

05;07

Размерные особенности люминесценции наночастиц хлорида европия (III) в пористом стекле

© А.А. Петушков, С.М. Шилов, В.Н. Пак

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, С.-Петербург
E-mail: pak@vp7609.spb.edu

Поступило в Редакцию 18 мая 2003 г.

Капсулирование хлорида европия (III) в пористом стекле осуществлено путем его пропитки водными растворами соли с последующим удалением воды из порового пространства. Сравнение спектров люминесценции полученных препаратов и массивной соли, концентрационные зависимости параметров свечения и характер его тушения в ходе адсорбции паров воды согласуются с представлениями о наноразмерном состоянии солевых частиц.

Пористые стекла (ПС) с радиусами пор, уверенно регулируемые в интервале 2–100 nm [1,2], могут быть использованы в качестве носителей для получения и стабилизации в них наночастиц широкого круга веществ [2–5]. Прозрачность ПС в широком диапазоне длин волн определяет при этом особый интерес к размерно-зависимым оптическим свойствам наноконструкций на их основе. Одним из простых способов, позволяющих осуществить глубокую фрагментацию и закрепление кластерных форм многих солей и комплексных соединений на кремнеземной поверхности, служит пропитка ПС растворами оптически активных компонентов варьируемой концентрации с последующим удалением растворителя [4,5]. Возможности такого подхода рассматриваются в данной работе на примере капсулирования в порах стекла наночастиц хлорида европия (III) и исследования размерных особенностей их люминесценции.

В качестве носителя выбрано мелкодисперсное стекло с размером частиц 0.05–0.07 μm , преобладающим радиусом пор 4.5 nm и удельной поверхностью $S = 80 \text{ m}^2/\text{g}$. Модифицирование ПС осуществляли путем пропитки в течение суток водными растворами соли с концентрацией от 0.01 до 1.0 mol/l с последующим обезвоживанием при 120°C. Содер-

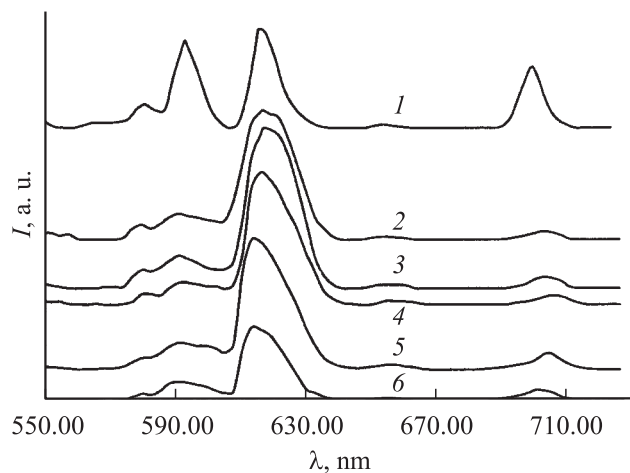


Рис. 1. Спектры люминесценции поликристаллического хлорида европия (1) и систем $\text{EuCl}_3/\text{ПС}$ с содержанием капсулированной соли ($\mu\text{mol/g}$): 1.5 (2), 15 (3), 60 (4), 120 (5) и 150 (6).

жание европия (III) в ПС определяли после перевода его в раствор кипячением в воде с последующим фотоколориметрическим анализом в виде комплекса с арсеназо [6]. Адсорбцию воды регулировали в интервале относительного давления пара $p/p_0 = 0.1-0.95$ эксикаторным методом с использованием растворов серной кислоты. Для съемки спектров сухие или адсорбировавшие воду порошки помещали в герметизированные кварцевые трубочки диаметром 5 mm. Люминесценцию в видимой области и время жизни возбужденного состояния регистрировали при комнатной температуре на установке, собранной на базе универсального спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-1 с фотоэлектронным множителем ФЭУ-100 [7]. В качестве источника возбуждающего света использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 337 \text{ nm}$, $\tau = 10 \text{ ns}$); свечение регистрировали под углом 90° к направлению лазерного луча.

На рис. 1 приведены спектры люминесценции высушенных при 120°C препаратов $\text{EuCl}_3/\text{ПС}$ с содержанием капсулированного хлорида $Q = 1.5 \div 150 \mu\text{mol/g}$. Во всех случаях доминирует основная полоса, отвечающая сверхчувствительному $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходу

($\lambda_{max} = 613\text{--}618\text{ nm}$) трехвалентного европия; остальные переходы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,3,4}$ проявляются в виде четырех слабо выраженных полос с максимумами соответственно у 578, 590, 650 и 700 nm. Заметно характерное отличие спектров соли в капсулированном и массивном состояниях (рис. 1). В последнем случае наблюдается близость интенсивности полос сверхчувствительного (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) и магнитодипольного (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) переходов, что, в соответствии с известными представлениями [8,9], характеризует относительно высокую симметрию координационного окружения катиона Eu^{3+} . В спектрах солевых интеркалятов соотношение интенсивностей резко изменяется „в пользу“ сверхчувствительного перехода; кроме того, наблюдается характерное длинноволновое уширение полосы, также отвечающее понижению симметрии окружения катиона [8–10]. Таким образом, малые солевые частицы приобретают под действием поверхности носителя специфические оптические свойства, отличающие их от поликристаллического аналога (прекурсора). Размерными особенностями определяется также повышенная яркость свечения наночастиц в ПС. В самом деле, уже малое содержание оптически активного интеркалята $Q = 1.5\ \mu\text{mol/g}$ ($\sim 0.02\%$ mass.) обеспечивает интенсивность люминесценции, заметно большую, чем в случае поликристаллической соли (рис. 1). Еще более отчетливо наноразмерное состояние соли в ПС проявляется при измерении времени жизни возбужденного 5D_0 -состояния, достигающего значения $\tau^* = 230\ \mu\text{s}$, существенно превышающего 80–90 μs в случае массивного хлорида европия.

О характере роста и распределения солевых частиц на поверхности сквозных каналов стекла можно судить по изменению интегральной интенсивности (I) полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ перехода и времени жизни возбужденного состояния в ряду препаратов $\text{EuCl}_3/\text{ПС}$ (рис. 2). Увеличение содержания интеркалята (Q) сопровождается повышением I и значительным ростом τ^* с достижением максимума при $Q = 30\ \mu\text{mol/g}$ с последующим монотонным снижением определяемых величин. По всей видимости, узкий начальный участок зависимостей отражает увеличение числа равномерно распределенных, изолированных центров свечения. При этом постепенно прогрессирует тенденция к их агрегации, так что при $Q > 30\ \mu\text{mol/g}$ концентрационное тушение люминесценции становится превалирующим фактором.

Известная величина удельной поверхности носителя $S = 80\ \text{m}^2/\text{g}$ позволяет оценить „топографическую плотность“ распределения интеркалята на кремнеземной поверхности в виде $n = QN_A/S$, где N_A —

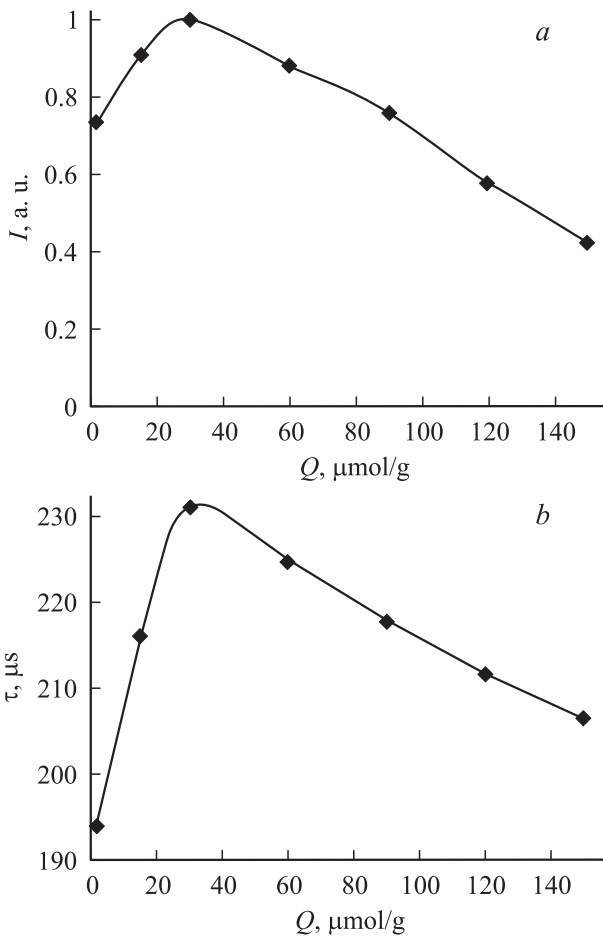


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы сверхчувствительного перехода (а) и времени жизни возбужденного состояния (b) от содержания EuCl_3 в пористом стекле.

число Авогадро. Так, оценка n для $Q = 30 \mu\text{mol/g}$ дает ~ 1 формульную единицу (квазимолекулу) EuCl_3 на площадке в 500 \AA^2 . Следовательно, наблюдаемое концентрационное тушение проявляется уже в области сверхнизких заполнений поверхности носителя. Можно полагать, что

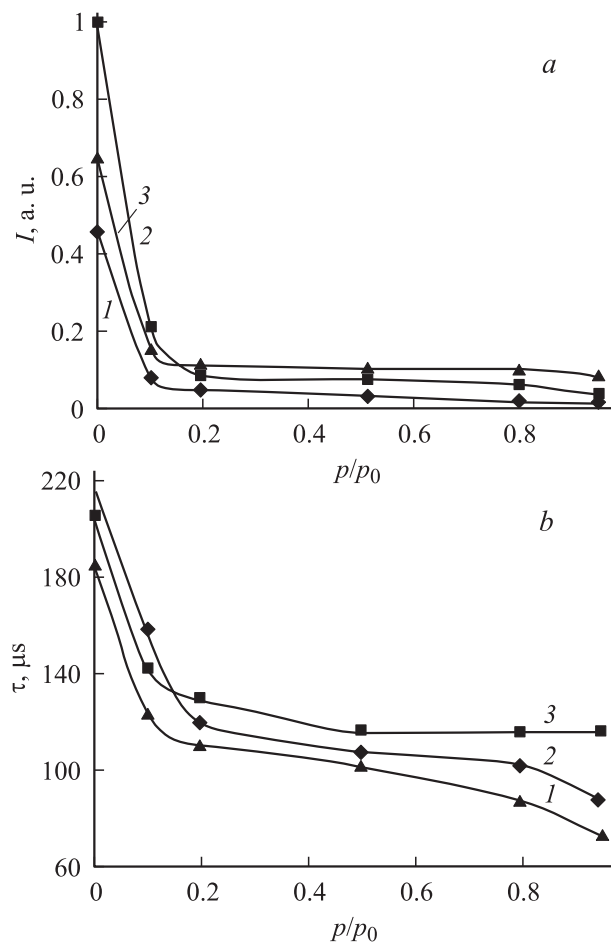


Рис. 3. Зависимости интенсивности люминесценции (а) и времени жизни 5D_0 -состояния (б) от относительной влажности для препаратов $\text{EuCl}_3/\text{ПС}$ с содержанием интеркалянта ($\mu\text{mol/g}$): 1.5 (1), 15 (2) и 150 (3).

мерность возникающих при этом солевых кластеров представляет собой величину порядка нескольких молекулярных единиц.

Тушение люминесценции, вызываемое адсорбцией паров воды, дает дополнительную информацию о размерах солевых наночастиц в ПС.

На рис. 3 приведены зависимости интенсивности полосы сверхчувствительного перехода и τ^* от величины относительной влажности (p/p_0) для трех препаратов $\text{EuCl}_3/\text{ПС}$ с содержанием интеркалята 1.5, 15 и $150 \mu\text{mol/g}$. Хорошо видно, что основное тушение достигается в начальной стадии адсорбции, что свидетельствует об активном включении молекул воды в координационную сферу катионов, приводящем к безызлучательной деградации энергии возбужденного состояния в результате его взаимодействия с высокочастотными колебаниями ν_{OH} . Следует отметить, что наблюдаемое в случаях $Q = 1.5$ и $15 \mu\text{mol/g}$ практически полное подавление свечения может быть реализовано лишь при условии низкой размерности кластеров, в составе которых все катионы доступны для молекул воды. Значительное увеличение содержания интеркалята до $Q = 150 \mu\text{mol/g}$ сопровождается, по всей видимости, формированием трехмерных наночастиц. В этом случае некоторая доля катионов Eu^{3+} оказывается экранированной от адсорбции, обеспечивая заметную остаточную люминесценцию, регистрируемую даже в области капиллярной конденсации воды в ПС (рис. 3).

Авторы признательны В.М. Пузыку за помощь в работе.

Список литературы

- [1] Роскова Г.П., Цехомская Т.С. // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 5. С. 513–534.
- [2] Enke D., Janovski F., Schwieger W. // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 60. N 1. P. 19–30.
- [3] Sunil D., Gafney H.D., Rafailovich M.H. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 319. № 1. P. 154–162.
- [4] Вережинская Р.Л., Буркат Т.М., Пак В.Н. // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 6. С. 688–692.
- [5] Пак В.Н., Суханов С.В. // Журн. прикл. хим. 2003. Т. 76. № 8. С. 1241–1244.
- [6] Шарло Г. Методы аналитической химии. Ч. 2. М.: Химия, 1969. С. 954–955.
- [7] Андреева Д.А., Пузык М.В. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95. № 5. С. 764–765.
- [8] Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974. 195 с.
- [9] Gonsalves R.R., Messadeq Y., Atik M., Ribeiro S.J.L. // Mater. Res. 1999. V. 2. N 1. P. 11–15.
- [10] Campostrini R., Carturan G., Ferrari M. et al. // J. Mater. Res. 1992. V. 65. N 2. P. 251–260.