электронов в образцах чистого цеолита, а также содержащего 25 и 50 % цеолита исследовали с помощью UHV-Analysis-System фирмы SPECS (Берлин, Германия), оборудованной полусферическим энергоанализатором PNOIBOS-150. Остаточное давление в измерительной камере системы в настоящих экспериментах составляло величину порядка 8×10^{-8} Па. Спектры возбуждали $AlK\alpha$ -излучением ($E = 1486,6$ эВ). РФС-спектры измеряли при постоянной задерживающей энергии 25 эВ. Энергетическая шкала была откалибрована по эталонным чистым металлическим золоту и меди. Энергия связи ($E_{св}$) внутренних уровней $Au4f_{7/2}$ и $Cu2p_{3/2}$, для которых полагали равной $84,00 \pm 0,05$ и

932,66 ± 0,05 эВ соответственно, рассчитывалась относительно значения энергии Ферми (E_F) прибора. Поверхностную зарядку образцов учитывали, принимая во внимание значения энергий связи $C1s$ -уровня от адсорбированных углеводородов. В настоящих экспериментах энергию связи углеводородов, адсорбированных на поверхности образцов, полагали равной 285,0 эВ.

Результаты исследований РФС-спектров внутренних $O1s$ -, $N1s$ - и $Si2s$ -электронов представлены на рис. 4–7. Из рис. 4 видно, что РФС-спектры внутренних $O1s$ -электронов во всех исследованных образцах характеризуются примерно одной и той же энергией связи (532,5–532,7) ± 0,1 эВ (табл. 1), в то время как для спектров внутренних $N1s$ -электронов в образцах, содержащих 25 и 50 % красителя, помимо максимума с $E_{св} = 400,1 ± 0,1$ эВ, наблюдается еще особенность с энергией связи примерно 401,5 эВ (рис. 5, табл. 1). Это свидетельствует о том, что атомы азота используемого красителя образуют два типа связей с материалом цеолита. Как видно из рис. 6, РФС-спектры внутренних $Si2s$ -электронов во всех исследованных образцах имеют энергию связи в пределах 153,2–153,5 эВ (табл. 1), что соответствует зарядовому состоянию атомов кремния в его диоксиде.

РФС-спектры валентных электронов (включая энергетический диапазон, соответствующий положению квазиостовных уровней) исследуемых образцов представлены на рис. 7. Из рисунка видно, что для образцов, содержащих 25 и 50 % цеолита, характерно наличие $Na2p$ - и $N2s$ -подполос с энергией связи (30,4–30,6) ± 0,1 и 17,4 ± 0,1 эВ, соответственно (табл. 2). Для всех спектров $O2s$ -подполоса является доминирующей (рис. 7). Следует отметить, что во всех исследуемых образцах на РФС-спектрах отчетливо видна также $O2s$ -подполоса от углеводородных адсорбатов.

Таблица 1. Значения энергий связи внутренних $O1s$ -, $N1s$ - и $Si2s$ -электронов в исследуемых образцах (эВ)

Образец	$O1s$	$N1s$	$Si2s$
0	532,7	–	153,2
25 %	532,6	400,1	153,4
50 %	532,5	401,5	153,5

Таблица 2. Значения энергий связи квазиостовных $Na2p$ -, $O2s$ -, $N2s$ - и $C2s$ -электронов в исследуемых образцах (эВ)

Образец	$Na2p$	$O2s$	$N2s$	$C2s$
0	–	26,45	–	10,8
25 %	30,4	26,0	17,4	10,6
50 %	30,6	25,9	17,4	10,8

Представленные на рис. 3 фотографии позволяют говорить о том, что созданный композит содержит, по крайней мере, два масштабных уровня субмикронных структур.

Факт увеличения интенсивности фотолюминесценции может быть связан с несколькими эффектами: квантово-размерным, ионно-капиллярным, увеличения абсолютного количества вещества красителя за счет внедрения молекул красителя в поры цеолита при незначительном увеличении толщины пленки, образованием химических связей, образованием квантовых точек.

Квантоворазмерный эффект — эффект, связанный с квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено в одном, двух или трех направлениях. При ограничении бесконечного кристалла потенциальными барьерами или при создании границ возникают дискретные уровни квантования. Поэтому наблюдение квантово-

размерного эффекта возможно только, если хотя бы один из размеров кристалла достаточно мал. В принципе, дискретный спектр возникает в любом ограниченном, потенциальными стенками объеме, но практически наблюдается только при достаточно малом размере тела, поскольку эффекты декогеренции приводят к уширению энергетических уровней, и поэтому энергетический спектр воспринимается как непрерывный. Появление дополнительных энергетических уровней изменяет такие фундаментальные свойства вещества, как длина волны люминесценции и поглощения. Возможность управления зонной структурой и, таким образом, контроля оптических свойств при варьировании размера нанокристалла позволяет создать на их основе новые люминесцентные материалы.

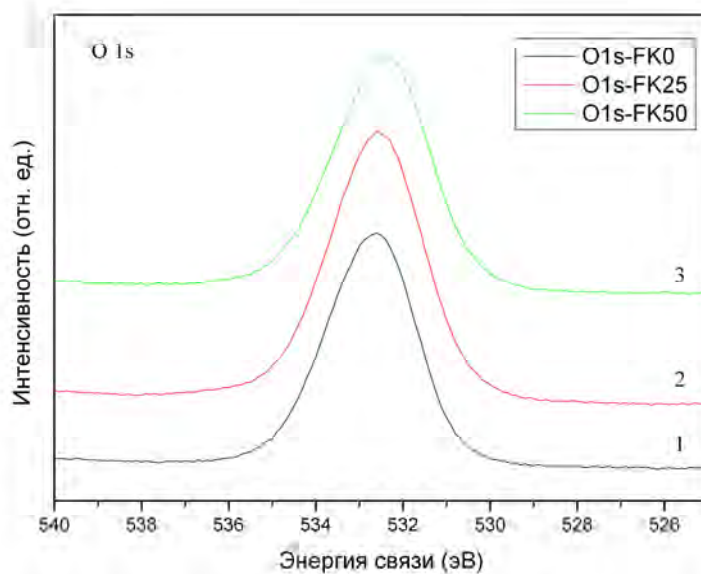


Рис. 4. РФС-спектры внутренних O1s-электронов в чистом красителе (1), а также содержащего 25 % (2) и 50 % (3) цеолита

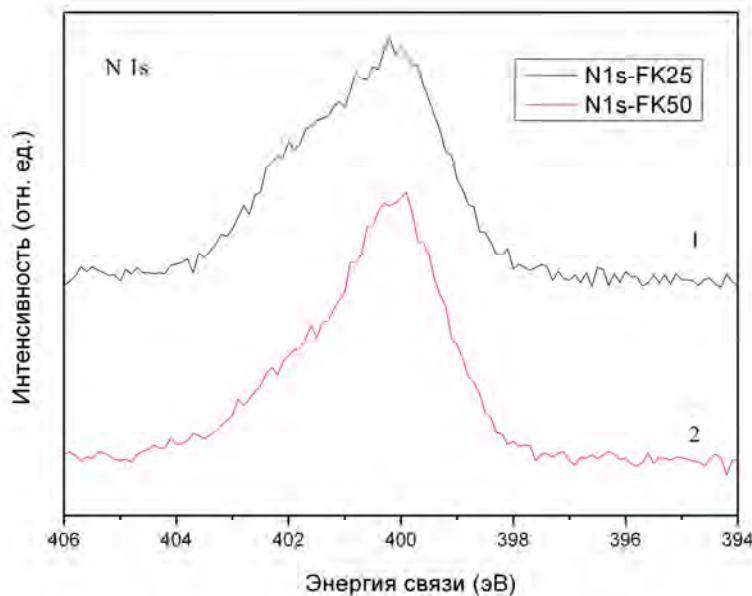


Рис. 5. РФС-спектры внутренних N1s-электронов в чистом красителе, содержащего 25 (1) и 50 % (2) цеолита

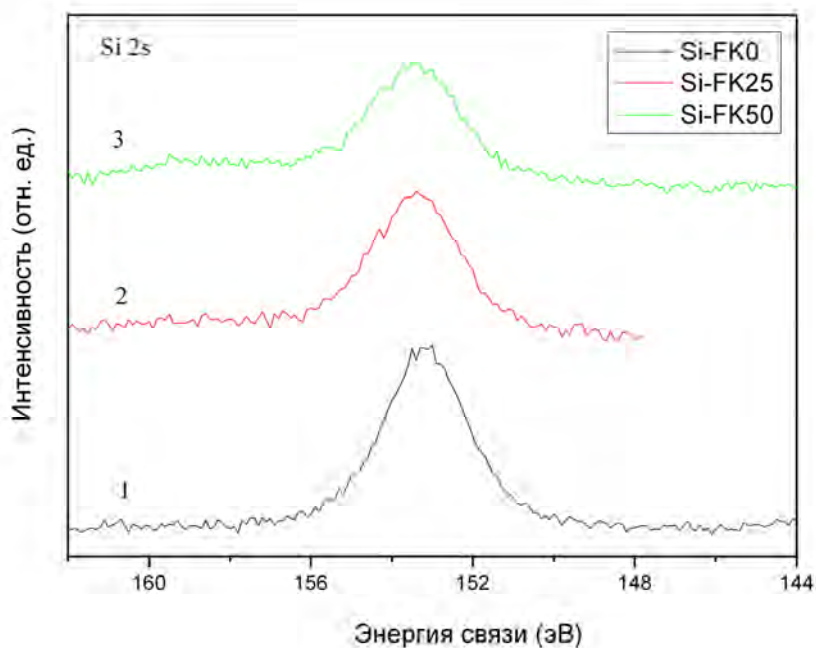


Рис. 6. РФС-спектры внутренних Si2s-электронов в чистом красителе (1), а также содержащего 25 (2) и 50 % (3) цеолита

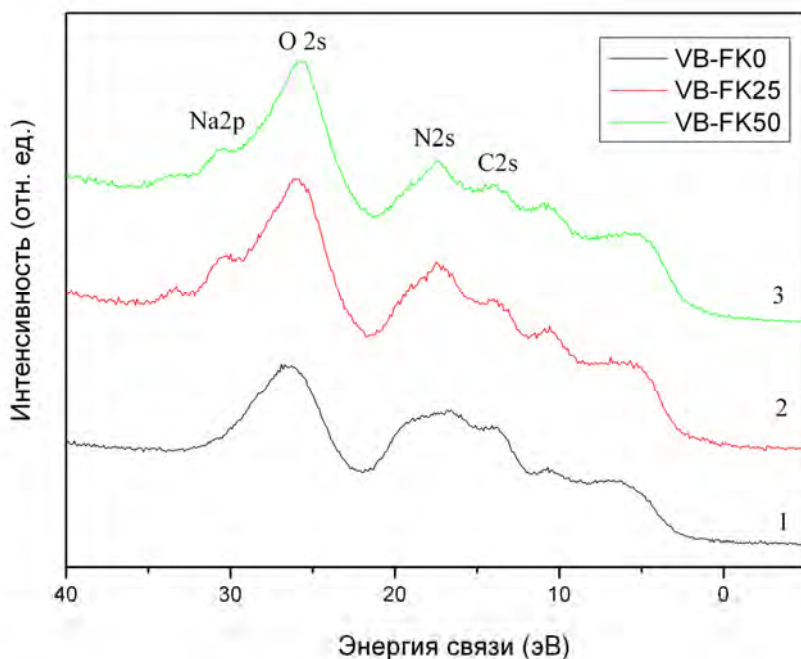


Рис. 7. РФС-спектры валентных электронов (включая энергетическую область, соответствующую положению квазиистовных электронов) в чистом красителе (1), а также содержащего 25 (2) и 50 % (3) цеолита

Ионно-ситовый эффект связан с особенностями химического сродства ионов с кристаллической структурой цеолита. При этом, также как и при адсорбции молекул, необходимо соответствие размеров входных отверстий в цеолитовый каркас и замещающих ионов. Ионным обменом на цеолитах удастся выделять ионы, извлечение ко-

торых другим методом часто представляет большую сложность. В этой связи можно предположить, что ионно-ситовый эффект является своего рода ситом, сквозь которое проходят молекулы красителя лишь однотипной структуры, отсеивая все молекулы, имеющие структурно-химические нарушения а также загрязнения.

Исследователи связывают аномальный эффект увеличения люминесценции с уменьшением размера излучающей наноразмерной частицы — ячейки. При стремлении размера ячейки к нулю фотолюминесценция стремится в идеальном случае к единице.

Наиболее удивительным проявлением эффекта образования наноструктур является свойство пористого кремния люминесцировать в видимой области спектра. Для возбуждения ФЛ использовались как непрерывные, так и импульсные лазеры сине-зеленого, фиолетового и ультрафиолетового диапазонов.

Рассмотрим наиболее существенные и надежные результаты по исследованию ФЛ в пористом кремнии, подтвержденные учеными из различных исследовательских групп. При этом для определенности ограничимся свойствами свежеполученных слоев, поверхность которых, как отмечалось, покрыта водородом. Уже в первых опытах выяснилось, что эффективно люминесцируют образцы пористого кремния, в которых пористость превышает 50 %. Как правило, спектр представляет собой широкую (~100–200 нм) бесструктурную полосу, положение максимума которой может смещаться от 750 нм (красный свет) до 450 нм (голубой) при изменении режимов электрохимической обработки. Отметим, что данные электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света свидетельствуют о наличии корреляции между голубым сдвигом спектра ФЛ и уменьшением сечения наноструктур пористого кремния.

Параметры ФЛ пористого слоя оказались весьма чувствительными к термовакуумным обработкам и изменению свойств среды, в которой находится образец. Так, интенсивность ФЛ падает более чем на порядок, если свежевыращенный образец прогревается в вакууме при 400 °С. При этом данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об уходе атомов водорода с поверхности пористого кремния, а методом электронного парамагнитного резонанса регистрируется появление в пористом кремнии большого числа дефектов, представляющих оборванные связи кремния на поверхности наноструктур.

На основе приведенных экспериментальных данных можно построить количественную модель, позволяющую объяснить высокую эффективность ФЛ в свежевыращенном образце пористого кремния и влияние различных воздействий на ее параметры. Предполагается, что излучение формируется в наноструктурах (нитях и кластерах) кремния, электронный спектр которых модифицирован за счет квантоворазмерного эффекта. В пользу этого свидетельствует смещение края поглощения и спектра ФЛ в видимую область, а также голубой сдвиг при уменьшении размеров наноструктур. В пористом кремнии имеется определенное распределение нитей и кластеров по сечению, так что полоса ФЛ образуется из вкладов кристаллитов различных размеров. Для объяснения наблюдаемой ширины указанной полосы достаточно допустить отклонение сечений наноструктур от среднего значения в пределах 20 %.

Фотовозбужденные носители заряда могут аннигилировать не только с испусканием фотона, но и безызлучательно. При этом выделяющаяся энергия идет на нагрев наноструктуры. Антикорреляция интенсивности ФЛ и концентрации дефектов типа оборванных связей (эксперименты по термовакуумной обработке) указывает на то, что именно эти дефекты являются наиболее вероятными центрами гашения ФЛ в пористом кремнии. Непосредственно после формирования число этих поверхностных дефектов незначительно (~108 см⁻²). Очевидно, адсорбированный на оборванных связях водород нейтрализует их как центры безызлучательной рекомбинации. Указанная нейтрализа-

ция помимо квантового размерного эффекта является основной причиной столь эффективной ФЛ в пористом кремнии.

Процесс излучения света из пористого кремния имеет следующие физические механизмы. При малой концентрации дефектов в объемном кристалле: прямая излучательная рекомбинация свободных электрона и дырки или аннигиляция экситона — системы электрона и дырки, связанных кулоновским взаимодействием. Вероятность последнего процесса на порядок выше вероятности зона-зонной рекомбинации. Однако в массивных образцах кремния энергия связи носителей в экситоне $E_{\text{exc}} = 14$ мэВ и при комнатной температуре ввиду эффективной термической диссоциации весьма малая часть электронно-дырочных пар оказывается связанной. Это наряду с непрямой структурой энергетических зон кремния и объясняет малое значение квантового выхода ФЛ в cSi. Если размеры кремниевой нити или кластера составляют десятки и единицы нанометров, энергия связи E_{exc} начинает существенно зависеть от соотношения диэлектрических проницаемостей кремния ϵ_{Si} и окружающей среды ϵ_{d} . На энергию связи экситона оказывает влияние поляризация нити или кластера, что формально можно учесть с помощью так называемых сил изображения. При выполнении условия $\epsilon_{\text{Si}} > \epsilon_{\text{d}}$ (наноструктура в вакууме или воздухе) величина E_{exc} может возрасти до 100–200 мэВ, и экситонная люминесценция наблюдается при комнатной температуре. Если реализуется соотношение $\epsilon_{\text{d}} > \epsilon_{\text{Si}}$, энергия связи в экситоне упадет ниже объемного значения. Именно этим эффектом и объясняется резкое гашение ФЛ при помещении пористого кремния в жидкости с высоким значением ϵ_{d} .

Таким образом, в пористом кремнии уже при комнатной температуре фотовозбужденные носители заряда образуют две динамически связанные подсистемы: свободных электронов, дырок и экситонов. Количественно рекомбинационные процессы в этом случае можно описать, предполагая, что свободные носители рекомбинируют безызлучательно на поверхностных дефектах. Эффективность этого канала может быть изменена при термовакуумных обработках. Излучение света происходит при аннигиляции экситона. На величину энергии связи последнего существенно влияют диэлектрические свойства среды, окружающей кремниевую наноструктуру [6].

Авторы работы [7] приводят сравнительное исследование фотолюминесценции ионов в Er^{3+} теллуридных стеклах на подложках из плавленого кварца и введенных в матрицы искусственного опала. Авторы заявляют об обнаружении усиления фотолюминесценции нанокompозита опал–теллуридное стекло– Er^{3+} по сравнению с образцами того же стекла на подложках из плавленого кварца.

Одной из самых интересных концепций получения нанокompозитных материалов с заданными физико-химическими свойствами является использование двумерных твердофазных нанореакторов, что связано с химической модификацией замещенных слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Эти соединения по своей структуре похожи на природную глину и состоят из гидроксидных Mg- и Al-содержащих слоев, которые позволяют проводить формирование наночастиц в межслоевом пространстве. При этом реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двумерном нанореакторе. Наличие у СДГ целого ряда уникальных свойств открывает широкие возможности к дизайну нанокompозитных материалов на их основе. С помощью электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что при УФ-облучении СДГ с интеркалированным комплексом $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ происходит формирование наночастиц PbS в аморфной оболочке, в то время как при термической модификации СДГ с интеркалированным тиосульфатным комплексом свинца формирование оболочки вокруг наночастиц PbS не наблюдается.

Было показано, что в спектре поглощения нанокomпозитов с наночастицами в оболочке имеются дополнительные экситонные переходы, которые, как правило, не фиксируются в спектрах PbS. Кроме того, образцы, полученные действием УФ-излучения, характеризуются повышенной интенсивностью люминесценции в видимой области.

Еще одно объяснение обнаруженного уникального эффекта люминесценции — образование квантовых точек [8–10], которые являются одним из важнейших классов наноматериалов. Так, стабилизированные нанокристаллы полупроводников (CdSe, CdTe, CdS, PbSe, PbTe) представляют собой так называемые коллоидные квантовые точки. В таких системах неорганическое полупроводниковое ядро покрыто «шубой» из длинноцепочечного стабилизатора, что обеспечивает отсутствие агрегации и возможность образования коллоидных золь в неполярных растворителях. Размер нанокристаллов находится в диапазоне 2–8 нм, в зависимости от материала и условий получения. В отсутствие растворителя (при высушивании капли золя) формируется плотноупакованная система нанокристаллов. В промежутке между нанокристаллами как раз находятся «шубы» из олеиновой кислоты, которые прозрачны для электронного пучка. В то же время само ядро обладает упорядоченной кристаллической структурой и может давать дифракцию электронного пучка. Интерес к квантовым точкам вызван дискретным характером энергетического спектра электронов, что отличает их от объемных полупроводников с непрерывным спектром носителей заряда. Этот эффект возникает по причине пространственного ограничения движения носителей заряда в квантовой точке в 3-х измерениях. Появление дискретных уровней приводит к изменению таких фундаментальных свойств вещества, как длина волны люминесценции и поглощения. Возможность управления зонной структурой и, следовательно, контроля оптических свойств при варьировании размера нанокристалла позволяет создать на их основе новые люминесцентные материалы, лазеры с перестраиваемой длиной волны, биологические метки и различные оптоэлектронные системы, включая светодиоды, плоские светоизлучающие панели, солнечные батареи. Визуально люминесценция образцов золь квантовых точек полупроводника CdSe с разным диаметром приводит к получению практически всего видимого спектра излучения на одном и том же веществе. Важно отметить, что люминесцентные свойства не ограничиваются только видимым диапазоном. Можно, например, получить люминесценцию также и в ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра, что делает такие материалы необычайно привлекательными для практических приложений. Квантовые точки до сих пор являются «молодым» объектом исследования, но уже вполне очевидны широкие перспективы их использования для создания лазеров и дисплеев нового поколения. Оптические свойства квантовых точек используются в самых неожиданных областях науки, в которых требуется перестраиваемые люминесцентные свойства материала, например, в медицинских исследованиях с их помощью оказывается возможным «подсветить» больные ткани. Люди, работающие по программам, связанным с идеей «квантового компьютера», видят в квантовых точках перспективных кандидатов для построения кубитов.

1. *Надійшлиний* оптичний запис інформації / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.М. Шанойло [та ін.]: відп. ред. О.Г. Додонов. — К.: Ін-т проблем реєстрації інформації НАН України, 2009. — 282 с.

2. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита / Брек Д. — М., 1976.

3. *Коссовская А.Г.* Природные цеолиты / А.Г. Коссовская. — М.: Наука, 1980.

4. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. — [2 изд.] / Н.В. Кельцев. — М., 1984.

5. *Баррер Р.М.* Гидротермальная химия цеолитов / Р.М. Баррер: пер. с англ. — М., 1985.

6. *Кашкаров П.К.* Необычные свойства пористого кремния / П.К. Кашкаров, Б.В. Каменев, Е.Д. Константинова // *Успехи физ. наук.* — 1998. — Т. 168, № 5. — С. 577–582.
7. *Особенности* фотолюминесценции нанокompозита опал – теллуридное стекло – E^{r3+} / А.В. Гурьянов, М.И. Самойлович, М.Ю. Цветков [и др.] / *Журнал прикладной спектроскопии.* — 2003. — Т. 70, № 2. — С. 285–287.
8. *Стабилизация* наночастиц селенида кадмия в жидкокристаллическом полимере / Г.А. Шандрюк, А.В. Ребров, Р.Б. Васильев [и др.] // *Высокомолекулярные соединения.* — Серия Б. — 2005. — **47**(10). — С. 1879–1881.
9. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. — 134 с.
10. *Демиховский В.Я.* Физика квантовых низкоразмерных структур / В.Я. Демиховский, Г.А. Вугальтер. — М.: Логос, 2000. — 247 с.

Поступила в редакцию 29.06.2010