ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ В СИЛИКАГЕЛЕ

Наночастицы чистых и легированных катионами ${\rm Mn}^{2^+}$ сульфидов цинка и кадмия синтезированы в поровом пространстве силикагеля путем его пропитки водными растворами ${\rm ZnCl}_2$ и ${\rm CdCl}_2$ варьируемой концентрации с последующим удалением воды и обработкой раствором сульфида аммония. Увеличение размеров интеркалятов в носителе сопровождалось характерными изменениями спектров поглощения и люминесценции. Размерные зависимости оптических свойств рассмотрены на основе единого подхода с учетом заселения разрыхляющих состояний ${\rm (M-S)}^*$ в ходе возбуждения.

V. Pak, A. Levkin

OPTICAL PROPERTIES OF ZINC AND CADMIUM SULPHIDES NANOPARTICLES IN SILICA

Nanoparticles of CdS, ZnS (pure and doped with Mn²⁺) were synthesized by silica saturation with metal chloride solutions of variable concentration followed by water elimination and treatment with ammonia sulphide water solution. Specific evolution of diffuse reflectance and luminescence spectra was observed as a result of intercalates amount increase in the host matrix. Size-dependant optical peculiarities were interpreted on the base of the uniform approach taking in account (M–S)* antibonding states occupation in the course of excitation.

Разновидности пористого кремнезема предоставляют широкие возможности для получения и исследования веществ в низкоразмерном состоянии. В самом деле, верхний предел поперечного сечения соединений, синтезируемых в поровом пространстве силикагелей, пористых стекол, опалов, регламентируется нанометровым диаметром пор; при этом в большинстве случаев речь идет о

частичном, зачастую низком, заполнении порового пространства гостевыми веществами (интеркалятами). Значительное число работ по синтезу и исследованию химически модифицированных кремнеземов, представляющих собой по сути наносистемы, было выполнено в связи с проблемами гетерогенного катализа и адсорбции, однако лишь в последние годы обозначился интерес ко многим другим особенностям поведения подобных твердых веществ. В частности, до сих пор остаются недостаточно исследованными оптические свойства наноразмерных интеркалятов.

Доступность порового пространства кремнеземных носителей для жидкостей и газов позволяет использовать различные варианты модифицирования для получения широкого круга соединений в капсулированном наноразмерном состоянии. Так, представляется возможным распределить на внутренней поверхности силикагелей и пористых стекол ансамбли кластеров, а также монослои веществ, обладающие свойствами, отличающими их от массивных аналогов [1–8]. Самостоятельный интерес в развитии указанного направления представляет исследование капсулированных в пористых кремнеземах халькогенидов переходных металлов в связи с потенциальной возможностью проявления ими размерно-зависимых люминесцентных, светопреобразующих, сенсорных и других оптических свойств.

В качестве пористого носителя в работе использован силикагель КСК-2,5 с удельной поверхностью $S_{yg} = 270 \text{ m}^2/\text{г}$, объемом пор $V_{\pi} = 0.98 \text{ cm}^3/\text{г}$ и их преобладающим радиусом $r_{\pi} = 6$ нм. Синтез сульфидных наночастиц в силикагеле осуществляли путем его пропитки водными растворами хлоридов цинка (кадмия) варьируемой концентрации с последующим удалением воды и обработкой раствором сульфида аммония. Накопление заданных количеств интеркалята достигалось многократным повторением операций пропитка—сульфидирование. С целью легирования цинксульфидных интеркалятов в силикагеле ионами двухвалентного марганца в состав пропиточных растворов хлорида цинка вводили $MnCl_2$, обеспечивая при этом мольные соотношения Mn:Zn в пределах от 1:2 до 1:200.

Содержание введенных компонентов в носителе определяли аналитическими методами после количественного перевода их в раствор. Проблема аналитических измерений не возникала в случаях, когда масса интеркалята достигала величин, надежно определяемых весовым методом. В качестве ориентиров при оценке содержания сульфидов в носителях (Q) использовали также их расчетные значения, получаемые на основе известных величин порового объема носителей и концентрации пропиточного раствора в виде

$$Q = c \cdot V_{\Pi}$$
.

Оптические спектры дисперсных препаратов записывали в отраженном диффузно рассеянном свете на спектрометре СФ-16. Спектры люминесценции и время жизни возбужденных состояний интеркалированных сульфидов регистрировали при комнатной температуре на установке, собранной на базе универсального спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-1 с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100 [9], используя в качестве источника возбуждения импульсный азотный лазер ЛГИ-21 (λ = 337 нм, τ = 10 нс).

Спектры диффузного отражения сульфида кадмия в силикагеле

Многообразные спектральные проявления систем ZnS, CdS трактуются, как правило, не однозначно — в основном на основе представлений о множественности дефектов и их комплексов. Нетрудно заметить, что химические особенности твердых веществ остаются при таком подходе в стороне: так, не затрагивается вопрос о валентной конфигурации атомов кадмия, цинка и серы в составе сульфидов, отсутствуют попытки уточнения природы уровней, составляющих валентную зону и зону проводимости.

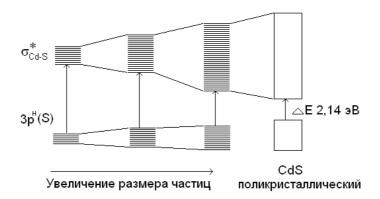
В табл. 1 представлены орбитальные потенциалы ионизации валентных состояний цинка, кадмия и серы по данным работы [10]. Хорошо видно, что (n-1)d-уровни металлов обладают высокой устойчивостью. Наличие заполненной $(n-1)d^{10}$ -оболочки является исключительной особенностью атомной и ионной конфигурации кадмия и цинка. Именно этим определяются важные и специфические с химической точки зрения последствия возбуждения электронов в основной полосе поглощения соединений цинка и кадмия, состоящие в заселении разрыхляющих орбиталей. Указанное положение отражено качественной схемой на рис. 1. Очевидно, верхняя часть и потолок валентной зоны сульфидов составлены несвязывающими 3p-состояниями серы; это определенно следует из данных табл. 1. Таким образом, глубоко лежащие заполненные (n-1)d-оболочки кадмия и цинка являются причиной того, что все переходы электронов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны ΔE , приводят к заселению разрыхляющих состояний $(Zn-S)^*$, $(Cd-S)^*$ (puc. 1).

Таблица 1 Величины орбитальных потенциалов ионизации валентных состояний (ОПИВС) кадмия, цинка, серы [10]

Конфигурации	ОПИВС, эВ			Конфигурации
Cd (Zn)	Zn	Cd	S	S
$ns^{1}np^{1}(n-1)d^{10}$	(4p) -5,38	(5p) -5,26		
$ns^{1}np^{1}(n-1)d^{10}$	(4s) -11,39	(5s) -10,73	(3p) -10,36	$3s^23p^4$
$ns^{1}np^{1}(n-1)d^{10}$	(3d) -17,16	(4d) - 17,58		-
			(3s) -20,20	$3s^23p^4$

Отмеченное принципиально важно и составляет специфическую особенность соединений именно кадмия и цинка (конечно, еще и ртути). В самом деле, для любого другого d-элемента 4, 5, 6 периода в составе его халькогенидов, оксидов (и других соединений) валентные (n-1)d-оболочки открыты, а следовательно: 1) запрещенная зона в этих случаях разделяет псевдоатомные, частично заполненные (или вакантные) (n-1)d-состояния и несвязывающие *p*-уровни халькогена (кислорода); 2) междузонные переходы электронов в этом случае можно с полным основанием называть переходами с переносом заряда (от кислорода, серы, селена, теллура — на металл); при этом никак не затрагиваются разрыхляющие состояния.

Схема, представленная на рис. 1, служит иллюстрацией прогнозируемого сближения донорных 3p-уровней серы и акцепторных σ^* -состояний связей Cd-S, сопровождающего увеличение размеров сульфидных кластеров. Экспериментальным подтверждением прогноза служат спектры диффузного отражения силикагеля с различным содержанием введённого сульфида кадмия в срав-



 $Puc.\ 1.\$ Схема, иллюстрирующая сближение донорных 3p-уровней серы и акцепторных σ^* -состояний при «переходе» от наноразмерных частиц к массивному сульфиду кадмия

нении со спектром поликристаллического CdS (рис. 2). Видно, что по мере увеличения содержания интеркалята полоса поглощения растёт по интенсивности и постепенно смещается в сторону длинных волн, приближаясь к спектру массивного сульфида кадмия. Изменения спектров достаточно показательны уже для внешнего анализа; параметры $\lambda_{\rm кp}$ (край полосы поглощения) и ΔE препаратов сведены в табл. 2; зависимость $\lambda_{\rm kp}$ от содержания сульфида кадмия в силикагеле продублирована на рис. 3. Объяснение наблюдаемого изменения спектров состоит в следующем. Кадмий завершает второй переходный период и имеет в двухвалентном состоянии конфигурацию $4d^{10}$. Таким образом, при возбуждении видимым светом в области $\lambda < 560$ нм происходят переходы электронов с заполненных 3p-уровней серы на разрыхляющие σ^* -уровни связей Cd-S (рис. 1, 2). В случае малых частиц (кластеров) сульфида кадмия число уровней 3p (S) и σ^* (Cd-S) ограничено и энергетический зазор между ними достаточно велик. По мере увеличения размера частиц растёт число соответствующих состояний и происходит их сближение по энергии. Этому соответствующих состояний и происходит их сближение по энергии. Этому соответствующих состояний и происходит их сближение по энергии. Этому соответствующих состояний и происходит их сближение по энергии. Этому соответствующих состояний и происходит их сближение по энергии.

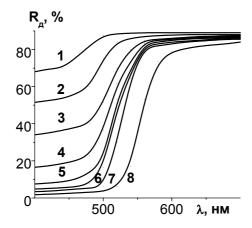
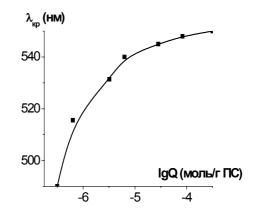


Рис. 2. Спектры диффузного отражения препаратов: I-7 — силикагель, модифицированный сульфидом кадмия в количестве $3,2\cdot10^{-7}$; $6,3\cdot10^{-7}$; $3,6\cdot10^{-6}$; $6,4\cdot10^{-6}$; $2,8\cdot10^{-5}$; $8,3\cdot10^{-5}$; $3,1\cdot10^{-4}$ моль/г; 8 — поликристаллический CdS



Puc. 3. Сдвиг края полосы поглощения по мере увеличения содержания сульфида кадмия в силикагеле

ет наблюдаемое смещение полос поглощения в сторону длинных волн (меньших энергий). Характерно, что «темп» смещения высок в начальной стадии роста, а в дальнейшем спектры становятся практически не различимыми (рис. 2, 3).

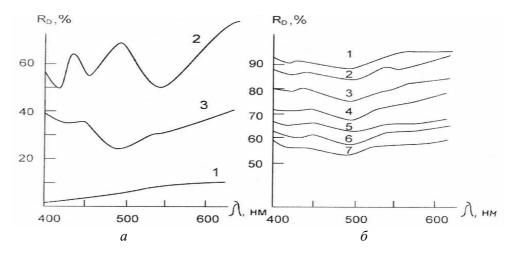
Таблица 2 Длина волны края полосы поглощения и соответствующая ей энергия перехода ΔE для серии препаратов с возрастающим содержанием сульфида кадмия в силикагеле

Содержание сульфида кадмия, мкмоль/г СГ	λ $_{\mathrm{kp}},$ нм	ΔЕ, эВ
0,32	490	2,53
0,63	515	2,41
3,6	530	2,34
6,4	540	2,29
28,0	545	2,27
83,0	548	2,26
310	550	2.25

В случае массивного CdS резко возрастает число электронных состояний, формирующих зоны; энергетический зазор между 3p- и σ^* -состояниями в случае массивного CdS минимален и, в соответствии с литературными данными, составляет 2,14 эB. Таким образом, размерным проявлением в спектрах поглощения малых частиц сульфида кадмия в силикагеле является длинноволновое смещение полосы по мере роста интеркалированных наночастиц.

Спектры диффузного отражения кластеров сульфида цинка, легированных двухвалентным марганцем

На рис. 4 представлены спектры диффузного отражения препаратов, содержащих наночастицы сульфида цинка, легированные Mn^{2+} ; для сравнения приведены также спектры четырёхводного хлорида марганца $\mathrm{MnCl}_2{}^{\cdot}4\mathrm{H}_2\mathrm{O}$, массивного сульфида двухвалентного марганца MnS и сульфида марганца(II) в силикагеле.



 $Puc.\ 4.$ Спектры диффузного отражения: a — массивного MnS (1), кристаллогидрата MnCl₂ 4H₂O (2), MnS/SiO₂ (3) и δ — препаратов ZnS (Mn^{2+}) SiO₂ с мольным соотношением (модулем) [Mn]/[Zn], равным 1/40 (1), 1/30 (2), 1/20 (3), 1/15 (4), 1/10 (5), 1/5 (6), 1/2 (7)

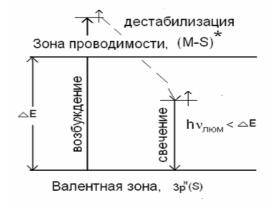
Спектр розовой соли $MnCl_2\cdot 4H_2O$ хорошо разрешён и содержит три полосы с максимумами 542, 450 и 415 нм (рис. 4, a), отвечающими соответственно переходам ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$, ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ и ${}^4E_g \rightarrow {}^6A_{1g}$ [11]. Вид спектра свидетельствует об "изолированном" состоянии катионов Mn^{2+} в составе кристаллогидрата. Спектр же поликристаллов MnS не имеет разрешенной структуры, что указывает на осуществление коротких межкатионных расстояний в решётке сульфида: при этом возможны обменные электронные взаимодействия, определяющие формирование сплошного поглощения.

В отличие от массивного MnS малые частицы сульфида, введённые в силикагель, характеризуются разрешённым спектром, в котором можно выделить два максимума — 435 и 490 нм — и третий в форме перегиба — 540 нм (рис. 4, a). Такого же вида спектры получены для серии препаратов, представляющих собой цинксульфидные интеркаляты в силикагеле, легированные Mn²⁺ (рис. 4, δ). Хорошо видно, что, по мере увеличения мольного отношения [Mn]/[Zn], интенсивность максимумов, отвечающих Mn²⁺, постепенно возрастает; общий вид спектров при этом сохраняется. Таким образом, можно констатировать близость состояния катионов Mn²⁺ в наноразмерных частицах MnS/SiO₂ и в виде легирующей примеси в цинксульфидных кластерах.

О природе люминесценции сульфидов цинка и кадмия

Уточнив, что при возбуждении электронов в сульфидах цинка и кадмия происходит заселение разрыхляющих состояний (M-S)*, можно с достаточным основанием считать, что главной причиной задержки электронов в возбужденном состоянии (увеличения времени его жизни) служит ослабление некоторого числа связей Zn-S (Cd-S) при облучении в полосе собственного поглощения. Это приводит к смещению соответствующего числа разрыхляющих уровней (M-S)* в запрещенную зону с последующими переходами электронов с них в полосу 3р-состояний серы, сопровождаемыми излучением с энергией меньшей ΔE (рис. 5). Подчеркнем важное обстоятельство: в предлагаемой схеме уровни в запрещенной зоне возникают вследствие возбуждения электронов, а люминесценция должна наблюдаться во всех случаях, включая как идеальный безде-

фектный монокристалл CdS (ZnS), так и неупорядоченное состояние сульфидов. Традиционная же интерпретация спектров люминесценции основана на положении о заданности уровней в запрещенной зоне и жесткой их обусловленности наличием дефектов и примесей в люминофоре [12, 13]; последнее, естественно, требует введения дополнительных условий, запрещающих прямые переходы на эти уровни, то есть их прямое проявление в спектрах поглощения.



Puc. 5. Схема возникновения люминесценции в сульфидах цинка и кадмия

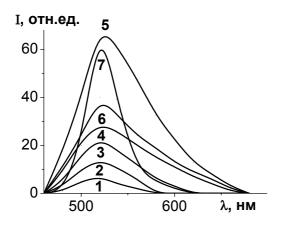
Не исключено, что возбуждение электронов в зону проводимости CdS, ZnS, то есть на разрыхляющие орбитали, может привести и к разрыву некоторого числа наиболее слабых связей, которые всегда присутствуют в структурах, не являющихся абсолютно однородными и упорядоченными; кроме того, связи пониженной прочности возникают при самоактивации сульфидов кислородом или их легировании подходящими (для активации свечения) примесями Cu, Mn, Ад и других металлов. Разрыв связей, то есть образование радикальных (при гомолитическом разрыве) или ионных (при гетеролитическом разрыве) состояний — еще более основательная причина увеличения времени жизни возбужденного состояния; оно определяется временем, необходимым для рекомбинации электронно-ионных состояний, то есть восстановления разорванных связей. В целом заселение разрыхляющих уровней при фотоактивации люминофора неизбежно приводит к возникновению соответствующих состояний (М-S) ниже дна зоны проводимости, то есть в запрещенной зоне; переходами электронов с этих уровней в валентную зону (рис. 5) обусловлено, как нам представляется, длительное свечение (люминесценция, флуоресценция, фосфоресценция) систем на основе сульфидов цинка и кадмия.

Предложенная качественная модель не является отрицанием установившихся фундаментальных представлений — это лишь частная «химическая» альтернатива общепринятому физическому подходу. Ниже мы используем ее при интерпретации спектров люминесценции сульфидных интеркалятов в силикагеле.

Особенности люминесценции сульфидных интеркалятов в силикагеле

Система CdS/ SiO₂. При облучении лазером с длиной волны 337 нм поликристаллический сульфид кадмия имеет спектр люминесценции в виде симметричной полосы с максимумом 520 нм (рис. 6). Возбуждающее излучение вызывает переходы электронов с заполненных 3р-уровней серы на разрыхляющие состояния (Cd-S)*. Время жизни электронов в возбуждённом состоянии порядка десятков микросекунд есть не что иное, как среднее время релаксации локальных искажений решётки CdS. Учитывая заметные отличия спектров диффузного отражения массивного CdS и кадмийсульфидных интеркалятов в силикагеле (см. рис. 2), можно было ожидать, что их спектры люминесценции также будут отличаться. Действительно, размерная зависимость параметров свечения наночастиц CdS в силикагеле обнаруживается экспериментально и заключается в следующем: во-первых, по мере увеличения содержания сульфида в носителе закономерно возрастает интенсивность полосы свечения. Во-вторых, при этом наблюдается небольшой, но монотонный сдвиг максимума полосы люминесценции от 518 до 523 нм. В-третьих, что наиболее характерно, увеличение размера частиц приводит к значительному усилению асимметрии полосы свечения в сторону длинных волн (рис. 6).

Близость спектров массивного и наноразмерного сульфида кадмия, по всей видимости, определяется консервативностью связей Cd–S, дестабилизация которых в возбуждённом состоянии примерно одинакова во всех случаях. Что касается длинноволнового «наплыва» в спектрах интеркалированных препаратов, то он может быть вызван активацией колебательных состояний в наночастицах, отсутствующих в поликристаллическом CdS.



I, отн.ед.

60

40

20

0

0

0

300

600

900

1200

Рис. 6. Спектры люминесценции наночастиц сульфида кадмия в силикагеле; содержание интеркалята (моль/г SiO₂) составляет: $I = 3,25 \cdot 10^{-7}$; $2 = 3,6 \cdot 10^{-6}$; $3 = 2,8 \cdot 10^{-5}$; $4 = 1,3 \cdot 10^{-4}$; $5 = 6,5 \cdot 10^{-4}$; $6 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (7 — спектр поликристаллического CdS)

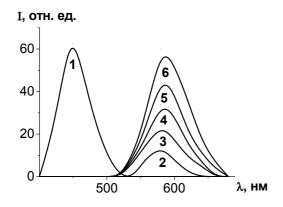
Puc. 7. Зависимость интенсивности люминесценции CdS/SiO₂ от содержания интеркалята

Характерным свойством сульфидных наночастиц следует считать высокую яркость свечения. В самом деле, при весьма малом содержании их в силикагеле $6.5\cdot10^{-4}$ моль/г достигается интенсивность полосы люминесценции массивного сульфида кадмия (рис. 6). Дополнительной специфической особенностью изучаемой системы является то, что дальнейшее (сверх $6.5\cdot10^{-4}$ моль/г) увеличение содержания интеркалята сопровождается снижением интенсивности излучения (рис. 6). Полученную зависимость (рис. 7) можно считать размерной, отражающей возрастающую роль концентрационного тушения люминесценции по мере накопления интеркалята в силикагеле. С другой стороны, полоса люминесценции сульфидных частиц с максимумом при 520 нм находится в области собственного поглощения CdS (см. рис. 2), так что зависимость рис. 7 отражает, кроме того, конкуренцию двух факторов — роста интенсивности свечения и частичного его поглощения в ходе наращивания сульфида кадмия в поровом пространстве силикагеля.

Система ZnS/SiO₂. При возбуждении светом с длиной волны 337 нм поликристаллический ZnS высвечивает в синей области с максимумом при $\lambda = 450$ нм (рис. 8); в соответствии с принятой нами схемой (см. рис. 5) люминесценция связана с переходами σ^* (Zn–S) \rightarrow 3p^H(S). Принципиальным отличием системы ZnS/SiO₂ от кадмийсульфидной является то, что спектр люминесценции интеркалятов смещён в красную область относительно поликристаллического аналога, причем наблюдаемое смещение весьма значительно и составляет более 130 нм (рис. 8).

По мере увеличения содержания интеркалята регистрируется небольшой сдвиг максимума люминесценции и значительное уширение длинноволнового края полосы свечения. Характерно, что в этом случае не обнаруживается кон-

центрационное тушение, имеющее место в случае наноразмерных препаратов сульфида кадмия в силикагеле. По мере увеличения содержания сульфида цинка от $3.25\cdot10^{-6}$ до $1.3\cdot10^{-3}$ моль/г SiO_2 интенсивность полосы люминесценции возрастает линейно, достигая таковой в случае поликристаллического ZnS (рис. 8, 9), что связано с отсутствием поглощения частицами излучаемого ими света с длиной волны 580 нм.



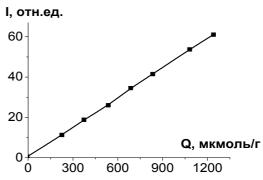


Рис. 8. Спектры люминесценции I — поликристаллического ZnS и наночастиц сульфида цинка в силикагеле с содержанием интеркалята (моль/г): $2 - 3,25\cdot10^{-6}; 3 - 1,6\cdot10^{-5}; 4 - 6,5\cdot10^{-5}; 5 - 3,25\cdot10^{-4}; 6 - 1,3\cdot10^{-3}$

Puc. 9. Зависимость интенсивности люминесценции ZnS/SiO₂ от содержания интеркалята

Таким образом, на фоне общих особенностей люминесценции систем CdS/SiO_2 и ZnS/SiO_2 выделяется принципиальное их отличие, а именно: близость максимумов полос свечения массивного и наноразмерных препаратов в случае сульфида кадмия и значительное размерное смещение в случае сульфида цинка. Определить размеры наночастиц в порах силикагеля не представляется возможным. Тем не менее, зная содержание сульфидных интеркалятов в силикагеле и величину его удельной поверхности, можно провести приближённую оценку размерности интеркалятов. При получении препаратов обеих систем CdS/SiO_2 и ZnS/SiO_2 содержание сульфидов в силикагеле изменялось от $3\cdot10^{-7}$ до $1,3\cdot10^{-3}$ моль/г. Пересчёт максимального содержания в число формульных единиц на площадку поверхности носителя $n = Q \cdot N_A/S_{y0}$ (где N_A — число Авогадро) даёт величину $n \sim 2$ на 100 Å^2 . Это означает, что даже в предположении об активной агрегации интеркалятов в силикагеле могут образоваться кластеры, состоящие всего лишь из нескольких формульных единиц (например, Cd_2S_2 , Cd_3S_3 , Zn_4S_4).

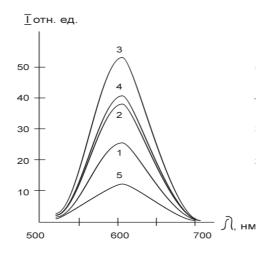
Следует еще раз подчеркнуть, что установленный для наночастиц сульфида цинка значительный длинноволновый сдвиг полосы люминесценции не обнаруживается в случае системы CdS/SiO_2 . Это дает основания считать, что структурные параметры цинксульфидных кластеров в значительной степени «навязываются» кремнеземным носителем; при этом связи Zn-S в кластерах слабее, чем в массивном сульфиде, что и обеспечивает существенную дестаби-

лизацию уровня высвечивания (см. рис. 5). В отличие от этого, консервативность (сохраняемость) связей Cd-S определяет сходство спектров люминесценции массивной и кластерных форм сульфида кадмия.

Приведем в связи с этим краткий анализ структурно-химических отличий сульфидов цинка и кадмия по данным работ [12-15]. В системе ZnS хорошо известны многочисленные политипные формы, образующиеся смешением структур сфалерита и вюртцита, и представляющие собой неравновесные промежуточные состояния; в случае CdS политипы не обнаружены. Далее, известны ромбоэдрическая модификация ZnS, а также полисульфиды ZnS_x, отсутствующие у CdS. В системе ZnS легко протекают превращения так называемого мартенситного типа, когда увеличение содержания дефектов вызывает искажения решетки; определенное участие в этом процессе могут принимать и многообразные политипные формы (в настоящее время известно около 150 политипов ZnS). Сульфид кадмия перегоняется в вакууме, не плавясь и без разложения, тогда как ZnS испаряется, практически полностью диссоциируя в газовой фазе. К сказанному следует добавить значительно более высокую в случае CdS устойчивость к растворению, к действию кислот, к окислению, к восстановлению. Приведенные доводы в совокупности свидетельствуют о том, что система ZnS существенно более «подвижна», реакционноспособна и изменчива, чем CdS.

Система $ZnS(Mn^{2+})/SiO_2$. Массивный сульфид марганца MnS, так же как его наноразмерные формы в силикагеле, не обладают регистрируемым свечением. Введение двухвалентного марганца в состав наночастиц ZnS в силикагеле вызывает небольшое, но уверенно регистрируемое смещение максимума полосы люминесценции от 580 к 600 нм (рис. 10), что также свидетельствует, по нашему мнению, о лабильности структуры цинксульфидных кластеров.

Присутствие в кластерах атомов Mn(II) приводит к ослаблению связей Zn-S, а это, в свою очередь, определяет дополнительную (по отношению к нелегированным кластерам) дестабилизацию уровней в запрещенной зоне, ответственных за люминесценцию.



Puc. 10. Спектры люминесценции наночастиц ZnS, легированных марганцем(II): I-5 —мольное отношение [Mn] / [Zn] составляет 1/40; 1/20; 1/8; 1/4; 1/2 при содержании ZnS в силикагеле $1,3\cdot10^{-4}$ моль/г

Характерно изменение интенсивности, сопровождающее увеличение содержания легирующего компонента (рис. 10). Увеличение мольного отношения [Mn]/[Zn] до 1/8 определяет значительное увеличение интенсивности, тогда как последующее добавление Mn(II) сопровождается подавлением люминесценции. Причина наблюдаемого состоит (как и в случае системы CdS/SiO₂) в том, что с ростом содержания Mn(II) прогрессирует поглощение в широкой области видимого спектра (рис. 4, 6), ослабляющее люминесценцию.

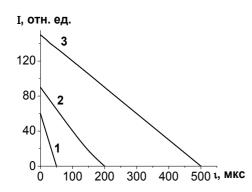


Рис. 11. Кинетические кривые затухания люминесценции сульфидных препаратов: $I \longrightarrow CdS/SiO_2(6,5\cdot10^{-4} \text{ моль/г});$

 $2 - \text{ZnS/SiO}_2$ (6,3·10⁻⁴ моль/г); $3 - \text{ZnS(Mn}^{2+})/\text{SiO}_2$ (6,2·10⁻⁴ моль/г; [Zn]/[Mn] = 1/8).

В заключение отметим, что при близком содержании оптически активного компонента капсулированные системы на основе силикагеля располагаются по относительной интенсивности свечения в ряд $ZnS(Mn^{2+})/SiO_2 > ZnS/SiO_2 >$ > CdS/SiO₂. Соответственно время жизни возбужденных состояний, определяющее длительность люминесценции, также убывает в указанной последовательности. Линейный вид кинетики затухания люминесценции (рис. 11) представителей трех систем свидетельствует о существенной неоднородности интеркалированных сульфидов, о наличии распределения центров свечения как по размерным, так и по структурным пара-

метрам. При этом в случае цинксульфидных препаратов, легированных марганцем(II), возбужденные состояния оказываются наиболее долгоживущими.

* * *

Представительные ряды наноструктурированных препаратов CdS/SiO₂ и ZnS/SiO_2 с содержанием интеркалированных сульфидов $10^{-7}...10^{-3}$ моль/г синтезированы путем пропитки силикагеля водными растворами ZnCl₂ и CdCl₂ с последующей обработкой солевых кластеров сульфидом аммония. Увеличение содержания CdS в силикагеле от $3.2 \cdot 10^{-7}$ до $3.1 \cdot 10^{-4}$ моль/г сопровождается размерным смещением края полосы собственного поглощения сульфидных кластеров на 60 нм. В спектрах люминесценции системы CdS/SiO₂ присутствует полоса свечения с максимумом 520 нм, характерная для массивного сульфида, тогда как в системе ZnS/CГ наблюдается размерный эффект, состоящий в значительном (на 130 нм) смещении максимума люминесценции относительно поликристаллического аналога. По мере увеличения содержания сульфидных интеркалятов наблюдается рост интенсивности и длинно-волновое уширение спектров люминесценции. Обнаруженные особенности трактуются на основе сравнительного анализа структурно-химических свойств сульфидов с учетом заселения разрыхляющих состояний (М — S)* при возбуждении люминесценции. Осуществлено легирование цинксульфидных интеркалятов в силикагеле двухвалентным марганцем. Размерные особенности поведения полученных препаратов заключаются в дополнительном длинноволновом смещении полосы люминесценции; при этом интенсивность свечения имеет отчетливо выраженный максимум при достижении мольного отношения Mn:Zn = 1:30.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- 1. Пак В. Н., Соломатина О. Ю. Электропроводность наноразмерного оксида кобальта в пористом стекле // Письма ЖТФ. 2004. Т. 30. № 10. С. 26–30.
- 2. Пак В. Н., Поткина Г. Г., Суханов С. В., Шилов С. М. Термическое окисление и фотохромные свойства молибденсодержащих пористых стекол, полученных методом молекулярного наслаивания // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 4. С. 544–547.
- 3 *Суханов С. В., Пак В. Н., Шилов С. М.* Фотохромные свойства пористых стекол, модифицированных оксидом молибдена(VI) // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 4. С. 498–501.
- 4. *Петушков А. А., Шилов С. М., Пузык М. В., Пак В. Н.* Адсорбционные и люминесцентные свойства наночастиц хлорида европия(III) в пористом стекле // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 4. С. 333–336.
- 5. Пак В. Н., Соломатина О. Ю., Буркат Т. М., Тихомирова И. Ю. Формирование структуры и электрическая проводимость наноразмерного оксида никеля в пористом стекле // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 1. С. 17–21.
- 6. Петушков А. А., Шилов С. М., Пак В. Н. Размерные особенности люминесценции наночастиц хлорида европия(III) в пористом стекле // Письма ЖТФ. 2004. Т. 30. № 21. С. 15–21.
- 7. Пак В. Н., Суханов С. В. Оптические свойства пористого стекла, модифицированного оксидом ванадия(V) // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 8. С. 1241–1244.
- 8. Пак В. Н., Вережинская Р. Л., Буркат Т. М. Влияние условий восстановления $AgNO_3$ на характер распределения серебра в пористом стекле // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 7. С. 1324–1327.
- 9. *Андреева Д. А., Пузык М. В.* Тушение люминесценции циклометаллированных комплексов Pt(II) молекулярным кислородом // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95. № 5. С. 764–765.
- 10. Чаркин О. П., Дямкина М. Е. Потенциалы ионизации валентных состояний атомов // Строение молекул и квантовая химия. Киев, 1970. С. 163–175.
 - 11. Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. Л., 1971.
 - 12. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М., 1982.
- 13. *Морозова Н. К., Кузнецов В. А.* Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. М., 1987.
 - 14. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. М., 1972.
 - 15. Реми Г. Курс неорганической химии. М., 1974. Т. 2.