

04,09,12

Размерные эффекты при фотовозбуждении триплетных состояний тетрафенилбората аммония

© В.А. Надолинный¹, О.В. Антонова¹, Е.А. Ильинчик¹, М.К. Ковалев², М.С. Мельгунов²,
А.П. Елисеев³, А.А. Рядун¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

² Институт катализа СО РАН,
Новосибирск, Россия

³ Институт геологии и минералогии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: spectr@che.nsk.su

(Поступила в Редакцию 12 мая 2010 г.)

Проведены комплексные исследования фотовозбужденных состояний тетрафенилбората аммония (ТФБА), обладающих саморазгорающейся люминесценцией. Установлено, что при возбуждении светом в УФ-диапазоне при 77 К образуются стабильные триплетные состояния за счет захвата электронов на электронные ловушки. В спектрах ЭПР и спектрах возбуждения люминесценции наблюдается образование целого набора триплетных состояний с различным расстоянием между электронами и дырками. Проведенные исследования дают основание утверждать, что для объемных образцов электронными ловушками являются катионы в структуре ТФБА. При изменении размера образца ТФБА до 6 и 3 нм доминирующим является захват возбужденного электрона на молекулы сорбированного кислорода. При этом методом ЭПР регистрируется появление спектра анион-радикалов O_2^- . Подтверждением предлагаемого объяснения наблюдаемых эффектов являются данные термолюминесценции о рекомбинации электрон-дырочных пар, которые коррелируют с изменением интенсивности ЭПР-спектров при отжиге.

Работа выполнена в рамках проекта № 5 программы 27 фундаментальных исследований Президиума РАН.

1. Введение

Одним из интенсивно развивающихся направлений современного материаловедения является поиск материалов для наноэлектроники и спинтроники, свойства которых меняются при воздействии внешних полей. Наиболее распространенным способом управления свойствами веществ и соединений является переключение электронных состояний при возбуждении светом. Во многих случаях релаксация возбужденных состояний происходит за счет излучения света, что можно использовать для создания лазеров, оптических преобразователей и для записи информации. В семидесятые годы много публикаций было посвящено экситонным состояниям. Наблюдаемая саморазгорающаяся люминесценция объяснялась короткоживущими состояниями, образованными электрон-дырочными парами за счет возбуждения электрона и автолокализации либо электрона, либо дырки [1]. Как правило, время жизни таких состояний мало. Но в некоторых случаях, когда электрон или дырка локализируются на дефектах, времена жизни электрон-дырочных состояний достаточно велики, чтобы можно было их зафиксировать стационарным методом ЭПР. Локализация дырки вблизи дефекта наблюдалась в оксидах щелочно-земельных металлов [2–7] и объяснялась захватом дырки на кислород. Для $YAlO_3$ после облучения УФ-светом при 77 К наблюдалось появление ЭПР-спектра, который обусловлен O_2^- -состоянием и

определяется образованием экситонов с автолокализованной дыркой на кислороде [8].

Ранее нами было показано, что при облучении светом поликристаллических образцов тетрафенилбората аммония (ТФБА) при низких температурах образуются долгоживущие триплетные состояния [9], обладающие интенсивной люминесценцией с $\lambda_{\max} = 450$ nm. Образующиеся триплетные состояния стабильны в темновых условиях при 77 К и проявляются в спектрах ЭПР в виде центров с электронным спином $S = 1$. Измерение времени жизни люминесценции показало, что спад люминесценции описывается двухэкспоненциальной зависимостью с временами 0.053 и 0.33 s, что соответствует запрещенным синглет-триплетным переходам. При исследовании зависимости концентрации образующихся триплетных состояний от дозы облучения светом и последующего отжига было обнаружено, что при большой дозе облучения образуются диамагнитные состояния, которые проявляются в ЭПР-спектрах увеличением интенсивности спектра при отжиге в темновых условиях за счет рекомбинации электрона и дырки одной из компонент парного дефекта. Кроме того, было обнаружено образование дефектов с большим набором расстояний между дыркой и электроном. В предположении, что увеличение расстояния между локализацией дырки и электрона связано с захватом электрона на дырку уже существующей электрон-дырочной пары, в настоящей работе проведено исследование влияния объема пле-

ночных структур и наночастиц ТФБА, локализованных в мезопорах разного размера, на образование таких дефектов.

Наиболее надежным и простым способом ограничения и контроля размера образца является чисто физическое его ограничение полостями соединения-хозяина, в которые внедряется исследуемое вещество. В настоящее время существует ряд способов синтеза материалов с мезопорами одинакового размера. На основе таких материалов можно получить пленки, называемые в литературе тонкими мезопористыми мезофазными пленками (ТММП). Первые сообщения о получении ТММП были опубликованы Андерсоном [10], Огавой и Озиным [10,11] и Бринкером [10,11,12] и содержат описание получения пленок из аморфных силикатов и органосиликатов. На настоящий момент ТММП могут быть получены как с аморфными, так и с нанокристаллическими стенками [10,11,12]. Эти материалы открывают новые возможности в таких областях, как оптика, электроника, диэлектрики, магнетики и др. [13]. На данный момент наиболее используемый метод синтеза ТММП — инициализация полимеризации при испарении растворителя — EISA (evaporation induced self-assembly) [10,13,14]. Другие, более редко используемые методы — электрохимическое нанесение [10,11,15,16], импульсное лазерное нанесение [10].

В настоящей работе проведены исследования образцов ТФБА в виде пленок на кварцевой подложке, полученных с использованием центрифуги (методом spin-coating), и пленок мезопористых структур с размерами пор 3 и 6 nm, заполненных ТФБА.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика получения мезопористых структур. Все мезопористые структуры были получены путем испарения растворителя в кислых условиях. Пленки мезопористых структур были получены различными методами погружения (dip-coating). Для метода dip-coating скорость извлечения подложки составляла 10 cm/min. После формирования пленки образец отжигали на воздухе. Процесс отжига осуществляли нагревом до 550°C со скоростью 1 deg/min. Далее образец выдерживали при этой температуре в течение 5 h.

При получении пленок мезопористых структур в качестве подложки были использованы кварцевые пластинки размером 20 × 5 × 0.5 mm. Предварительно пластины подвергали очистке в концентрированной азотной кислоте и промывке в деионизованной воде.

Монолиты получали путем испарения растворителя до образования сухого остатка. Испарение растворителя происходило в течение 1 h, для ускорения испарения растворителя примерно 0.5–19 золя помещалось в чашку Петри — твердый остаток образовывался в течение 10 min. После высушивания все пленки и монолиты отжигались в муфельной печи в течение 4 h

Молярные соотношения компонентов золя

№ образца	TEOS	EtOH	H ₂ O	HCl	Pluronic P123	Brij*58	CTAB
1	1	20	5.4	0.004	0.03		
2	1	20	5.4	0.004		0.06	
3	1	4	5.4	0.004			0.16

Примечание. TEOS — тетраэтоксидан, EtOH — этанол (C₂H₅OH), Pluronic P123 — торговое название поверхностно-активного вещества (ПАВ) блок-сополимера полиэтиленгликоль-полипропиленгликоль-полиэтиленгликоль, молярная масса $M \sim 5800$ g/mol, Brij*58 — торговое название поверхностно-активного вещества блок-сополимера цетил-полиэтиленгликоль, CTAB — цетилтриметиламмония бромид.

при 550°C со скоростью нагрева до заданной температуры 1 deg/min. Молярные соотношения использованных зольей приведены в таблице.

Изотермы адсорбции азота на монолитах при 77 K измеряли на приборе Autosorb-6B (Quantachrome, США). Перед измерением образцы тренировали в вакууме при 200°C в течение 20 h.

Для расчета распределений пор по размерам использован стандартный метод, основанный на регуляризации с подгонкой измеренных изотерм набором так называемых локальных изотерм, рассчитанных для набора модельных пор в рамках функционала плотности (DFT). В методе DFT набор функций определяется с использованием приближения локальных полей мольной плотности [9,10]. Этот метод широко применяется для характеристики пористых носителей и катализаторов. Программное обеспечение прибора AutoSorb-6B обеспечивает возможность расчета распределений мезопор по размерам с его использованием. На сегодняшний день этот метод является самым современным из известных методов, используемых для анализа изотерм адсорбции азота при 77 K.

Все представленные изотермы (рис. 1) имеют вид, характерный для мезопористых материалов, и по клас-

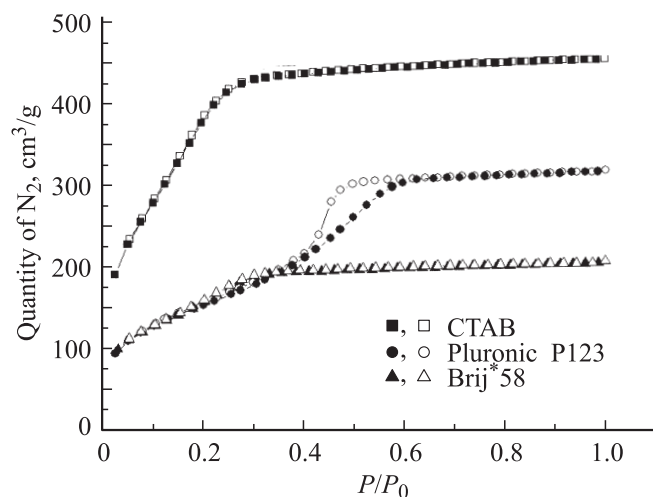


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота. Темные символы — адсорбция, светлые — десорбция.

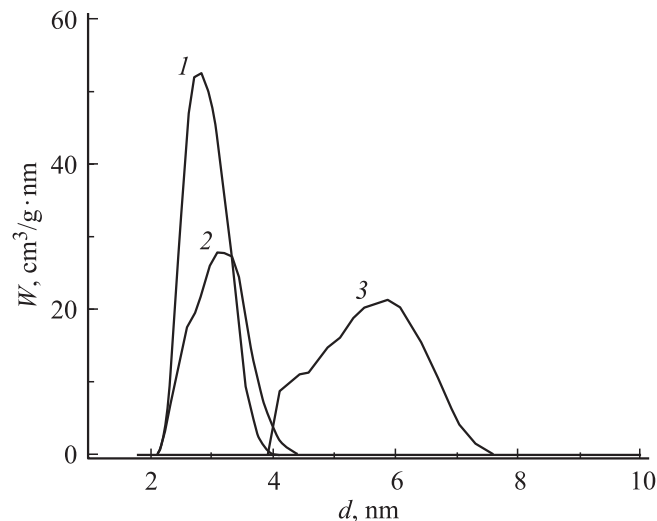


Рис. 2. Распределение пор по размерам. Номера кривых соответствуют номерам образцов. W — производная объема пор по радиусу поры dV/dr .

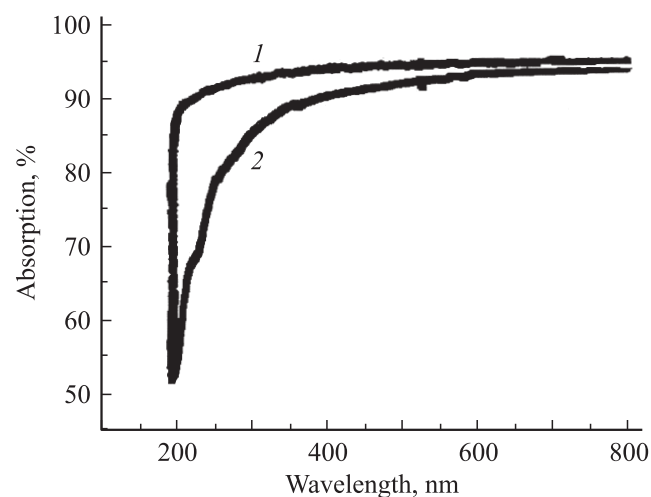


Рис. 3. Спектры оптического пропускания мезопористых структур. 1 — после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение часа и отжига при $T = 550^\circ\text{C}$ в течение часа, 2 — после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение часа.

сификации IUPAC относятся к изотермам IV группы. На всех изотермах наблюдается резкий подъем в области капиллярной конденсации, что свидетельствует о наличии пор одинакового размера.

Из полученных изотерм адсорбции азота методом DFT было рассчитано распределение пор по размерам (рис. 2). Оказалось, что у образцов 1 и 2 поры имеют средний размер 3 nm, а у образца 3 — 6 nm.

Чтобы проверить возможность использования мезопористых структур для ограничения объема образцов ТФБА, предварительно нами были проведены эксперименты по исследованию спектров оптического пропускания мезопористой структуры и ее радиационной устойчивости при воздействии света. На рис. 3 приведены

спектры пропускания мезопористой структуры, предварительно отожженной при 500°C в течение часа (2), а также после дополнительного отжига при температуре 550°C в течение часа (1). Как видно из рисунка, на этапе отжига при температуре 500°C не полностью удаляется ПАВ, и при дальнейшем отжиге при 550°C полоса фундаментального поглощения смещается в более коротковолновую область оптического спектра. При облучении УФ-светом мезопористой структуры, с которой удалено ПАВ, не наблюдается появления каких-либо спектров ЭПР. Поскольку полоса фундаментального поглощения ТФБА соответствует 300 nm, мезопористая структура не должна вносить никаких особенностей в спектры ЭПР и люминесценции при возбуждении экситонных состояний ТФБА.

2.2. Методика нанесения пленок ТФБА. Пленки ТФБА были получены осаждением насыщенного раствора ТФБА в ацетоне при комнатной температуре на два вида подложек: на кварцевую подложку и на кварцевую подложку с нанесенной на нее мезопористой структурой. При нанесении пленок ТФБА на подложку на поверхность наливался дозированный объем раствора ТФБА с одновременным центрифугированием. Затем пластинки сушились на открытом воздухе. И для окончательного удаления растворителя подложки с пленкой ТФБА сушились в течение 60 min при температуре 333 K. После сушки поверхность пленок мезопористых структур с нанесенным ТФБА протиралась тканью, увлажненной ацетоном, для удаления ТФБА с поверхности пленки мезопористой структуры.

2.3. ЭПР-эксперимент, методика создания возбужденных состояний. Спектры ЭПР измерялись на автоматизированном спектрометре E-109 фирмы Varian в X-диапазоне частот в интервале температур 77–300 K. Фотовозбуждение пленок ТФБА осуществлялось при 77 K непосредственно в резонаторе ртутной лампы ДРШ-500.

Оценка концентрации парамагнитных состояний проводилась по следующей методике. Вначале измерялся вес кварцевой пластины, которая впоследствии использовалась в качестве подложки. Затем на нее наносилась пленка ТФБА и проходило второе взвешивание. По разнице показаний весов вычислялась масса пленки. В качестве эталона по концентрации использовался кристалл $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Далее, после фотовозбуждения при 77 K спектры ЭПР обрабатывались двумя способами. Площадь спектров ЭПР образца и эталона находилась с помощью двойного интегрирования. Либо площадь вычислялась через произведение интенсивности линии спектра на квадрат ее полуширины. Количество парамагнитных центров в исследуемом образце находилось с помощью формулы

$$N = \frac{N_{\text{st}} \cdot A_{\text{sam}}(g_{\text{st}})^2 [S(S+1)]_{\text{st}}}{A_{\text{st}}(g_{\text{sam}})^2 [S(S+1)]_{\text{sam}}}, \quad (1)$$

где N_{st} — количество парамагнитных центров в эталоне, определявшееся по массе этанола, A_{sam} , A_{st} — пло-

шадь спектров образца и эталона соответственно, g — g -фактор, S — спин. Расхождение результатов составило несколько процентов (1–5%). Отношение количества парамагнитных центров к количеству комплексов ТФБА определялось из выражения

$$n = (N \cdot M) / (6.03 \cdot 10^{23} m),$$

где M — молярная масса исследуемого соединения в граммах, m — масса исследуемого образца в граммах.

После облучения пленки ТФБА на кварцевой подложке в течение 10 min расчет концентрации парамагнитных состояний дает величину $n = 2\%$ от рассчитанного количества комплексов ТФБА в пленке на кварцевой подложке.

2.4. Влияние длительности УФ-облучения на спектры ЭПР. Для ТФБА был проведен эксперимент по определению зависимости интенсивности ЭПР-спектра от времени экспонирования для пленок ТФБА на чистой кварцевой подложке и на подложках с нанесенными на нее мезопористыми структурами с диаметрами пор 3 и 6 nm. После измерения каждого спектра проводился отжиг возбужденных состояний при температуре 373 К, чтобы исключить их влияние на спектры ЭПР при следующем экспонировании. Полученные зависимости представлены на рис. 4.

Как следует из этих зависимостей, для каждой из исследуемых пленочных структур имеются свои особенности поведения спектров ЭПР при увеличении длительности облучения светом. Для пленок ТФБА на кварцевой подложке и пленок мезопористых структур с размером пор 6 nm, содержащих ТФБА, интенсивность спектра ЭПР увеличивается с увеличением длительности облучения, но имеется тенденция к насыщению. А для мезопористых структур с размерами пор 3 nm после экспозиции более 40 min наблюдается спад интенсивности сигнала ЭПР. Причем для мезопористых структур наблюдается спектр ЭПР, сравнимый по интенсивности со спектром ЭПР объемного образца, хотя для мезопористых структур не удается оценить количество нанесенного в поры ТФБА.

Для выяснения механизма образования парамагнитных центров при УФ-облучении ТФБА и, в частности, определения наличия радикального механизма и радикальных продуктов был использован метод спиновых ловушек. Этот метод заключается в стабилизации радикалов на молекулах акцепторов — спиновых ловушках, но при этом короткоживущий радикал в результате химической реакции с акцептором становится структурным фрагментом стабильного радикала [17]. В описываемом эксперименте в качестве спиновой ловушки использовался *S*-фенил-*N*-третбутилнитрон (ФБН). Для проведения эксперимента был приготовлен раствор ТФБА с ФБН в ацетоне. Раствор наносился на кварцевые подложки, и затем пластинки сушились на открытом воздухе. Далее пластинки с образовавшимися пленками облучались УФ-светом в течение 30 min. ЭПР-исследования показали, что в результате воздействия

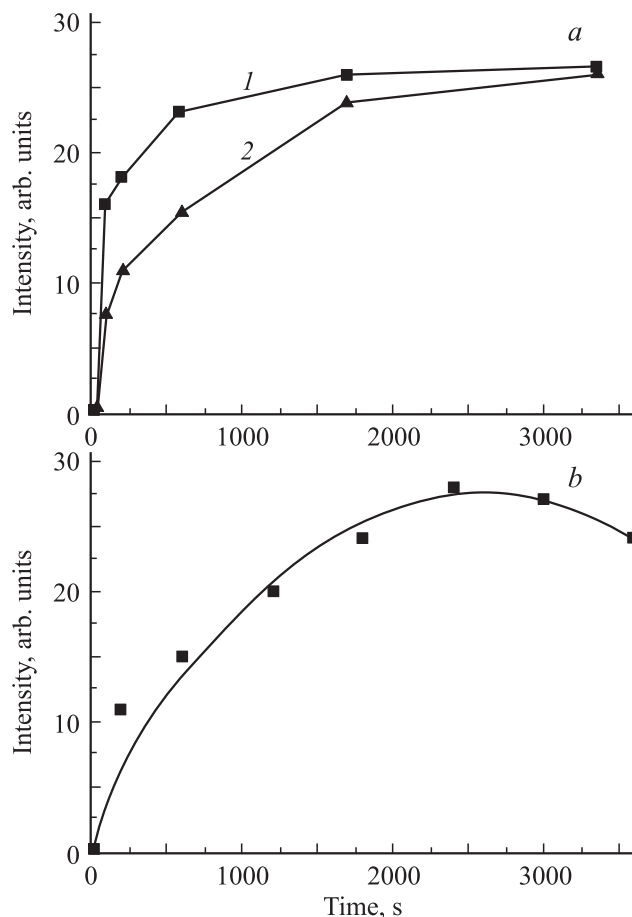


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности спектров ЭПР от времени экспонирования. а) 1 — ТФБА в мезопористых структурах с размером пор 6 nm, 2 — пленки ТФБА на кварцевой подложке. б) ТФБА в мезопористых структурах с размером пор 3 nm.

УФ-света на ТФБА радикальных продуктов не образуется.

2.5. Эксперименты с низкотемпературным отжигом. Зависимости интенсивности спектров ЭПР возбужденных состояний ТФБА от температуры отжига измерялись на температурной приставке Varian. Начальная точка в температурных зависимостях соответствовала $T = 77$ К. Для поликристаллического образца, как было показано в предыдущем исследовании [1], наблюдался спад интенсивности ЭПР-спектра в интервале температур 77–123 К (рис. 5, а), который связан с гибелью триплетных состояний с короткими расстояниями в парах электрон-дырка. Затем наблюдался рост интенсивности ЭПР-сигнала в интервале температур от 123 до 173 К за счет разрушения диамагнитных состояний с образованием триплетных состояний и последующий медленный спад интенсивности ЭПР-спектра вплоть до 373 К, который связан с рекомбинацией электрон-дырочных пар с большим расстоянием в парах.

Для ТФБА в пленках мезопористых структур представляло интерес проанализировать особенности темпе-

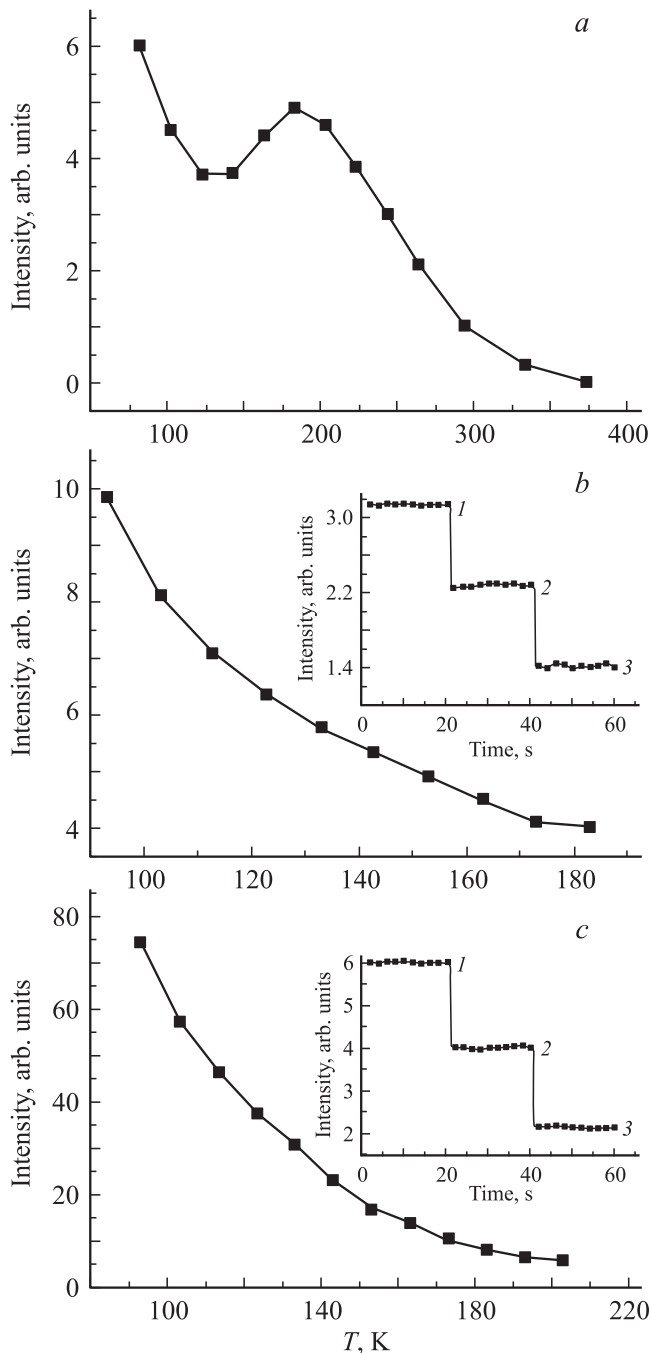


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивностей ЭПР-спектров возбужденных состояний ТФБА. *a* — для объемного образца, *b* — для мезопористых структур с размером пор 6 нм, *c* — для мезопористых структур с размером пор 3 нм. На вставках приведены временные зависимости интенсивностей спектров ЭПР при изотермическом отжиге при $T = 77$ (1), 107 (2) и 147 К (3).

ратурного поведения ЭПР-спектра ТФБА в мезопористых структурах с диаметром пор 6 и 3 нм. Температурная зависимость ЭПР-спектра ТФБА, нанесенного в мезопористые структуры с диаметром пор 3 и 6 нм, при отжиге в темновых условиях приведена на рис. 5, *b, c*.

Поскольку эксперименты со спиновой ловушкой исключили образование радикальных продуктов при УФ-облучении, для проверки гипотезы чисто электронных процессов как при образовании парамагнитных состояний, так и при их гибели проведены кинетические исследования при низкотемпературном отжиге. После каждого изменения температуры измерялась зависимость интенсивности спектра ЭПР от времени. В качестве тестовых температур были выбраны температуры $T_1 = 77$ К, $T_2 = 107$ К, $T_3 = 147$ К, где T_1 соответствует температуре, при которой проходило облучение образца, а T_2 и T_3 — области температур, где происходит наиболее заметное изменение интенсивности спектров ЭПР. Эксперименты показали, что при изменении температуры интенсивность спектра менялась ступенчато и оставалась постоянной в течение времени отжига на каждом этапе отжига. Такая ступенчатая зависимость соответствует характеристике электронных процессов. И наблюдаемые зависимости можно объяснить быстрой рекомбинацией электрон-дырочных состояний с разной глубиной потенциальной ямы.

Видно, что для ТФБА в мезопористых пленках в отличие от объемного образца ТФБА в интервале температур 123–173 К не наблюдается роста интенсивности спектра ЭПР, а спад интенсивности происходит в интервале температур 103–223 К, в результате чего уже при комнатной температуре ЭПР-спектр от ТФБА не регистрируется.

2.6. Спектры ЭПР возбужденных состояний ТФБА в мезопористых структурах. На рис. 6, *a* представлен спектр ЭПР поликристаллического образца ТФБА при 77 К после фотовозбуждения в течение 1 min. Данный спектр состоит преимущественно из системы узких линий, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием ($D = 2/3g^2R^{-3}$) для центра с электронным спином $S = 1$ и расстоянием в паре электрон-дырка $R = 8.8 \text{ \AA}$, и спектра от эталона ДФПГ (дифенил-пикрил-гидразил). На рис. 6, *b* представлен спектр ЭПР поликристаллического образца ТФБА после фотовозбуждения в течение 30 min. Он представляет собой широкую линию, которая является суперпозицией большого количества узких линий, появляющихся при облучении. Таким образом, в результате облучения появляются центры с различным расстоянием в парах между электроном и дыркой, и их количество зависит от времени облучения. Спектры ЭПР возбужденных состояний ТФБА, нанесенных из растворов в мезопористые структуры при 77 К, отличаются от спектров ЭПР для поликристаллических образцов тем, что наряду с одиночной широкой линией для случаев трех- и шестинанометровых пор появляется спектр от центра с анизотропным g -фактором с главными значениями $g_{\parallel} = 2.030$, $g_{\perp} = 2.001$ (рис. 6, *c*). Объяснить большое значение $g_{\parallel} = 2.030$ для ион-радикальных состояний с участием бор-, азот- и углеродцентрированных ион-радикальных состояний невозможно, так как для таких

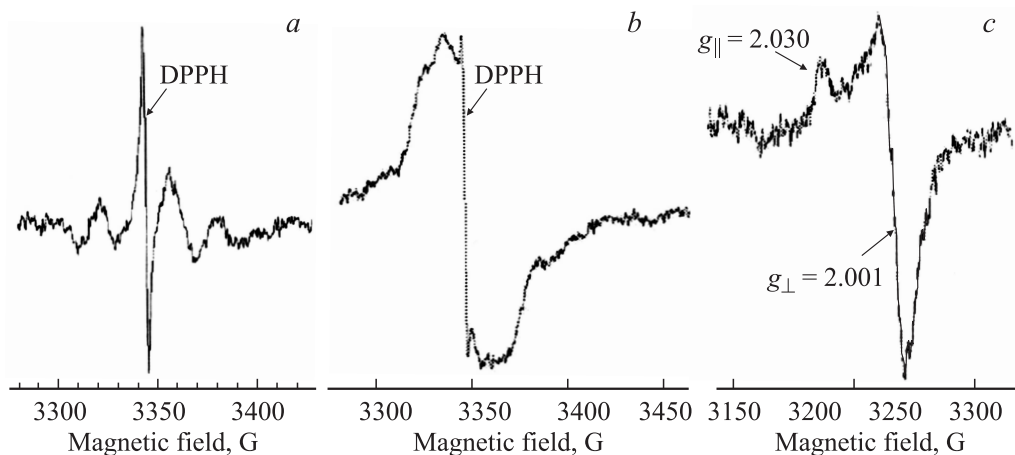


Рис. 6. ЭПР-спектры ТФБА после фотовозбуждения. *a* — облучение объемного образца в течение 1 min, *b* — облучение объемного образца в течение 20 min, *c* — облучение ТФБА в мезопористой структуре с размером пор 3 nm. DPPH — образец поликристаллического органического стабильного радикала типа 1,1-дифенил-2-пикригидразил с известным g -фактором: $g = 2.0036$.

состояний значения g -факторов должны мало отличаться от значения для свободного электрона (2.0023). Анализ литературных данных показал, что такие g -факторы имеют ион-радикал O_2^- [18,19]. Подобного спектра ЭПР не наблюдалось для объемного образца ТФБА. Основной особенностью мезопористых пленок является большая площадь поверхности, которая может сорбировать кислород из атмосферы. Поэтому не исключено, что происхождение ион-радикала O_2^- связано с захватом электрона на молекулу кислорода, сорбированную на поверхности наноразмерных частиц ТФБА.

2.7. Исследование спектров термолюминесценции возбужденных состояний ТФБА. Как следует из кинетики спектров ЭПР при низкотемпературном отжиге, на каждом этапе отжига очень быстро устанавливалась постоянная интенсивность спектров ЭПР, которая не менялась в течение всего времени проведения отжига при заданной температуре. Для проверки предположения о том, что наблюдаемые зависимости интенсивностей спектров ЭПР обусловлены рекомбинацией электронов и дырок при гибели возбужденных состояний, были проведены исследования спектров термолюминесценции в интервале температур от 80 до 450 К. Спектры термолюминесценции измерялись на автоматизированной установке, включающей криостат с температурной приставкой, позволяющей задавать скорость нагрева образца. Температура менялась со скоростью 20° в min. В качестве источника возбуждения использовалась ртутная лампа ДРШ с набором светофильтров, вырезающих область вблизи 365 nm. Для регистрации термолюминесценции использовался ФЭУ-100 со спектральной характеристикой от 200 до 700 nm.

На рис. 7 приведены спектры термолюминесценции для объемного образца ТФБА и для пленочных струк-

тур с нанесением ТФБА в мезопористые структуры с диаметром пор 6 и 3 nm. Как следует из кинетики отжига парамагнитных состояний, отвечающих за спектры ЭПР, первый пик термолюминесценции с максимумом при 120–127 К соответствует рекомбинации электрон–дырка для случая локализации электрона на одном из фрагментов структуры ТФБА (предположительно, на катионе соседних комплексов ТФБА). Второй пик термолюминесценции с максимумом 187–190 К отвечает за рекомбинацию дырок и электронов, локализованных на сорбированном кислороде (O_2^-). Термолюминесценция, наблюдаемая для объемного образца, согласуется с кинетикой отжига парамагнитных состояний, и пик термолюминесценции в область температур 350–400 К отвечает рекомбинации электронов и дырок для цен-

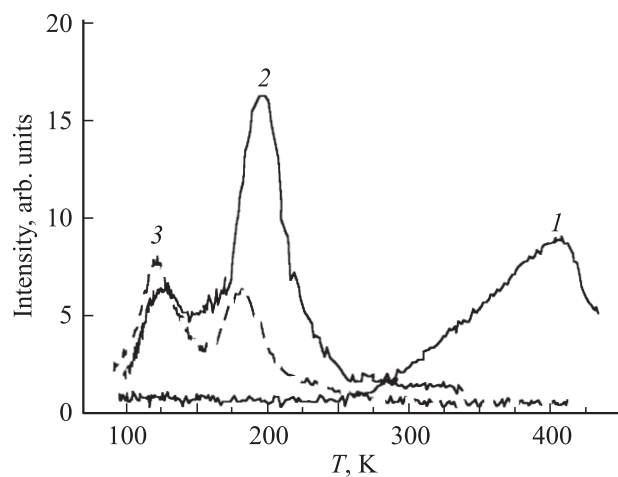


Рис. 7. Спектры термолюминесценции. 1 — для объемного поликристаллического образца ТФБА, 2 — для случая ТФБА в мезопорах размером 3 nm, 3 — для случая ТФБА в мезопорах размером 6 nm.

тров с большими расстояниями между электронами и дырками.

3. Обсуждение результатов

Проведены комплексные исследования влияния объема образцов ТФБА на образование электрон-дырочных пар при фотовозбуждении. Исследование свойств мезопористых структур показывает, что они могут использоваться для ограничения объема образца ТФБА. Проведенные методом рентгеноструктурного анализа исследования не обнаружили кристаллического состояния ТФБА в мезопорах. Поэтому можно предположить, что ТФБА в мезопорах находится в сорбированном аморфном состоянии. Влияние размера образца сказывается как на кинетике образования парамагнитных состояний и на структуре парамагнитных центров, так и на кинетике их отжига. При УФ-облучении ТФБА в мезопорах наряду с широкой одиночной линией, характерной для объемных образцов ТФБА, образуются ион-радикальные состояния O_2^- . В отличие от объемного образца интенсивность спектров ЭПР при одинаковой засветке выше, и это в большей мере связано с более эффективным захватом возбужденного электрона на кислород по сравнению с акцепторными группами ТФБА. Низкотемпературный отжиг для объемных образцов ТФБА и в случае наночастиц ТФБА в мезопорах также очень сильно отличается. Если для объемного образца в интервале температур 123–253 К наблюдается увеличение интенсивности спектра ЭПР за счет развала диамагнитных экситонов, то для случая мезопористых структур возбужденные состояния ТФБА быстро релаксируют уже в интервале температур 103–223 К. Кинетика отжига для случая ТФБА в мезопористых структурах показывает, что релаксируют в первую очередь состояния, обуславливающие широкую одиночную линию в спектрах ЭПР, а ЭПР-спектр O_2^- исчезает при более высокой температуре. Причем изотермический отжиг при трех температурах, где наиболее ярко проявляются температурные изменения, показывает, что каждый этап повышения температур приводит к практически мгновенному изменению интенсивности сигнала ЭПР, которая остается неизменной в течение времени отжига при заданной температуре. Наблюдаемые перестройки характерны только для электронных процессов, и это дает основание предположить, что при таких перестройках происходит рекомбинация электронов и дырок. Для проверки этого предположения были проведены измерения термолюминесценции как для объемных образцов, так для ТФБА, внедренного в мезопористые структуры с разным диаметром пор. Для объемных образцов ТФБА термолюминесценция наблюдается в области температур 250–400 К, где также наблюдается отжиг парамагнитных состояний ЭПР-спектров. Такая же картина в термолюминесценции характерна и для ТФБА в мезопористых структурах, т.е. появление пиков термолю-

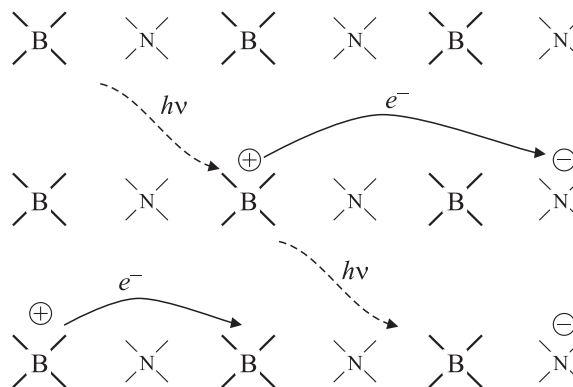


Рис. 8. Механизм увеличения расстояния между электроном и дыркой при рекомбинации возбужденного электрона и дырки уже существующей электрон-дырочной пары.

минесценции наблюдается в той области температур, где имеет место спад интенсивности спектров ЭПР. Термолюминесценция для ТФБА в мезопористых структурах представлена двумя пиками с максимумами при температурах 120–127 и 187–190 К. Первый пик соответствует электрон-дырочной рекомбинации внутри наночастиц ТФБА, а второй пик соответствует гибели электрон-дырочных состояний с участием сорбированного кислорода на поверхности частиц. Это в первую очередь объясняется наличием большой площади поверхности и нанометровыми размерами образцов ТФБА в мезопорах, для которых захват возбужденного электрона более эффективно осуществляется молекулами кислорода. Это подтверждается данными термолюминесценции для структур с размером пор 3 нм, для которых вклад экситонных состояний с кислородом в спектр термолюминесценции примерно в 4 раза выше, чем для структур с размером пор 6 нм. Происхождение кислорода может быть двояким: либо это кислород, сорбированный на поверхности ТФБА, либо это кислород на поверхности мезопористых структур. Для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные исследования. Наблюдаемые возбужденные состояния в объемных образцах, по всей видимости, представляют электрон-дырочные пары, удаленные на большие расстояния, что является результатом эстафетного переноса электрона с возбужденных комплексов ТФБА на уже существующие электрон-дырочные состояния, как это показано на рис. 8. Физическое ограничение объема образца приводит к локализации электрона (или дырки) на кислороде на поверхности наноразмерного образца ТФБА.

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что в результате фотовозбуждения ТФБА не образуются радикальные продукты, а образование и гибель триплетных парамагнитных состояний характерны для электронных

процессов, связанных с локализацией возбужденного электрона на катионах ТФБА и на сорбированном на поверхности кислороде для случаев мезопор размером 3 и 6 nm и последующей рекомбинацией электрона и дырки при низкотемпературном отжиге. Причем особенности поведения спектров ЭПР при отжиге парамагнитных центров хорошо совпадают с данными термолюминесценции. В результате проведенных исследований показано наличие размерных эффектов в образце ТФБА при образовании и гибели электрон-дырочных пар. Это связано с тем, что при уменьшении размеров наночастиц ТФБА уменьшается вероятность образования электрон-дырочных состояний с большим расстоянием в парах, соответственно система быстро приходит в равновесие между рождением таких пар и образованием диамагнитных парных дефектов. А спад интенсивности ЭПР-сигнала при больших дозах облучения отвечает преобладанию процесса образования диамагнитных парных дефектов при большой концентрации электрон-дырочных пар. Низкотемпературный отжиг облученных образцов ТФБА в мезопористых структурах с размерами пор 3 и 6 nm показывает быструю рекомбинацию электрон-дырочных пар и объясняется превалированием центров с короткими расстояниями между электронами и дырками для наноразмерных образцов ТФБА в мезопорах. Из проведенных экспериментов следует, что запись информации эффективней производить на наноразмерных частицах ТФБА, так как в таком случае отсутствуют электрон-дырочные пары с большим расстоянием между электроном и дыркой, которые бы препятствовали быстрому стиранию записанной информации.

- [14] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan. *Adv. Mater.* **11**, 579 (1999).
- [15] H. Yang, N. Coombs, G.A. Ozin. *J. Mater. Chem.* **8**, 1205 (1998).
- [16] H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G.A. Ozin. *Nature* **379**, 703 (1996).
- [17] В.Е. Зубарев. *Метод спиновых ловушек*. Изд-во МГУ, М. (1984). 188 с.
- [18] D. Losee. *J. Catal.* **50**, 545 (1977).
- [19] D. Gourier, D. Vivien, J. Livage. *Phys. Status Solidi* **56**, 247 (1979).

Список литературы

- [1] А.И. Кузнецов, Б.Р. Намозов, В.В. Мюрк. *ФТТ* **27**, 3030 (1985).
- [2] J.E. Wertz, G. Saville, P. Auzins, J.W. Orton. *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 305 (1963).
- [3] H.T. Tohver, B. Henderson, Y. Chen, M.M. Abraham. *Phys. Rev. B* **5**, 3276 (1972).
- [4] E.H. Izen, R.M. Mazo, J.C. Kemp. *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 1431 (1973).
- [5] Y. Chen, W.A. Sibley. *Phys. Rev.* **154**, 842 (1967).
- [6] L.A. Kappers, F. Dravnieks, J.E. Wertz. *Solid State Commun.* **10**, 1265 (1972).
- [7] M.M. Abraham, Y. Chen, J.L. Kolopus, H.T. Tohver. *Phys. Rev. B* **5**, 4945 (1972).
- [8] O.F. Schirmer, K.W. Blazey, W. Berlinger. *Phys. Rev. B* **11**, 4201 (1975).
- [9] В.А. Надолинный, О.В. Антонова, Е.А. Ильинчик, О.П. Юрьева, А.А. Рядун. *ДАН* **431**, 1 (2010).
- [10] M.T. Anderson, J.E. Martin, J. Odinek, P. Newcomer. In: *Microporous macroporous materials. Materials research society. Pittsburgh* (1996). P. 217.
- [11] M. Ogawa. *Chem. Commun.* **10**, 1149 (1996).
- [12] M. Ogawa. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7941 (1994).
- [13] C.J. Brinker. *MRS Bull.* **29**, 631 (2004).