

В. В. Осипова, Л. О. Заскокина, Ю. Г. Галяметдинов

СИНТЕЗ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ CdS

Ключевые слова: наночастицы CdS, нанокомпозит, уравнение Шеррера.

Методом рентгеновской дифракции в малых углах определены размер и формы квантовых точек CdS. Установлена зависимость размера наночастиц и метода синтеза.

Keywords: CdS nanoparticles, Nanocomposite, Scherrer equation.

Size and shape of quantum dots CdS was studied by SAXS. The size of nanoparticles existence has been shown to dependence with method of synthesis.

Введение

Повышенный интерес к квантовым точкам (QD) обусловлен их практическим применением в различных областях современной науки и технологии: дисплеях, сенсорах, нанолазерах, объектах нелинейной оптики [1-3]. Проблемными химии наноматериалов являются неустойчивость в свободном состоянии полупроводниковых наночастиц CdS и получение однородных наночастиц, которые (например, вне полимерной матрицы) быстро коалесцируют в агломераты. Одним из актуальных подходов в решении этих задач является использование различных темплатов, в которых излучающие ионы металла изолированы друг от друга в пределах молекулярных доменов [4]. Варьируя метод, концентрацию реагентов, температуру и время проведения синтеза можно изменять межмолекулярные, междоменные расстояния и в целом размер и форму наночастиц – квантовых точек [5], что расширяет области их технологического применения. Целью настоящей работы являлась отработка метода рентгеновской дифракции в малых углах для оценки размеров и формы наночастиц, установление взаимосвязи между методикой синтеза, их морфологией и параметрами квантовых точек CdS.

Экспериментальная часть

Синтез бинарных $C_{12}EO_{10}/Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и тройных $C_{12}EO_{10}/Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O/C_{10}H_{21}OH$ жидкокристаллических систем проводился смешением расчетных количеств компонентов в определенной последовательности при различном мольном соотношении и нескольких циклах нагрева и охлаждения. Идентификация жидкокристаллических свойств проводилась по данным поляризационной оптической микроскопии – по наблюдаемым текстурным установкам устанавливали тип мезофазы и температуры фазовых переходов. Воспроизводимость данных после проведения нескольких циклов нагрева и охлаждения свидетельствовала о стабильности систем. Контроль завершенности процесса проводили, фиксируя постоянство температуры перехода мезофаза – изотропная жидкость во всем объеме образца.

Для идентификации структуры лиотропных мезофаз применялся метод рентгеновской дифракции в малых углах, как основной метод, позволяющий определить пространственную упаковку молекул и подтвердить тип мезофазы [6].

Результаты и обсуждение

Минимальное значение нижнего предела существования кристаллической фазы, доступное при наличии имеющихся технических средств, составило $+2^\circ C$. Верхний профиль соответствует температуре фазового перехода мезофаза – изотропная жидкость.

На рисунках 1 и 2 представлены фазовые диаграммы систем $C_{12}EO_{10}/Na_2S/C_{10}H_{21}OH$ и $C_{12}EO_{10}/Cd(II)/C_{10}H_{21}OH$, соответственно. Анализ изобарных фазовых диаграмм показал уменьшение концентрационной области существования лиомезофазы и температур фазового перехода мезофаза – изотропная жидкость при использовании в качестве астворителя деканола. Обе системы имеют близкие концентрационные области существования ламеллярной мезофазы.

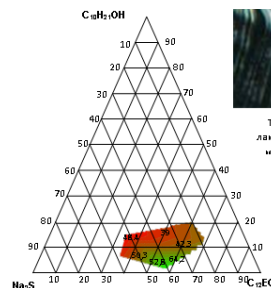


Рис. 1 – Фазовая диаграмма тройной системы $C_{12}EO_{10}/Na_2S/C_{10}H_{21}OH$

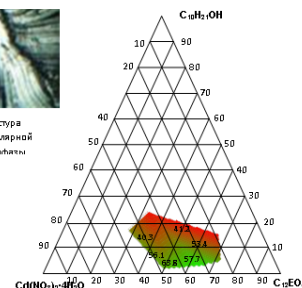


Рис. 2 – Фазовая диаграмма тройной системы $C_{12}EO_{10}/Cd(II)/C_{10}H_{21}OH$

На основании полученных диаграмм состояния проводился синтез наночастиц CdS. Изобарные диаграммы фазового поведения рис. 1 и 2 применяются при темплатном синтезе путем смешения двух фаз.

На рис. 3 представлена дифрактограмма системы $C_{12}EO_{10}/Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O/H_2O$ (50/10/40 %) при $25^\circ C$, на которой наблюдаются выраженные три Брэгговских пика при $2\theta = 1.6^\circ, 2.8^\circ, 3.2^\circ$, соответствующие (100), (110), (200) плоскостям пространственных групп, находящихся в соотношении: $1:\sqrt{3}:2$, что характерно для 2D-гексагональной симметрии.

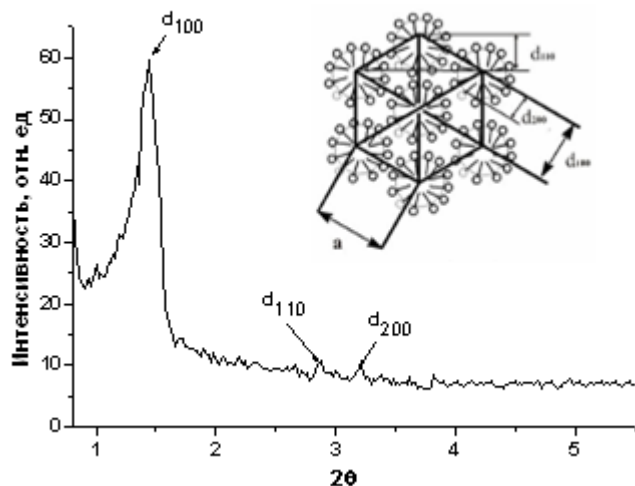


Рис. 3 – Дифрактограмма системы $C_{12}EO_{10}/Cd(II)/H_2O$

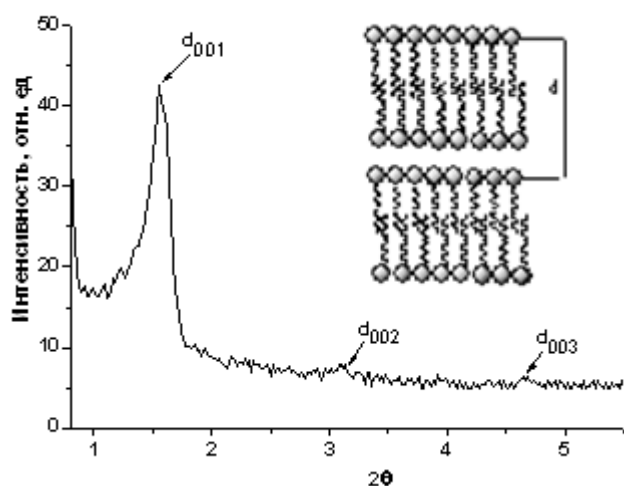


Рис. 4 – Дифрактограмма системы $C_{12}EO_4/Cd(II)/H_2O$

На рисунке 4 представлена дифрактограмма системы $C_{12}EO_4/Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O/H_2O$ (60/20/20 %) при 25°C, на которой наблюдаются выраженные три Брэгговских пика, находящихся в соотношении: 1:2:3, что характерно для 1D- ламеллярной мезофазы (L).

Средний размер частиц CdS определялся расчетным методом с применением уравнения Шеррера из данных рентгеноструктурного анализа (в предположении сферичности частиц):

$$L = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad D = 4/3L, \quad (1),$$

где L – размер области когерентного рассеяния, D – диаметр кристалла, λ – длина волны используемого излучения, θ – угол дифракции, β – ширина дифракционного пика на половине высоты максимума. Рассчитанные параметры наночастиц CdS представлены в таблице 1.

Темплатный синтез путем смешения двух лиомезофаз применен впервые нами. Опишем более подробно механизм образования фазы халькогенида кадмия при смешении двух лиомезофаз, использование

которого возможно только при тщательном изучении фазового поведения рис. 1 и 2. На первом этапе смешение двух высоковязких лиомезофаз происходит чисто механически, при этом полярные части одной мезофазы, содержащей кадмий, начинают объединяться с полярными частями другой мезофазы, содержащей халькогенид. Соотношение Cd/S в каждом отдельном образце подчиняется случайному закону распределения, что приводит к неоднородности получаемых наночастиц как по размеру, так и по структуре. Поэтому важно, чтобы образование фазы халькогенида кадмия происходило как можно медленнее, в этом случае удаётся достичь наиболее равномерного распределения реагентов по объему реакционной смеси. Следует так же заметить, что образование лиомезофазы, само по себе, требует как особых технических условий, так и некоторого времени, в течение которого молекулы ПАВ успевают скоординироваться в упорядоченную структуру. Далее реакционную смесь подвергали воздействию ультразвука, для полной гомогенизации и смешения и выдерживают в течение нескольких суток при комнатной температуре. Следует отметить, что обе лиотропные мезофазы с прекурсорами должны иметь одинаковую надмолекулярную организацию: ламеллярная мезофаза должна смешиваться с ламеллярной, гексагональная – с гексагональной.

Таблица 1 – Размеры наночастиц CdS в мезофазах по данным рентгенофазового исследования и УФ – спектроскопии

№	Образцы	Рентгено-фазовое исследование		УФ-поглощение	
		L	D _(нм)	эВ	D _(нм)
1	$C_{12}EO_4/C_{10}H_{21}OH/Cd(NO_3)_2 \cdot Na_2S^*$ (60/3/37 %)	0.9 3	1.2 0	5.0 7	1.8 1
2	$C_{12}EO_4/C_{10}H_{21}OH/Cd(NO_3)_2 \cdot Na_2S^*$ (50/5/45 %)	0.8 8	1.1 0	4.8 2	1.8 9
3	$C_{12}EO_4/C_{10}H_{21}OH/Cd(NO_3)_2 \cdot Na_2S^*$ (50/15/35 %)	2.1 2	2.9 0	4.8 3	1.9 7
4	$C_{12}EO_4/C_{10}H_{21}OH/Cd(NO_3)_2 \cdot Na_2S^*$ (60/10/30 %)	2.9 4	3.9 0	4.4 7	2.0 4

* Два раствора: один содержал $Cd(NO_3)_2$, второй – Na_2S .

Заключение

Таким образом, на основании данных рентгеновской дифракции и УФ – спектроскопии рассчитаны размеры наночастиц CdS. Показана возможность управления размером и структурой наночастиц путем варьирования метода синтеза наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-31405 мол_а.

Литература

1. L. Chen, J. Zhu, Q. Li, S. Chen, Y. Wang. *European Polymer Journal*, 43, 4593–4601 (2007).
2. A. F. G. Monte, N. O. Dantas, P. C. Morais, D. Rabelo. *Brazilian Journal of Physics*, **36**, 2A, 427 – 429 (2006).
3. J. Zhang, D. Xiao, L. Zhi- liang, X. Gang, X. Sheng-ming. *Trans. Nonferrous met. Soc. China*, 17, 1367 – 1372 (2007) .
4. I. Nassar, V.V. Osipova , G. Safiullin , V. Lobkov, Yu. Galyametdinov. *International Journal of Green Nanotechnology*, 3, 22-36 (2011).
5. И. М.Нассар, И. Г. Галявиев, Г. М. Сафиуллин, В. Г. Никифоров, В. В. Осипова, В. С. Лобков, Ю. Г. Галяметдинов,. *Вестник Казанского технологического университета*, 7,482- 484 (2010).
6. В.В. Осипова, И.М. Нассар, В.А. Шустов, Ю.Г. Галяметдинов. *Вестник Казанского технологического университета*, 4, 285-286 (2011).

© **В. В. Осипова** – к.х.н., доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; **Л. О. Заскокина** – магистр той же кафедры; **Ю. Г. Галяметдинов** – д. х. н., проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, office@kstu.ru.