

---

---

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВВЕДЕНИЕМ ЙОДА В ПОРИСТЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ

© 2021 г. А. И. Ванин<sup>1</sup>, Ю. А. Кумзеров<sup>1, 2</sup>, В. Г. Соловьев<sup>1, 3, \*</sup>, С. Д. Ханин<sup>3</sup>,  
С. Е. Ганго<sup>1</sup>, М. С. Иванова<sup>1</sup>, М. М. Прохоренко<sup>1</sup>, С. В. Трифионов<sup>1</sup>,  
А. В. Цветков<sup>1</sup>, М. В. Яников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Псковский государственный университет, пл. Ленина, 2, Псков, 180000 Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия,

<sup>3</sup>Военная академия связи им. Маршала Советского Союза С.М. Буденного,  
Тихорецкий пр., 3, Санкт-Петербург, 194064 Россия

\*e-mail: solovyev\_v55@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 17.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Исследованы электрические и оптические свойства нанокomпозиционных материалов, полученных диспергированием йода в пористых диэлектрических матрицах цеолитов, цеолитоподобных алюмофосфатов, опалов, асбестов и пористого оксида алюминия. Показано, что физические свойства полученных нанокomпозитов существенно зависят от структуры матрицы.

**Ключевые слова:** наночастицы йода, матричные нанокomпозиты

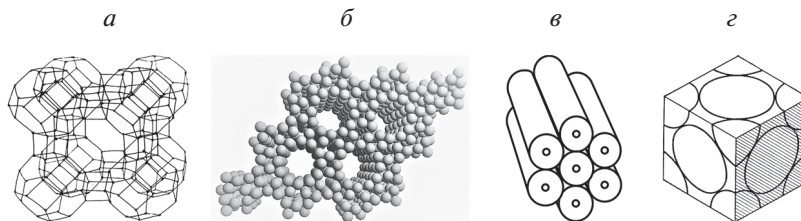
**DOI:** 10.31857/S0132665121030124

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение физических явлений в наноструктурах, включая фазовые переходы, находится в центре внимания многих исследователей. Это обусловлено фундаментальным характером проблем физики низкоразмерных систем и возможностями практического использования наноструктур в технике.

Богомоловым В.Н. [1, 2] предложен матричный метод получения наноструктур, при использовании которого в систему полостей и каналов пористой диэлектрической “матрицы-хозяина” (например, цеолита или опала) различными способами вводятся наночастицы “вещества-гостя” [3, 4]. Этот метод обладает большими возможностями, позволяя изучать ансамбли идентичных, упорядоченно расположенных наночастиц с высокой концентрацией (до  $5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) и ультрамалыми размерами (до 1 нм).

В данной работе в качестве “вещества-гостя” использовали обладающий дырочной проводимостью полупроводник йод, который часто рассматривается как модельный объект при создании и исследовании различных наноструктур в физике твердого тела [5–15] и имеет перспективы практического применения в электронике [16], фотонике



**Рис. 1.** Модели структур пористых диэлектрических матриц: цеолита А (*a*), цеолитоподобного алюмофосфата AFI (*б*), асбеста (*в*), опала (*г*).

[17] и медицине [18] (где для адресной доставки лекарственных препаратов могут использоваться цеолитные матрицы [19]).

Цель настоящей работы – сравнительный анализ проявления физических свойств наночастиц йода в различных пористых матрицах и исследование характера их влияния на электрические и оптические свойства соответствующих нанокompозитов.

В качестве пористых матриц выступали каркасные алюмосиликаты: цеолиты типа А (рис. 1*a* [4]), обладающие трехмерной системой пересекающихся каналов и полостей с максимальным размером 1.14 нм; цеолитоподобные алюмофосфаты типа AFI (рис. 1*б* [4]) с квазиоднородными параллельными каналами диаметром 0.73 нм; гидросиликаты магния – хризотил-асбесты (рис. 1*в*), содержащие трубки с внутренним диаметром около 5 нм; опалы – водосодержащие оксиды кремния глобулярного строения (рис. 1*г*), в гранцентрированной кубической структуре которых имеются тетраэдрические и октаэдрические полости (их размеры для исследованных образцов составляли около 66 и 120 нм соответственно); пористый оксид алюминия (ПОА) со средним диаметром пор 55 нм.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в настоящей работе служили нанокompозиционные материалы I/AFI, I/A, I/опал, I/асбест и I/ПОА, полученные прогреванием образцов пористых диэлектрических матриц (цеолитоподобного алюмофосфата типа AFI, цеолита типа А, опала, асбеста и пористого оксида алюминия соответственно) в эвакуированных ампулах в парах йода при температурах 580–775 К и парциальном давлении паров йода от 3.5 до 7.0 атм в течение 6–12 ч. Как показывают структурные исследования [7, 11, 15], при этих условиях в полостях и каналах пористых диэлектрических матриц образуются наночастицы йода.

Приготовление поликристаллических образцов для электрических измерений осуществляли следующим образом. Микрoкристаллы цеолита типа А прессовали с помощью гидравлического пресса под давлением 100 МПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм со связующим веществом (бромидом калия), масса которого составляла от 50 до 90% массы таблетки. Измерения электрофизических характеристик поликристаллических образцов с графитовыми электродами на переменном токе проводили с помощью RLC – измерителя Е7-13 на частоте 1 кГц с использованием параллельной схемы замещения, на постоянном токе – с помощью микроамперметра М-95, а также электрометров СП-1М “Кактус” и Keithley 6517В. Температурные зависимости

проводимости и емкости исследовали при непрерывном нагревании или охлаждении образца со скоростью 1–2 К/мин.

Для изучения электрических и термоэлектрических свойств микрообразцов использовали специальные экспериментальные методики, подробно описанные в [4, 10].

Оптические свойства образцов I/опал и I/ПОА исследовали методами брэгговской спектроскопии и спектральной эллипсометрии при помощи экспериментальных установок на базе спектрометра USB650 Red Tide и спектроэллипсометра “Эллипс-1891”. Спектры диффузного отражения порошков цеолитов  $R_d(\lambda)$  измерялись стандартным методом с помощью спектрофотометра СФ-16 с приставкой диффузного отражения ПДО-1 в диапазоне длин волн от 220 до 1200 нм. В качестве эталона применяли оксид магния. Оптическое поглощение образцов в относительных единицах рассчитывалось по спектрам диффузного отражения порошков с помощью классической функции Гуревича–Кубелки–Мунка [20, 21]:

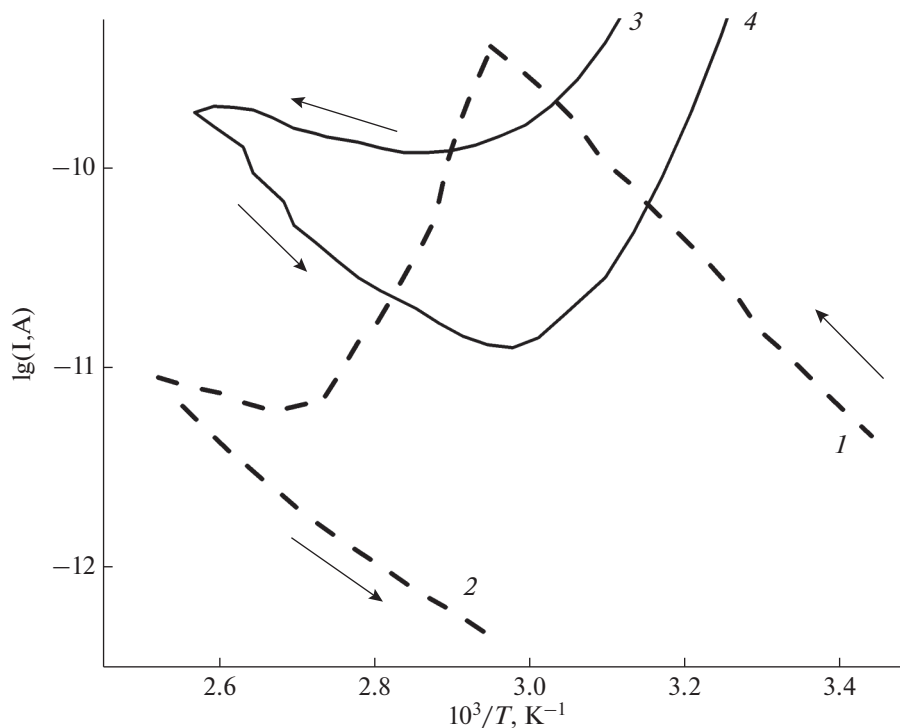
$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}.$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывает эксперимент, введение наночастиц йода в квазиодномерные каналы диэлектрической матрицы AFI [22] приводит к увеличению проводимости образцов, а также к уменьшению удельной термо-ЭДС нанокompозита I/AFI и изменению ее знака по сравнению с коэффициентом Зеебека массивного йода, что может быть связано с переходом йода в ультрадисперсное состояние [10, 13].

В результате введения йода изначально прозрачные монокристаллы AFI приобретают коричневую окраску, демонстрируя оптическую анизотропию в поляризованном свете, что свидетельствует об образовании йодных цепочек в квазиодномерных каналах монокристаллов AFI [7, 10]. Анизотропия проявляет себя и в электрических свойствах образцов I/AFI: характер температурных зависимостей проводимости различен в двух направлениях – параллельном и перпендикулярном оптической оси монокристалла AFI. При этом в первом из этих случаев при нагревании образца I/AFI обнаруживается позисторный эффект, обусловленный фазовым переходом при температуре ~343 К в подсистеме наночастиц йода (рис. 2, кривая 1), связанным с распадом йодных цепочек на молекулярные фрагменты в каналах матрицы AFI [7, 11]. При охлаждении нанокompозита I/AFI (рис. 2, кривая 2), нагретого до температуры  $T > 343$  К, наблюдается температурный гистерезис (на повторное образование йодных цепочек в узких квазиодномерных каналах матрицы AFI требуется определенное время). Аналогичные, хотя и менее ярко выраженные эффекты наблюдались в образцах I/ПОА [12] и I/A [13].

При введении йода в каналы матрицы асбеста, диаметр которых на порядок превосходит диаметр каналов матрицы AFI [22, 23], температурная зависимость проводимости полученных образцов оказывается существенно иной. С возрастанием температуры она сначала уменьшается, а при достижении температуры ~343–353 К начинает увеличиваться; при охлаждении характер процесса повторяется (рис. 2, кривые 3, 4). При повторном нагревании и охлаждении минимум силы тока смещается в низкотемпературную область, по-видимому, вследствие выхода йода из каналов асбеста. Различный характер температурных зависимостей проводимости образцов I/AFI и I/асбест может быть связан с тем, что в узком канале матрицы AFI йод образует лишь одну



**Рис. 2.** Температурные зависимости тока, протекающего при постоянном напряжении вдоль каналов образцов I/AFI (1, 2) и I/асбест (3, 4) при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4).

квазиодномерную цепочку. В широком канале матрицы хризотил-асбеста образуется множество квазиодномерных цепочек йода. С ростом температуры образца I/асбест тепловые колебания йодных цепочек создают дополнительные препятствия движению электронов проводимости по цепочкам, что приводит к понижению проводимости. В нанокompозите I/асбест в каждом канале молекулы йода окружены множеством соседей, поэтому распад цепочек не приводит к разрыву электрической цепи (как в нанокompозите I/AFI), а лишь к изменению путей протекания тока. Как показывает эксперимент (рис. 2), вероятность восстановления цепочек при охлаждении образца I/асбест довольно велика.

Помимо отмеченного изменения окраски образцов и анизотропии оптического пропускания образцов I/AFI, в результате введения йода в цеолиты типа A, в спектрах диффузного отражения нанокompозитов I/A наблюдается размерный эффект при переходе йода в ультрадисперсное состояние. Как показывает рис. 3, кривая 1 [13], исходная матрица цеолита прозрачна в исследованном спектральном диапазоне. Край поглощения массивного “вещества-гостя” (рис. 3, кривая 2) хорошо согласуется со значением ширины запрещенной зоны кристаллического йода ( $\sim 1.25$  эВ). Спектр поглощения образца нанокompозита I/A (рис. 3, кривая 3) демонстрирует значительный “синий” сдвиг края поглощения по сравнению с соответствующим спектром “массивного” йода, обусловленный квантовым размерным эффектом, и три полосы поглоще-

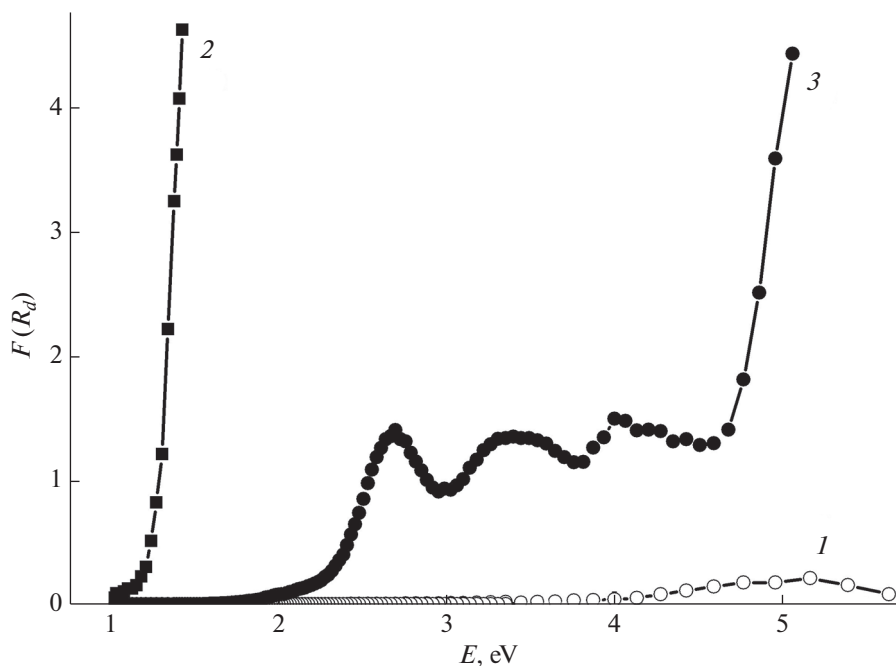


Рис. 3. Графики функции Гуревича–Кубелки–Мунка  $F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}$  построенные на основе спектров диффузного отражения порошков цеолита типа А (1), “массивного” йода (2) и нанокompозита I/A (3).

ния с максимумами вблизи 2.70, 3.44 и 4.13 эВ, коррелирующие с линиями поглощения молекулярного йода.

Размеры полостей в матрицах опалов [24] на 2 порядка превосходят соответствующие значения для пор цеолитов, поэтому нанокompозит I/опал нестабилен (летучее вещество – йод быстро выходит из полостей опала). Как видно из спектров отражения исходного опала и свежеприготовленного образца I/опал (рис. 4 [17]), введение наночастиц йода в опал приводит к заметному сдвигу максимумов брэгговского отражения фотонного кристалла в “красную” область, причем из-за неравномерности распределения йода в опале в спектре присутствует и более слабая полоса, характерная для исходной матрицы опала. Эллипсометрические измерения подтверждают рост эффективного показателя преломления нанокompозита I/опал по сравнению с показателем преломления исходной опаловой матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении йода в силикатные и родственные им диэлектрические матрицы это “вещество-гость” способно по-разному влиять на физические свойства получаемых нанокompозитов, что в значительной степени определяется особенностями структуры “матрицы-хозяина”. Характер температурной зависимости проводимости нанокompозита, полученного введением наночастиц йода в каналную диэлектрическую матрицу, существенно зависит от диаметра каналов. Оптические свойства наночастиц йо-

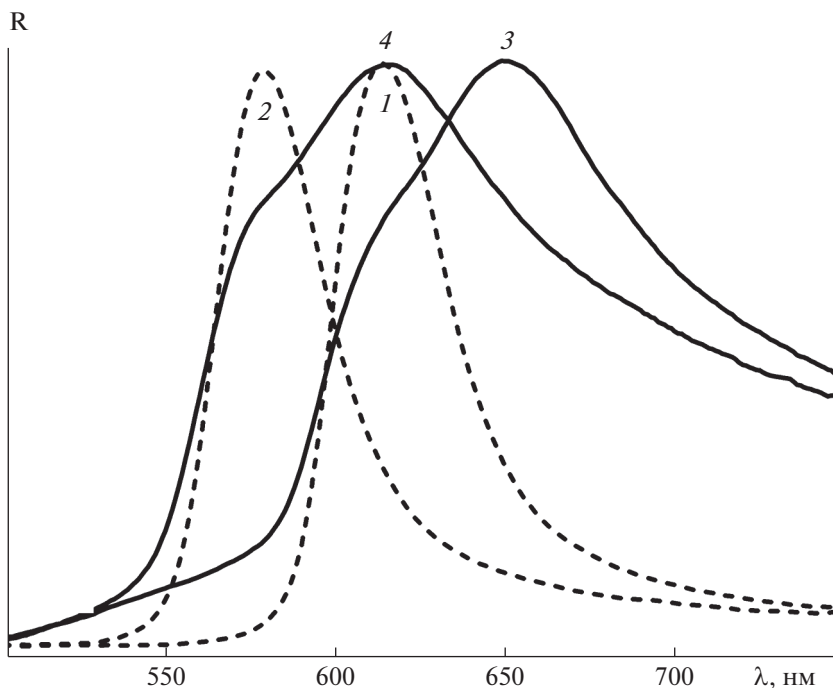


Рис. 4. Нормированные спектры отражения исходной матрицы опала (1, 2) и нанокompозита I/опал (3, 4) при углах падения света  $15^\circ$  (1, 3) и  $30^\circ$  (2, 4).

да, введенных в регулярные пористые матрицы, обнаруживают квантовый размерный эффект, а также влияние “вещества-гостя” на брэгговскую дифракцию света в фотонно-кристаллических структурах.

Авторы глубоко признательны Н.О. Алексеевой, В.Л. Вейсману, В.И. Гербредеру, А.С. Огурцову, А.Е. Лукину, М.И. Самойловичу за предоставление образцов для исследования, помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) в рамках научного проекта № 20-32-90003.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов В.Н. Жидкости в ультратонких каналах (Нитяные и кластерные кристаллы) // Успехи физических наук. 1978. Т. 124. № 1. С. 171–182.
2. Astratov V.N., Bogomolov V.N., Kaplyanskiy A.A., Prokofiev A.V., Samoilovich L.A., Samoilovich S.M., Vlasov Yu.A. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects // II Nuovo Cimento. 1995. V. 17D. № 11–12. P. 1349–1354.
3. Kumzerov Y., Vakhrushev S. Nanostructures within Porous Materials // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publishers, 2004. V. VII. P. 811–849.
4. Solovyev V.G., Ivanova M.S., Pan'kova S.V., Trifonov S.V., Veisman V.L. Preparation and physical properties of zeolite, zeolite-like single crystals and zeolite-based nanocomposite materials // Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications / Ed. T.W. Wong. New York: Nova Science Publishers, 2009. Chapter 5. P. 77–99.
5. Zhou W., Xie S., Sun L., Tang D., Li Y., Liu Z., Ci L., Zou X., Wang G., Tan P., Dong X., Xu B., Zhao B. Raman scattering and thermogravimetric analysis of iodine-doped multiwall carbon nanotubes // Applied Physics Letters. 2002. V. 80. Iss. 14. P. 2553–2555.

6. *Flachenecker G., Materny A.* The elementary steps of the photodissociation and recombination reactions of iodine molecules enclosed in cages and channels of zeolite crystals: A femtosecond time-resolved study of the geometry effect // *J. Chemical Physics*. 2004. *Vol.* 120. *Iss.* 12. P. 5674–5690.
7. *Ye J.T., Tang Z.K., Siu G.G.* Optical characterizations of iodine molecular wires formed inside the one-dimensional channels of an  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  single crystal // *Applied Physics Letters*. 2006. *Vol.* 88. P. 073114 (1–3).
8. *Jiang F.Y., Liu R.C.* Incorporation of iodine into the channels of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  crystals // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2007. *Vol.* 68. *Iss.* 8. P. 1552–1555.
9. *Zhai J.P., Lee H.F., Li I.L., Ruan S.C., Tang Z.K.* Synthesis and characterization of iodine molecular wires in channels of zeolite AEL single crystals // *Nanotechnology*. 2008. *Vol.* 19. P. 175604 (1–5).
10. *Трифонов С.В., Ванин А.И., Вейсман В.Л., Ганго С.Е., Кондратьева М.Н., Соловьев В.Г.* Экспериментальное исследование электрофизических свойств микрообразцов нанокomпозитов I/AFI // *Нанотехника*. 2011. № 2. С. 78–82.
11. *Ye J.T., Iwasa Y., Tang Z.K.* Thermal variations of iodine nanostructures inside the channels of  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  zeolite single crystals // *Physical Review B*. 2011. *Vol.* 83. *Iss.* 19. P. 193409 (1–4).
12. *Alexeeva N., Cema G., Podorozhkin D., Solovyyev V., Trifonov S., Veisman V.* Physical properties of self-assembled porous alumina structures filled with iodine // *J. Self-Assembly and Molecular Electronics*. 2015. *Vol.* 2. P. 27–40.
13. *Cvetkov A.V., Gango S.E., Ivanova M.S., Khanin S.D., Lukin A.E., Solovyyev V.G., Trifonov S.V., Veisman V.L.* Electrical and optical properties of iodide nanoparticles embedded into zeolite porous matrices // *J. Physics: Conference Series*. 2017. *Vol.* 929. P. 012042 (1–6).
14. *Qiu L., Zou H., Zhu N., Feng Y., Zhang Xiaoliang, Zhang Xinxin.* Iodine nanoparticle-enhancing electrical and thermal transport for carbon nanotube fibers // *Applied Thermal Engineering*. 2018. *Vol.* 141. P. 913–920.
15. *Chen S., Li X., Yao Z., Lv H., Dong E., Yang X., Liu R., Liu B.* High temperature driven transformation of iodine species in AFI and AEL channels: A comparative study // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. *Vol.* 290. P. 109682 (1–7).
16. *Khanin S., Solovyyev V., Trifonov S., Veisman V.* Phase and structure transitions in nanoparticles of semiconductors within porous dielectric matrices // *Smart Nanocomposites*. 2013. *Vol.* 4. *Is.* 1. P. 29–36.
17. *Яников М.В., Вейсман В.Л., Гонян А.А., Соловьев В.Г., Цема Г.С.* Получение и экспериментальное исследование оптических свойств наноструктурированного йода в пористой матрице опала // *Вестник Псковского государственного университета. Серия “Естественные и физико-математические науки”*. 2013. Вып. 3. С. 165–169.
18. *Hainfeld J.F., Ridwan S.M., Stanishevskiy Y., Smilowitz N.R., Davis J., Smilowitz H.M.* Small, long blood half-life iodine nanoparticle for vascular and tumor imaging // *Scientific Reports*. 2018. *Vol.* 8. P. 13803 (1–10).
19. *Голубева О.Ю., Бразовская Е.Ю., Аликина Ю.А., Дьяченко С.В., Жерновой А.И.* Синтез и исследование нанокomпозитов на основе цеолита *Beta* и магнетита для адресной доставки лекарственных препаратов // *Физика и химия стекла*. 2019. *Т.* 45. № 1. С. 74–84.
20. *Gurevič M.* Über eine rationelle Klassifikation der Lichtstreuenden Medien // *Physikalische Zeitschrift*. 1930. *Bd.* 31. S. 753–763.
21. *Kubelka P., Munk F.* Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche // *Zeitschrift für technische Physik*. 1931. *Bd.* 12. *Nr.* 11a. S. 593–601.
22. *Трифонов С.В., Иванова М.С., Марков В.Н., Панькова С.В., Вейсман В.Л., Соловьев В.Г.* Синтез и физические свойства монокристаллов цеолитоподобных алюмофосфатов типа AFI // *Физика и химия стекла*. 2007. *Т.* 33. № 3. С. 362–365.
23. *Белотицкий В.И., Кумзеров Ю.А., Калмыков А.Е., Кириленко Д.А., Peschel U., Романов С.Г., Сорокин Л.М., Сысоева А.А., Zhurotskyy O.* Оптические свойства наночастиц металлов в каналах хризотила // *Письма в ЖТФ*. 2016. *Т.* 42. № 12. С. 96–102.
24. *Балакирев В.Г., Богомолов В.Н., Журавлев В.В., Кумзеров Ю.А., Петрановский В.П., Романов С.Г., Самойлович Л.А.* Трехмерные сверхрешетки в матрицах опалов // *Кристаллография*. 1993. *Т.* 38. № 3. С. 111–120.