

В.М. Асаула, Т.А. Мирна, Г.Г. Яремчук

**ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК CdS
У ЙОННИХ РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВАХ НА ОСНОВІ АЛКАНОАТІВ КАДМІЮ**

Вивчено та оптимізовано умови синтезу наночастинок сульфід кадмію в йонних рідкокристалічних матрицях алканоатів кадмію в залежності від довжини ланцюга алканоат-аніону, часу проведення реакції та способу введення сульфід-йонів у "нанореактор". Методом електронної спектроскопії оцінено розмір одержаних наночастинок сульфід кадмію.

ВСТУП. В останні роки зусилля науковців спрямовані на отримання наноструктурованих неорганічних і органічних матеріалів та дослідження їх властивостей. Як з наукової, так із технологічної точки зору, напівпровідникові кластери, стабілізовані в матриці, — це найбільш цікаві сучасні нанокомпозитні матеріали. Електронні, оптичні та провідні властивості нанокристалів напівпровідникових сульфідів металів викликають особливий інтерес. Наночастинки такого роду можуть бути використані в нелінійній оптиці, люмінесценції, електроніці, каталізі, оптоелектроніці та в інших галузях [1—6].

Контрольований темплатний метод синтезу нанокристалів з вузьким розподілом розміру і однорідної форми є дуже важливим для отримання наноструктурованого напівпровідника [6]. Одним із перспективних темплатних методів є синтез із застосуванням рідкокристалічних матриць [3]. Використання рідкокристалічних матеріалів дозволяє одержувати наночастинки з бажаною геометричною формою, однорідні за розміром і стабільні в часі. В залежності від симетрії рідкокристалічної матриці можна отримувати гексагональні (нитчасті), ламелярні (плоскі) і кубічні (сферичні) наночастинки CdS [4]. Особливу увагу привертають йонні рідкі кристали як перспективні темплати для синтезу і стабілізації наночастинок.

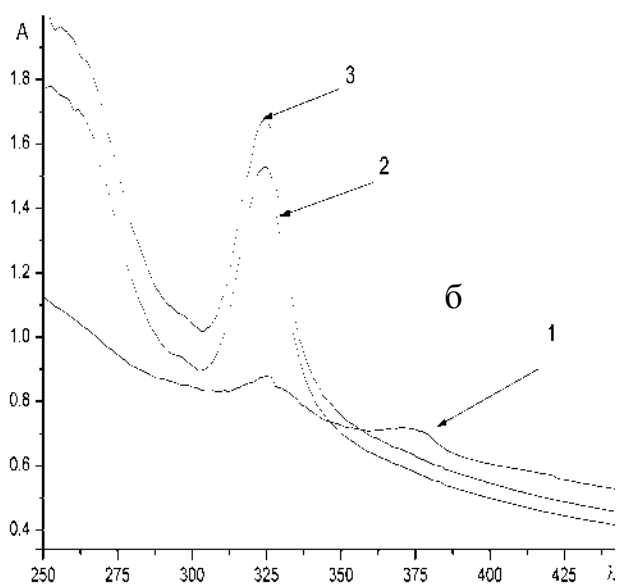
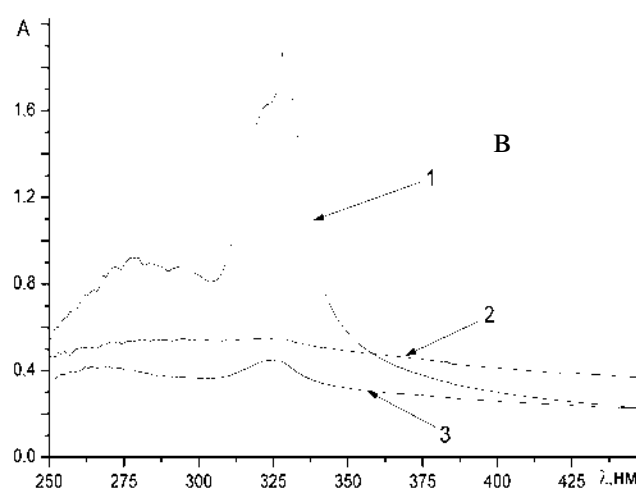
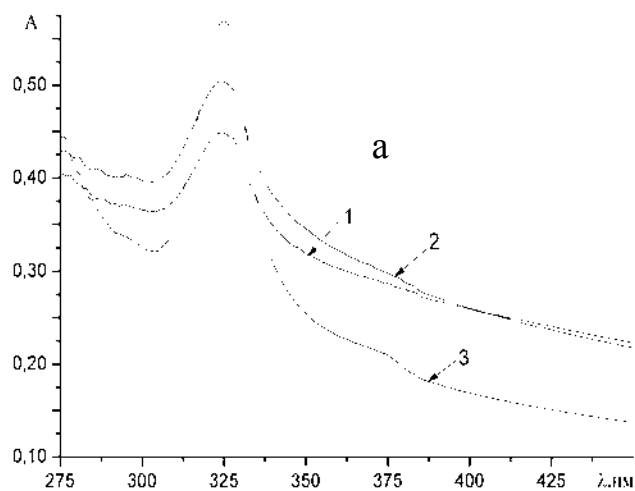
Рідкі кристали, або мезофази знаходять широке застосування як складові нових матеріалів для запису, збереження та відображення інформації. Йонні мезофази перспективні як середовища для запису динамічних голограм, модулювання та підсилення лазерного випромінювання. Цікавим може бути поєднання властивостей анізотропного йонного рідкокристалічного середовища та напівпровідникових наночастинок.

Метою даної роботи є оптимізація умов син-

тезу наночастинок сульфід кадмію в термотропних йонних рідкокристалічних матрицях на основі алканоатів у залежності від довжини ланцюга алканоат-аніону, часу проведення реакції та способу введення сульфід-йонів (тіосечовини), отримання ряду зразків сульфід кадмію в йонних рідкокристалічних фазах алканоатів кадмію в ряду $Cd(C_nH_{2n+1}COO)_2$, де $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17$.

У роботі [7] нами було встановлено, що використання в якості "нанореактора" алканоату кадмію з меншою довжиною аліфатичного ланцюга сприяє формуванню наночастинок сульфід кадмію з меншими розмірами, зростання часу проведення реакції (від 0.5 до 3 год) та концентрації сульфід-йонів у "нанореакторі" (аж до 6 % мол.) не впливає на розмір наночастинок сульфід кадмію, але приводить до збільшення їх концентрації в мезофазі.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ. Для оптимізації умов синтезу наночастинок сульфід кадмію було вибрано рідкокристалічні матриці каприлату і капронату кадмію. В попередній роботі суміш готували механічним перемішуванням вихідних речовин алканоату кадмію та тіосечовини, а потім проводили реакцію в розплаві (140 °C) протягом різних проміжків часу. В даній роботі з метою отримання рівномірного розподілу сульфід-йона в рідкокристалічній матриці вихідну кількість тіосечовини розчиняли в метиловому спирті чи бідистиляті і вводили різними способами в термотропну рідкокристалічну матрицю. Синтез проводили шляхом взаємодії розплавленої мезофази алканоату кадмію та тіосечовини при температурі існування мезофази (100—130 °C) в інертній атмосфері впродовж різного проміжку часу. Вміст тіосечовини складав 2 % мол. На основі розробленої методики отримано наночастинки в алканоатах із більшою



Зміна довжини хвилі поглинутого світла наночастинками CdS у рідкокристалічній матриці каприлату кадмію (вміст CdS — 2 % мол.) у залежності від часу експозиції (а), інертності середовища (б), способів введення тіосечовини в "нанореактор" (в). а: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 60 хв; б: 1 — без потоку аргону, 2 — в потоці аргону (10 хв), 3 — в потоці аргону (30 хв); в: 1 — змочування, 2 — прикапування, 3 — вприскування в розплав.

частинками сульфід кадмію в залежності від часу проведення реакції в мезофазі каприлату кадмію при 130 °С і від способу введення сульфід-йонів (тіосечовини) в мезофазу каприлату кадмію. Нижче наведені спектрально-оптичні характеристики наночастинок CdS (2 % мол.) в йонній термотропній рідкокристалічній матриці:

Матриця	λ , нм	Матриця	λ , нм
$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$	326	$\text{Cd}(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO})_2$	328
$\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	328	$\text{Cd}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2$	332
$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$	330	$\text{Cd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	334
$\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$	330		

довжиною ланцюга. При охолодженні реакційної суміші спостерігалось утворення скла в коротколанцюгових алканоатах. Нанокласти, до складу яких входять наночастинки сульфід кадмію, одержаних при різних умовах експерименту (варіювали розмір алканоат-аніону в "нанореакторі", час і середовище проведення реакції та спосіб введення сульфід-йонів (тіосечовини)), досліджували методом електронної спектроскопії.

Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35, обладнаним нагрівальною пічкою, використовуючи кварцеві кювети товщиною 30 мкм.

На рисунку подано оптичні спектри поглинання нанокластів алканоатів кадмію з нано-

Відомо, що в нанокристалах проявляється новий ефект — вплив розмірного квантування на міжзонне поглинання (конфайнмент-ефект) у випадку, коли радіус нанокристалів (r) менший боровського радіуса екситону (λ_B) [8]. В енергетичному спектрі напівпровідникових частинок збільшується щілина між заповненою і вільною зонами, наприклад, ширина забороненої зони в CdS при зміні розміру кластера від окремих молекул до макроскопічного кристалу змінюється від 4.5 до 2.5 еВ. У проміжній області знаходяться так звані наночастинки, які мають розмір від 10 до 1 нм [9].

Енергію конфайнментних екситонних станів можна виразити рівнянням $E_n = E_{ex} + h^2/2Mr^2$, де E_{ex} — енергія екситону в об'ємному макроскопічному кристалі; $M = m_e + m_h$ — трансляційна маса екситону. Залежність $E_n(r)$ підтверджено експериментально багато разів і на її основі можна оцінити радіуси нанокристалів із спектрів поглинання нанокompatитів [8].

Метод електронної спектроскопії дозволяє оцінити розміри наночастинок CdS, використовуючи положення максимуму екситонного поглинання [10]. Для такої оцінки ми використали залежності енергії першого максимуму екситонного поглинання від розміру наночастинок CdS, що приведені в роботі [11].

Оптичні спектри поглинання нанокompatитів рідкокристалічного скла на основі каприлату кадмію $Cd(C_7H_{15}COO)_2$ з наночастинками CdS у залежності від часу проведення реакції в "нанореакторі" зображено на рисунку, а. Спектри характеризуються смугою екситонного поглинання із максимумом близько 328 нм, що дає підставу оцінити розмір наночастинок (CdS ~ 1.9 нм). Аналіз оптичного спектра поглинання показує, що оптимальним є час приблизно 30 хв, при більшому часі взаємодії ($t \geq 60$ хв) у "нанореакторі" починають утворюватися більш крупні частинки, про що свідчить поява смуги поглинання із максимумом близько 370 нм (крива 3).

На рисунку, б зображено оптичні спектри поглинання нанокompatитів рідкокристалічного скла на основі каприлату кадмію $Cd(C_7H_{15}COO)_2$ з наночастинками CdS у залежності від середовища проведення реакції в "нанореакторі". Аналіз оптичного спектра поглинання показує, що в присутності аргону утворюються наночастинок одного розміру, про що свідчить гострий інтенсивний пік із максимумом поглинання близько 328 нм, що дає підставу оцінити розмір наночастинок CdS (~1.9 нм). Без перемішування аргоном у "нанореакторі" утворюються частинки різного розміру, про що свідчить наявність смуг поглинання із максимумами близько 328 і 370 нм (крива 1).

Оптичні спектри поглинання нанокompatитів рідкокристалічного скла на основі каприлату кадмію $Cd(C_7H_{15}COO)_2$ з наночастинками CdS у залежності від способу введення сульфід-йонів (тіосечовини) в "нанореактор" зображено на рисунку, в.

У ході дослідження було випробувано такі способи введення тіосечовини як прикапування, вприскування в розплав та змочування вихідного поро-

шку каприлату кадмію. Аналіз оптичних спектрів поглинання показує, що найкращий розподіл сульфід-йонів отримано при способі змочування вихідного порошка. Максимум смуги поглинання в 328 нм спостерігається для всіх застосованих способів. Положення максимуму екситонного поглинання відповідає наночастинкам з розміром приблизно 1.9 нм.

Спектрально-оптичні характеристики наночастинок CdS в йонній термотропній рідкокристалічній матриці були наведені нами вище. Аналіз положення максимуму екситонного поглинання дозволив оцінити розмір "наночастинок" (~1.9 нм). Проведення синтезу в "нанореакторах" алканоатів кадмію з різною довжиною аліфатичного ланцюга показало, що використання алканоатів кадмію з меншою довжиною ланцюга (капронат і каприлат) сприяє формуванню наночастинок сульфиду кадмію з більш рівномірним розподілом за розміром (~1.9 нм) та за об'ємом "нанореактора".

ВИСНОВКИ. Таким чином, у даній роботі оптимізовано умови отримання наночастинок сульфиду кадмію в термотропному йонному рідкокристалічному "нанореакторі" на основі алканоатів кадмію в залежності від довжини ланцюга алканоат-аніону, часу і середовища проведення реакції та способу введення сульфід-йонів (тіосечовини) в "нанореактор". Проведення синтезу в "нанореакторах" алканоатів кадмію з різною довжиною аліфатичного ланцюга показало, що використання алканоатів кадмію з меншою довжиною ланцюга (капронат і каприлат) сприяє формуванню наночастинок сульфиду кадмію з більш рівномірним розподілом за розміром (~1.8 нм) та за об'ємом "нанореактора". Встановлено, що збільшення часу проведення реакції (від 10 хв до 1 год) не впливає на розмір наночастинок сульфиду кадмію, але приводить до зростання їх концентрації в мезофазі; встановлено, що оптимальним часом реакції компонентів у "нанореакторі" є 30 хв при оптимальній концентрації сульфід-йонів приблизно 4 % мол. Виявлено, що розмір отримуваних наночастинок становить близько 1.9 нм.

РЕЗЮМЕ. Изучены и оптимизированы условия синтеза наночастиц сульфида кадмия в ионных жидкокристаллических матрицах алканоатов кадмия в зависимости от длины цепи алканоат-аниона, среды, времени протекания реакции и способа введения тиомочевини (сульфид-ионов) в "нанореактор". Методом электронной спектроскопии оценен размер полученных наночастиц сульфида кадмия.

SUMMARY. Conditions of synthesis of the CdS semiconductor nanoparticles in matrix of ionic liquid crystal depending on length of alkanolate-anion chain, kind of injection S^{2-} (tiourea) into "nanoreactor", reaction time and medium have been improved. Size of CdS nanoparticles have been estimated by electron spectroscopy.

1. *Trindade Tito, O'Brien Paul, Pickett Nigel L.* // Chem. Mater. -2001. -**13**, № 11. -P. 3843.
2. *Barglik-Chory Ch., Buchold D., Schmitt M. et al.* // Chem. Phys. Lett. -2003. -**379**. -P. 443.
3. *Torsten Hegmann, Hao Qi, Marx Vanessa M.* // J. Inorg. and Organometallic Polymers and Materials. -2007. -**17**, № 3. -P. 483.
4. *Braun Paul V., Stupp Samuel I.* // Materials Res. Bulletin. -1999. -**34**, № 3. -P. 463.
5. *Garcia M.M., Villavicencio H., Hernandez-Velez M. et al.* // Material Science and Engineering C. -2001. -**15**. -P. 101.
6. *Suwei Yao, Yuxin Han, Weixing Liu et al.* // Material Chem. and Phys. -2007. -**101**. -P. 247.
7. *Мирна Т.А., Асаула В.М., Яремчук Г.Г. та ін.* // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 5. -С. 3—6.
8. *Денисюк И.Ю., Мешков А.М.* // Опт. журн. -2001. -**68**, № 11. -С. 58—66.
9. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* // Журн. физ. химии. -1999. -**73**, № 2. -С. 264—276.
10. *Швалагин В.В., Раевская А.Е., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -**43**, № 3. -С. 170—175.
11. *Vossmeyer T., Kotsikas L., Popovic I.G. et al.* // J. Phys. Chem. -1994. -**98**. -P. 7665.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.12.2009

УДК 546.43*723 – 36 : 544.23.022.246

Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, Ю.П. Гомза

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФРАКТАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ М-ТИПА

Исследовано влияние pH осаждения на фрактальную структуру прекурсора $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOON}$ и ферритообразование. Определена оптимальная фрактальная структура для получения нанодисперсного гексаферрита бария.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время возрос интерес к нанодисперсному гексаферриту бария (ГФБ) со структурой магнетоплюмбита (М-типа) в связи с возможностью его использования для получения на его основе материалов для постоянных магнитов нового поколения [1], систем высокоплотной записи и хранения информации [2], различных современных СВЧ-устройств [3] и для материалов, используемых в медицине (в частности для гипертермии). Такие материалы могут быть получены только в мягких условиях (методом осаждения, золь-гель синтезом).

Многие прекурсоры нанодисперсных материалов являются объектами с фрактальной структурой. Известно [4, 5], что процессы фрактальной агрегации определяют микроструктуру и свойства конечного продукта и напрямую зависят от условий получения прекурсора [6, 7]. Поэтому, что-

бы управлять процессом синтеза, важно исследовать влияние условий получения прекурсоров на их фрактальную структуру и свойства ГФБ.

В частности, карбонатно-гидроксидный прекурсор ГФБ, полученный методом осаждения из растворов, может представлять значительный интерес вследствие простоты метода получения, доступности и дешевизны исходных реагентов, а также возможности управления структурой и свойствами осадков. Исследованию фрактальной агрегации различных материалов посвящено большое количество работ [5, 8—10], однако сведения о фрактальной структуре ГФБ ограничены.

Поэтому целью данной работы является исследование влияния условий получения системы $\text{BaCO}_3\text{—}11.6\text{FeOON}$ (различные pH осаждения и термообработки осадков) на фрактальную структуру прекурсора и фазовые превращения при син-

© Е.Д. Соловьева, Е.В. Пашкова, Ю.П. Гомза, 2010