

А.К.Зейнидинов, М.К.Тұңғышбекова, Н.Х.Ыбыраев

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті
(E-mail: mtungushbekova@mail.ru)*

Алюминий оксидінің нанокеуегіне енгізілген родамин 6Ж спектрлік-люминесценттік қасиеті

Мақалада анодталған алюминийдің кеуегінде орналасқан бояғыштар молекулаларының флуоресценттік қасиетін зерттеу үшін цилиндрлік кеуктің жоғары ретті жүйесінен алюминий оксидінің матрицасы алынды. Анодталған алюминий кеуегіне енгізілген родамин 6Ж молекуласының спектрлік-люминесценттік сипаттамасына зерттеу жүргізілді. Нәтижелер родамин 6Ж молекуласы енгізілген алюминийдің кеукті оксидінің қабыршағының люминесценттік сипаттамасы кеуктегі молекула концентрациясына тәуелді екендігін көрсетті. Люминофор флуоресценциясының қарқындылығы максималды мәнге ие қабыршақтағы молекуланың критикалық концентрациясы анықталды. Қабыршақтағы бояғыш молекуласының флуоресценция спектрлерінің үлгісі қабыршақтағы молекуланың концентрациясы өсуімен еш өзгеріске ұшырамайды.

Кілт сөздер: алюминий оксидінің матрицасы, родамин 6Ж, флуоресценция спектрлері, жұтылу спектрлері, флуоресценцияның кванттық шығуы.

Кіріспе

Қазіргі заманғы материалтанудың негізгі бағыттарының бірі — берілген сипаттамаға ие наноқұрылым алу мәселелерімен және олардың негізінде функционалдық наноматериалдар құру [1, 2]. Наноматериалдарға қызығушылық негізінде көлемді материалдарға қатысты емес, мысалы, арнайы оптикалық немесе магниттік қасиетке ие сипаттамаларға байланысты. Материалдар ретінде наножүйені қолдану нанокристалдық күйдегі заттардың тұрақтылығы түрінде өте қиындатылған [3]. Бұл мәселені шешу үшін композиттік наноматериалдарды, ол бөлшектерді химиялы инертті матрицаға жасалған алумен байланысты тәсіл кенінен қолданылады [4]. Көптеген жағдайларда ондай матрица ретінде қуыстардың өлшемі нанометрлік диапазонда жататын түрлі кеукті материалдарды қолданады. Бұл кеуктерге түрлі қоспа енгізуге болады, содан соң химиялық түрлендіруден кейін ізделініп отырған материалдың бөлшегін, олардың өлшемі мен қалпы матрица қуысын қайталайтын, ал қабырғалары олардың агрегациясын болдырмайтын және сыртқы орта әсерінен қорғайтын, алуға болады. Бұл тәсіл түрлі химиялық қоспалардың: металдар мен қорытпалар, оксидтер мен халькегенидтердің нанобөлшектерін синтездеуге мүмкіндік береді [5].

Бірөлшемді нанобөлшекті алу үшін көптеп тараған матрица болып электролиттер қатарындағы Al анодтық тотығуын түзетін алюминийдің кеукті оксиді табылады [5]. Бұл материал қабыршақ жазықтығына перпендикуляр, бір-біріне параллель орналасқан цилиндрлік кеук жүйесіне ие және де ауқымды белгілі шарттарды сақтағанда бұл кеуктер гексагоналды ретті болады. Осы жерде матрицаларда соқтығысу процесін мәнді басу шартында молекулааралық әрекеттесуді зерттеуге мүмкіндік беретін, молекуланың өте жоғары концентрациясын флуоресценция айқын емес сөнуін байқауға болады. Сонымен қатар, [5] жұмыста көрсетілгендей, бұл төмен өлшемді құрылымдау электролюминесценттік құрылымының жарық тиімділігінің артуына әкеледі.

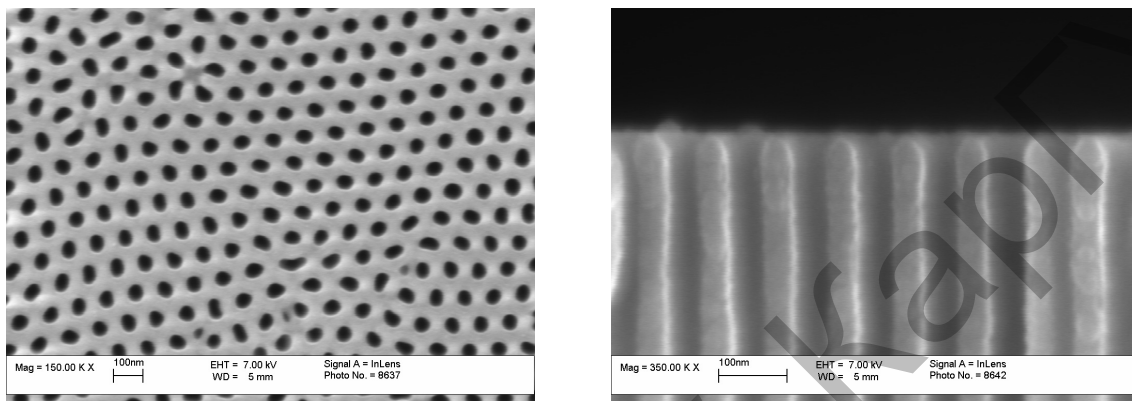
Қазіргі кезде алюминий оксидінің кеуегіне енгізілген органикалық құрылымдардағы фотопроецестер ерекшелігін зерттеуге аз көңіл бөлінген. Тек қана бірқатар еңбектерде алюминийдің кеукті оксидінің матрицасында сорбцияланған бояғыштардың (родамин В, R6G, эозин) фотолюминесценциясын зерттеу қарастырылған. Мысалы, [6] жұмыста алюминий оксидінің нанокеуегіне енгізілген (ALQ(3)) 8-гидрооксихинолин мен родамин 6G спектрлік сипаттамаларына зерттеулер жүргізілген. Кеуктің өлшемінен бояғыштардың спектрлік сипаттамаларының тәуелділігі анықталған.

Бірақ алюминийдің кеукті оксидімен органикалық заттардың өзара әрекеті жайлы алынған мәлімет алюминийдің кеукті оксидінің негізінде флуоресценттік сенсор, қолданбалы оптиканың қажеттілігі үшін белсенді орта мен электролюминесцентті органикалық жарық диодтарын дайындау жеткіліксіз. Мұндай міндетті ойдағыдай шешу үшін органикалық люминофорлар енгізілген алюминийдің кеукті оксидін қолданбалы және түбегейлі зерттеулер жүргізу қажет.

Эксперимент әдістемесі

Анодталған алюминийдің кеуегіндегі бояғыш молекулаларының флуоресценттік қасиетін зерттеу үшін цилиндрлік кеуектің жоғары реттелген жүйесімен алюминий оксидінің матрицасы алынды.

Алюминийдің анодтық тотығуы [7] жұмыста келтірілген әдістеме бойынша тұрақты ток көздерін пайдалану арқылы екі электродты электрохимиялық ұяшықта жүргізілді. Қайталама электрондық эмиссия режимінде жұмыс атқаратын JEOL 5710 электрондық микроскопта үлгілердің микроқұрылымы зерттелді (1-сур.).



1-сурет. Алюминий оксидінің матрицасының РЭМ бейнесі

Кеуек бояғышының молекуласының адсорбциясы белгілі концентрациялы этанол ертіндісінен келесі жолмен жасалды: люминофордың белгілі концентрациясын белгілі еріткіш көлемінде ертітіп, осы ертіндіге анодталған алюминий қабыршағын орналастырдық. Сонымен қатар сорбция кезінде көлем әрдайым тұрақты және қабыршақ бетін толық жабуға тиісті екенін ескеру керек. Қабыршақ белгілі концентрациялы люминофор ертіндісінде белгілі уақыт ішінде үздіксіз қағыстырылып ұсталды. Сорбент ертіндіден алынып кептіргіш шкаф ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) ішінде 3 сағ кептірілді. Бұл жағдайда люминофордың адсорбция жасалған молекуласының саны ертіндінің оптикалық тығыздығын сорбцияға дейін және сорбциядан кейін өзгеруін келесі өрнек бойынша анықтайды:

$$C = \frac{N_A \cdot C'' \cdot V}{M \cdot S} (1 - D_2/D_1), \tag{1}$$

мұндағы V — ертіндінің көлемі; C'' — бояғыш ертіндісінің концентрациясы; D_1 және D_2 — сорбцияға дейінгі және кейінгі ертіндінің оптикалық тығыздығы; S — алюминийдің кеуекті оксидінің меншікті жазықтығы; M — қабыршақтың меншікті жазықтығы.

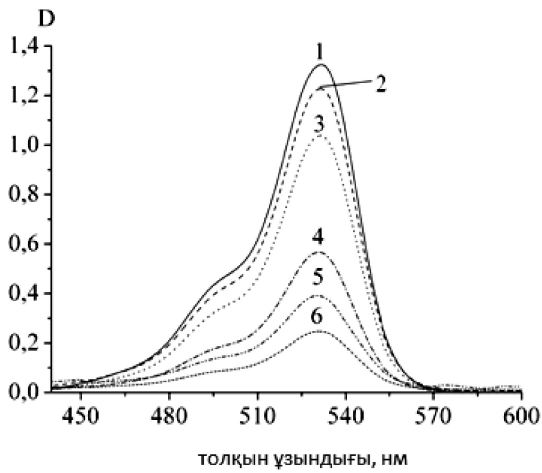
Қабыршақтың меншікті жазықтығы «Sorbi MS» өлшеу кешенінде анықталған және «SorbiPrep» үлгілерді қосымша дайындау комплексінде (ЖАҚ «МЕТА» Новосибирск, Ресей). Қабыршақтағы бояғыштардың және бояғыш молекулаларының жұтылу спектрлері CM2203 (SOLAR, Белоруссия) спектрометрінде өлшенді.

Мақалада анодталған алюминий кеуегіне енгізілген родамин 6Ж молекуласының спектрлік-люминесценттік сипаттамаларын зерттеу келтірілген.

Өлшеудің нәтижелері

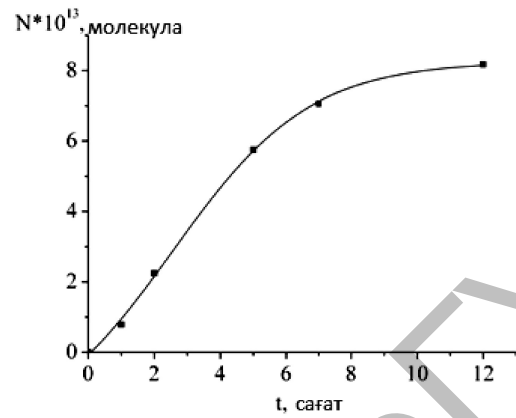
Алюминий оксидінің қабыршағымен родамин 6Ж молекуласының адсорбциясы $C_{\text{нег}} = 10^{-4}$ моль/л люминофордың негізгі ертіндісінде 12 сағ бойы жүргізілді. 2-суретте люминофор ертіндісінің жұтылу спектрі сорбцияға дейін және кейін келтірілген. Суреттен бояғыштың жұтылу спектрінде алюминий оксидінің қабыршағымен люминофор молекуласының сорбциясының уақыты өсуімен ертіндінің оптикалық тығыздығының кемуі байқалады. Бұл матрицаның кеуекті құрылымына бояғыш молекуласының енгізілуіне байланысты.

3-суретте сорбция уақытынан тәуелді бояғыш молекуласының алюминийдің адсорбцияланған кеуегінің санына тәуелділігі көрсетілген. Графиктен бояғыш молекуласымен толық қанығатын қабыршақтың сорбциясының тиімді уақытын анықтауға болады. Ол бұл жағдайда 10–12 сағатқа жуық.



2 — 1 сағ; 3 — 2 сағ; 4 — 5 сағ; 5 — 7 сағ; 6 — 12 сағ

2-сурет. Родамин 6Ж этанолдағы ерітіндісінің жұтылу спектрі $C_{\text{нег}} = 10^{-4}$ моль/л, сорбцияға дейінгі (1) және сорбциядан кейінгі (2–6)



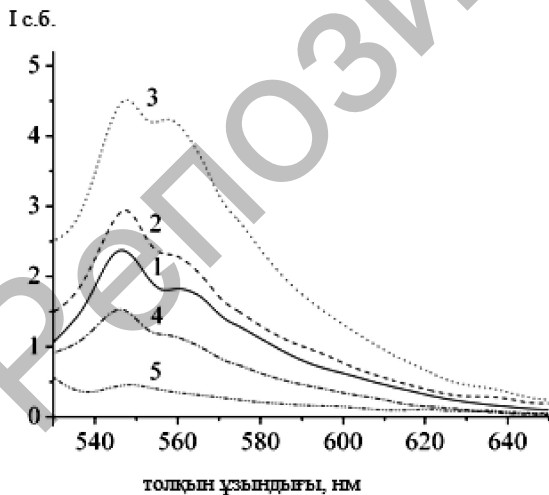
3-сурет. Сорбция уақытынан сорбцияланған родамин 6Ж молекуласының концентрациясының тәуелділігі

1-кестеде сорбция уақытынан тәуелді кеуекті құрылымдағы молекулалар санының есебінің нәтижесі келтірілген.

1 - кесте

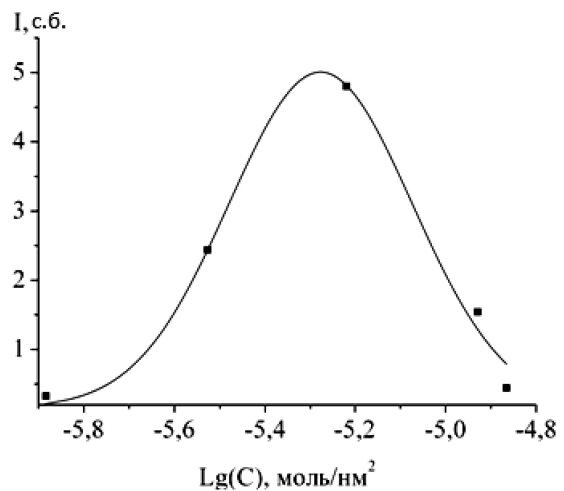
Сорбция уақытынан тәуелді кеуекті құрылымдағы бояғыш молекулаларының санының есебінің нәтижесі

| Сорбция уақыты, сағ | Сорбцияланған молекула саны, дана |
|---------------------|-----------------------------------|
| Негізгі | 0 |
| 1 | $7,85 \cdot 10^{12}$ |
| 2 | $2,24 \cdot 10^{13}$ |
| 5 | $5,75 \cdot 10^{13}$ |
| 7 | $7,00 \cdot 10^{13}$ |
| 12 | $8,17 \cdot 10^{13}$ |



1 — 1 сағ; 2 — 2 сағ; 3 — 5 сағ; 4 — 7 сағ; 5 — 12 сағ

4-сурет. Сорбция уақытынан тәуелді кеуектегі родамин 6Ж флуоресценция спектрі



5-сурет. Адсорбцияланған молекула концентрациясынан бояғыш флуоресценциясының ($\lambda_{\text{тирк}} = 550$ нм) қарқындылығынан тәуелділігі

4-суретте алюминийдің кеуекті оксидіндегі родамин 6Ж молекуласының флуоресценциясының спектрі берілген. Кеуектегі люминофор молекуласының фотокозуы 520 нм толқын ұзындығында жүзеге асты. Бояғыштың флуоресценция спектрі кеңейген және екі максимумы бар: біріншісі 550 нм толқын ұзындығында, ал екіншісі 560 нм тең.

Суреттен көргеніміздей, кеуекте концентрация өсуімен ($\lambda = 550$ нм) бояғыштың флуоресценциясының қарқындылығы біршама критикалық мәнге дейін өседі де, оған жеткен соң флуоресценцияның қарқындылығы төмендейді. Осындай тәуелділік $\lambda = 560$ нм флуоресценция қарқындылығын тіркегенде байқалады.

5-суретте толқын ұзындығы (550 нм) есептелген бояғыш молекуласының алюминийдің абсорбцияланған кеуектерінің санынан тәуелді люминофор флуоресценциясының қарқындылығының тәуелділігі анықталған. Сурет бойынша қабыршақтағы люминофордың қарқындылығы максималды сорбциясының ұтымды уақытын көрсетуге болады.

Алюминий оксидінің кеуегіндегі бояғыш (Φ_f) молекуласының флуоресценциясының кванттық шығуы флуоресценция қарқындылығының стандартына тұрақталған $\lambda_{\text{козу}}$ бірдей коздыру қарқындылығында спектр ала отырып, стандарт — родамин 6Ж ($\Phi_f = 0,94$) [8] этанолдағы ерітіндісіне салыстыра анықталды. 2-кестеде алюминийдің кеуекті оксидіндегі родамин 6Ж спектрлік-люминесценттік сипаттамасы берілген.

2 - кесте

Алюминийдің кеуекті оксидіндегі родамин 6Ж спектрлік-люминесценттік сипаттамасы

| $\lambda_{\text{жұт. макс.}}^{\text{этанол}}$, нм | $\lambda_{\text{фл макс.}}$, нм | Сорбцияның тиімді уақыты, сағ | $\lambda_{\text{фл макс.}}$, нм | Бояғыштың тиімді концентрациясы, $\text{Lg}(C)$, моль/нм ² | Φ_f |
|--|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|----------|
| 525 | 550, 560 | 5 | 550, 560 | -5,27 | 0,78 |

Қорытынды

Жүргізілген зерттеулер родамин 6Ж молекуласы енгізілген алюминийдің кеуекті оксидінің қабыршағының люминесцентті сипаттамасы кеуектегі молекуланың концентрациясынан тәуелді екенін көрсетті. Әрбір родамин 6Ж молекуласы үшін люминофор флуоресценциясының қарқындылығы максималды мәнге ие қабыршақтағы молекуланың критикалық концентрациясы анықталды. Қабыршақтағы бояғыш молекуласының флуоресценция спектрлерінің үлгісі қабыршақтағы молекуланың концентрациясы өсуімен еш өзгеріске түспейді. Бұл дерек қабыршақтағы молекуланың концентрациясының өсуі жарқыраудың жаңа центрлерінің пайда болуына әкелмейді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Tang H., Li F., Shinar J. Bright high efficiency blue organic light-emitting diodes with Al₂O₃/Al cathodes // Appl. Phys. Lett. — 1997. — Vol. 71. — P. 2560.
- 2 Li F., Tang H., Anderegg J., Shinar J. Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode // Appl. Phys. Lett. — 1997. — Vol. 70. — P. 1233.
- 3 Takmakov P., Vlasiouk I., Smirnov S. Application of anodized aluminum in fluorescence detection of biological species // Anal. Bioanal. Chem. — 2006. — Vol. 385. — P. 954–958.
- 4 Penumetcha S.S., Kona R., Hardin J.L., Molder A.L., Steinle E.D. Monitoring transport across modified nanoporous alumina membranes // Sensors. — 2007. — Vol. 7. — P. 2942–2952.
- 5 Moadhen A., Elhouichet H., Nosova L., Oueslati M. Rhodamine B absorbed by anodic porous alumina: Stokes and anti-Stokes luminescence study // Journal of luminescence. — 2007. — Vol. 126. — P. 89–794.
- 6 Moadhen A., Elhouichet H., Nosova L., Oueslati M. Efficient luminescence from rhodamine 6G absorbed by porous alumina: Excitation mechanisms // Physica Status Solidi (C). — 2007. — Vol. 4, No. 6. — P. 2170–2174.
- 7 Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. акад. Ю.Д.Третьякова. — М.: Физматлит, 2010. — 452 с.
- 8 Паркер С. Фотолуминесценция растворов. — М.: Мир, 1972. — 510 с.

А.К.Зейнидинов, М.К.Тунгышбекова, Н.Х.Ибраев

Спектрально-люминесцентные свойства родамина 6Ж, внедренного в нанопоры оксида алюминия

В статье отмечено, что для изучения флуоресцентных свойств молекул красителей, находящихся в порах анодированного алюминия, были получены матрицы оксида алюминия с высокоупорядоченной системой цилиндрических пор. Проведены исследования спектрально-люминесцентных характеристик молекул родамина 6Ж, внедренных в поры анодированного алюминия. Результаты исследования показали, что люминесцентные характеристики пленки пористого оксида алюминия, допированного молекулами родамина 6Ж, зависят от концентрации молекул в порах. Определены критические концентрации молекул в пленке, при которых интенсивность флуоресценции люминофора имеет максимальное значение. Отмечено, что форма спектров флуоресценции молекул красителя в пленке с увеличением концентрации молекул в пленке не претерпевает никаких изменений.

A.K.Zeinidenov, M.K.Tungushbekova, N.Kh.Ibrayev

Spectral-luminescent rhodamine 6G inculcated in the nanopores of the aluminium oxide

The measured spectral characteristics demonstrate the influence of pore size on the luminescence of organic molecules. These studies show that the films of porous alumina have high potential for usage in electroluminescent devices. Studies have shown that the luminescence characteristics of porous alumina films doped with dye molecules depend on the chemical nature of the molecules. Critical concentrations of molecules in the film were identified for each molecule of luminophore, whereby the fluorescence intensity of the luminophore has a maximum value. The shape of the excitation spectrum of the dye molecules in the film with increasing of concentration of molecules in the film does not undergo any changes. This fact indicates that an increase in the concentration of molecules in the film does not lead to the origin of new centers of emission.

References

- 1 Tang H., Li F., Shinar J. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71, p. 2560.
- 2 Li F., Tang H., Anderegg J., Shinar J. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70, p. 1233.
- 3 Takmakov P., Vlasiouk I., Smirnov S. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, 385, p. 954–958.
- 4 Penumetcha S.S., Kona R., Hardin J.L., Molder A.L., Steinle E.D. *Sensors*, 2007, 7, p. 2942–2952.
- 5 Moadhen A., Elhouichet H., Nosova L., Oueslati M. *Journal of luminescence*, 2007, 126, p. 89–794.
- 6 Moadhen A., Elhouichet H., Nosova L., Oueslati M. *Physica Status Solidi (C)*, 2007, 4, 6, p. 2170–2174.
- 7 Eliseev A.A., Lukashin A.V. *Functional Nanomaterials*, Moscow: Fizmatlit, 2010, p. 452.
- 8 Parker S. *Photoluminescence solutions*, Moscow: Mir, 1972, p. 510.

Авторлар туралы мәліметтер

Зейнидинов А.К. — PhD докторанты, академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті.

Тунгышбекова М.К. — аға оқытушы, академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті.

Ибраев Н.Х. — физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті.

Information about authors

Zeinidenov A.K. — PhD doctorate, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Tungushbekova M.K. — Lecturer, Academician Ye.A. Buketov Karaganda State University.

Ibrayev N.Kh. — Doctor of physical and mathematical sciences, Professor, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.