

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

(ФГБОУ ВПО «КубГУ»)

Физико-технический факультет

Кафедра оптоэлектроники

КУРСОВАЯ РАБОТА

**ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И ПРОВОЛОК В
ИОНОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРАХ**

Работу выполнил _____ Зубарев Алексей Евгеньевич

Курс 2

Направление 210700.62 Инфокоммуникационные технологии и системы связи

Научный руководитель

д-р физ.-мат. наук, доцент _____ А. П. Бойченко

Нормоконтролер инженер _____ И. А. Прохорова

Краснодар 2015

РЕФЕРАТ

Курсовая работа: 28 с., 9 рис., 6 источников.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК,
ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ, ИОНООБМЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, МФ-4СК

Объектом исследования данной курсовой работы является темплатный синтез структур наноразмерного масштаба (квантовых точек) в объеме полимерной матрицы.

Целью работы является проведение библиографического анализа литературы по темплатному синтезу квантовых точек в ионопроводящих полимерах, а также отработка наиболее простой технологии синтеза нанокластеров серебра в полимерной матрице на примере гомогенной ионообменной мембраны МФ-4СК.

В результате выполнения курсовой работы были получены обширные сведения о свойствах квантовых точек, а также о технологиях их синтеза, в частности о темплатном синтезе наноразмерных структур в полимерных матрицах различной природы, проведен эксперимент, посвященный исследованию кластеризации атомов серебра в гомогенной ионообменной мембране МФ-4СК.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.	4
1 Библиографический анализ работ по темплатному синтезу квантовых точек и проволок в ионопроводящих полимерах.	6
1.1 Физические свойства квантовых точек	6
1.2 Технологии получения квантовых точек	14
1.3 Темплатный синтез наночастиц	17
2 Экспериментальные исследования отработки технологии темплатного синтеза нанокластеров серебра в объёме гомогенной ионообменной мембраны МФ-4СК	23
Заключение	27
Список использованных источников	28

ВВЕДЕНИЕ

Получение материалов с заданными свойствами является в настоящее время одним из самых перспективных и востребованных направлений физики конденсированного состояния, нанотехнологий и смежных с ними областей. Огромный практический интерес представляет получение наноструктур как на границе раздела двух и более фаз (фотолитография, различные виды эпитаксии, электротопографический эффект и т.д.), так и внутри самой фазы (матрицы). Последний способ получил название – темплатный синтез. В настоящее время он является наименее исследованным, однако представляет большой практический интерес. Его суть сводится к возможности формирования наноразмерных структур в объёме полимерной матрицы путём контакта реагентов, расположенных по обе стороны полимера, или последовательным погружением последнего в такие реагенты.

Вышеупомянутые наноразмерные структуры – это, так называемые, квантовые точки: фрагменты проводника или полупроводника, имеющие размеры в диапазоне 2-10 нм. Повышенный интерес к ним, из-за их уникальных оптических свойств, обусловлен практическим применением квантовых точек в различных областях современной науки и техники: дисплеях, сенсорах, нанолазерах, объектах нелинейной оптики, электрооптических устройствах, светофильтрах, вычислительной технике. Однако технологии формирования КТ в объёме различных полимерных материалов остаются трудоемкими и экономически затратными, что оставляет поиск решения названной проблемы актуальной. Поэтому в настоящей работе ставилась цель: отработать наиболее простую технологию синтеза на примере нанокластеров серебра в полимерной матрице гомогенной мембраны МФ-4СК.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- провести анализ литературы, как по существующим видам гомогенных ионообменных материалов, так и по темплатному синтезу в них различных квантово-размерных структур – квантовых точек;

- выбрать наиболее подходящие материалы из перечня полимерных ионообменных мембран гомо- и гетероструктур;

- отработать наименее трудозатратную технологию синтеза квантовых точек из нанокластеров серебра в объеме гомогенной ионообменной мембраны МФ-4СК.

В настоящей работе описаны основные физические свойства и характеристики квантовых точек, технологии их получения, в частности подробно представлен метод темплатного синтеза, а также описаны процесс и результаты экспериментального исследования отработки технологии темплатного синтеза нанокластеров серебра в объеме гомогенной ионообменной мембраны МФ-4СК.

1 Библиографический анализ работ по темплатному синтезу квантовых точек и проволок в ионопроводящих полимерах

1.1 Физические свойства квантовых точек и технологии их получения

Коллоидные квантовые точки - это проводниковые или полупроводниковые нанокристаллы размером в диапазоне 2-10 нанометров, состоящие из $10^3 - 10^5$ атомов и покрытые монослоем стабилизатора («шубой») из органических молекул, рис.1) [1]. Квантовые точки по своим размерам больше традиционных для химии молекулярных кластеров (~ 1 нм при содержании не больше 100 атомов). Коллоидные квантовые точки объединяют физические и химические свойства молекул с оптоэлектронными свойствами проводников и полупроводников.

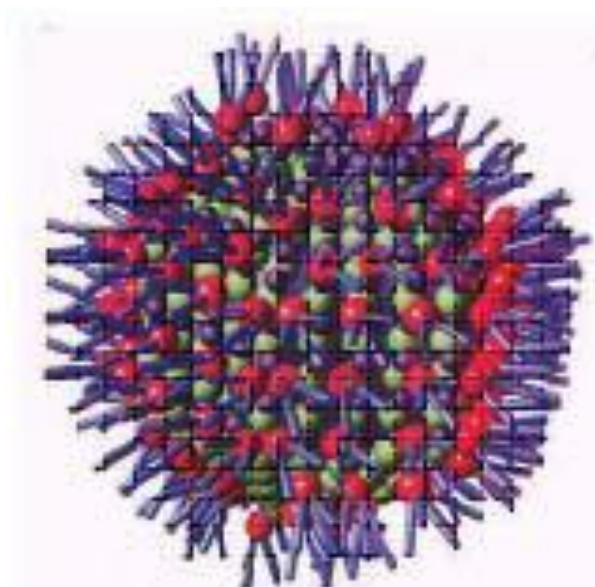


Рисунок 1 – Квантовая точка, покрытая «шубой» стабилизатора

Квантово-размерные эффекты играют ключевую роль в оптоэлектронных свойствах квантовых точек. Энергетический спектр квантовой точки принципиально отличается от объемного полупроводника. Данные наночастицы настолько малы, что их электронные, оптические и физические свойства существенно отличаются от таковых у веществ в макрообъеме. Электрон в нанокристалле ведет себя как в трехмерной потенциальной «яме». Имеется несколько стационарных уровней энергии для электрона с характерным расстоянием между ними $(\hbar/2\pi) / (2md^2)$, где d – размер нанокристалла (квантовой точки). Следовательно, энергетический спектр квантовой точки зависит от ее размера. Аналогично переходу между уровнями энергии в атоме, при переходе электронов между энергетическими уровнями в квантовой точке может излучаться или поглощаться фотон. Частотами переходов, т.е. длиной волны поглощения или люминесценции, легко управлять, меняя размеры квантовой точки (рис.2). Поэтому их иногда называют «искусственными атомами».

Синтез квантовых точек представляет широкие возможности как в получении квантовых точек на основе различных материалов, так и квантовых точек с различной геометрией (формой). Очень важной является возможность синтеза квантовых точек, составленных из различных материалов. Коллоидные квантовые точки могут характеризоваться составом, размером, формой.

Состав квантовых точек (материал нанокластера)

В первую очередь квантовые точки представляют практический интерес как люминесцентные материалы. Основными требованиями, предъявляемыми к материалам, на основе которых синтезируются квантовые точки, являются следующие. В первую очередь это прямозонный характер зонного спектра, который обеспечивает эффективную люминесценцию, во-вторых, малая эффективная масса носителей заряда – проявление квантово-размерных эффектов в до-

статочно широком диапазоне размеров. Таким образом, можно выделить следующие классы полупроводниковых материалов:



Рисунок 2 – Люминесценция образцов квантовых точек $CdSe$ размером в диапазоне 2.0-5.5 нм, приготовленных в виде зольей. Вверху – без подсветки, внизу – подсветка ультрафиолетовым излучением

- **Широкозонные** полупроводники (оксиды ZnO , TiO_2) – ультрафиолетовый диапазон;

- **Среднезонные** полупроводники (A_2B_6 , например халькогениды кадмия, A_3B_5) – видимый диапазон;

- **Узкозонные** полупроводники (A_2B_4 , например, халькогениды свинца) – ближний ИК-диапазон.

С практической точки зрения наиболее важными оптическими диапазонами являются видимый (400-750 нм), ближний ИК (800-900 нм) - окно прозрачности крови и 1300-1550 нм - телекоммуникационный диапазон.

Форма квантовых точек

Кроме состава и размера серьезное влияние на свойства квантовых точек оказывает их форма. Выделяют следующие формы нанокластеров:

- **Сферические** (quantum dots) – это большая часть квантовых точек. На настоящий момент имеют наибольшее практическое применение. Являются самыми простыми в изготовлении;

- **Эллипсоидальные** (nanorods) – нанокристаллы, вытянутые вдоль одного направления. Коэффициент эллиптичности 2-10. С практической точки зрения данный класс квантовых точек находит применение как источник поляризованного излучения. При больших коэффициентах эллиптичности (>50) данный тип нанокристаллов часто называют нитями (nanowires);

- **Нанокристаллы** со сложной геометрией (например, tetrapods). Может быть синтезировано достаточное разнообразие форм - кубические, звездочки и др. С практической точки зрения tetrapods могут найти применение как молекулярные переключатели. На настоящий момент представляют в большой степени академический интерес.

Компоненты квантовых точек

Методы коллоидной химии позволяют синтезировать многокомпонентные квантовые точки из проводников и полупроводников с различными характеристиками, в первую очередь с различной шириной запрещенной зоны. Данная классификация во многом аналогична традиционно используемой для полупроводников. По части компонентов квантовых точек выделяются следующие:

а) Легированные квантовые точки

Как правило, количество введённой примеси мало (1-10 атомов на квантовую точку при среднем количестве атомов в квантовой точке 300-1000). Электрон-

ная структура квантовой точки при этом не изменяется, взаимодействие между атомом примеси и возбужденным состоянием квантовой точки носит дипольный характер и сводится к передаче возбуждения. Основные легирующие примеси - марганец, медь.

б) Квантовые точки на основе твердых растворов

Для квантовых точек возможно образование твердых растворов полупроводников, если наблюдается взаимная растворимость материалов в объемном состоянии. Как и в случае объемных полупроводников, образование твердых растворов приводит к модификации энергетического спектра: эффективные характеристики являются суперпозицией значений для индивидуальных полупроводников. Данный подход позволяет изменять эффективную ширину запрещенной зоны при фиксированном размере, что дает еще один способ управления характеристиками квантовых точек.

в) Квантовые точки на основе гетеропереходов

Данный подход реализуется в квантовых точках типа ядро-оболочка (ядро из одного полупроводника, оболочка из другого). В общем случае предполагает образование контакта двух частей из разных полупроводников. По аналогии с классической теорией гетеропереходов можно выделить 2 типа квантовых точек ядро-оболочка:

-**Тип 1:** широкозонный полупроводник является оболочкой, узкозонный – ядром. Более широкозонный полупроводник выполняет роль пассиватора поверхностных состояний и локализует электрон-дырочную пару внутри ядра. Данный подход используется для увеличения эффективности люминесценции.

-**Тип 2:** ширины запрещенных зон полупроводников сопоставимы, однако края зон сдвинуты друг относительно друга. Фотовозбужденным носителям заряда энергетически выгодно находиться в разных частях такого нанокристалла. Так, например, электрону выгодно находиться в оболочке, дырке - в ядре (либо наоборот). Квантовые точки ядро-оболочка типа 2 демонстрируют пространственное разделение носителей заряда и могут быть интересны для создания

систем с большим временем жизни фотовозбужденной электрон-дырочной пары (вследствие уменьшения перекрытия волновых функций электрона и дырки). Другим эффектом является уменьшение эффективной ширины запрещенной зоны (ширина запрещенной зоны определяется разностью энергий края зоны проводимости материала оболочки и края валентной зоны материала ядра) и смещение максимума люминесценции в красную область.

Квантово-размерные свойства

Существует два подхода к описанию энергетического спектра нанокристаллов: «снизу» и «сверху». В соответствии с первым, наночастицу можно представить как многоатомную молекулу, у которой имеется набор электронных орбиталей (уровней): связывающие, расположенные ниже по энергии, и разрыхляющие. В основном состоянии связывающие орбитали заполнены, а разрыхляющие свободны, но при возбуждении атомов электроны могут переходить на лежащие выше по энергии орбитали - разрыхляющие. Электронная структура квантовых точек является «атомо-подобной», т.е. в спектре возникают дискретные уровни для электронов.

Основным следствием второго подхода к описанию наночастиц является эффект квантового ограничения. Квантовое ограничение - это широко известный термин для малоразмерных структур. В объемных кристаллах свойства материала не зависят от размера, а только от химического состава. При уменьшении размеров полупроводника до наномасштабов движение электронов лимитируется физическими размерами области, в которой они могут находиться. Влияние электростатических сил становится более выраженным, и электроны ограничиваются потенциальным барьером, т.е. оказываются в потенциальной яме. Квантово-размерные структуры можно классифицировать по числу измерений, в которых движение носителей заряда ограничено: 2D-структуры (кван-

товые ямы), 1D-структуры (квантовые проволоки) и 0D-структуры (квантовые точки) (рисунок 3).

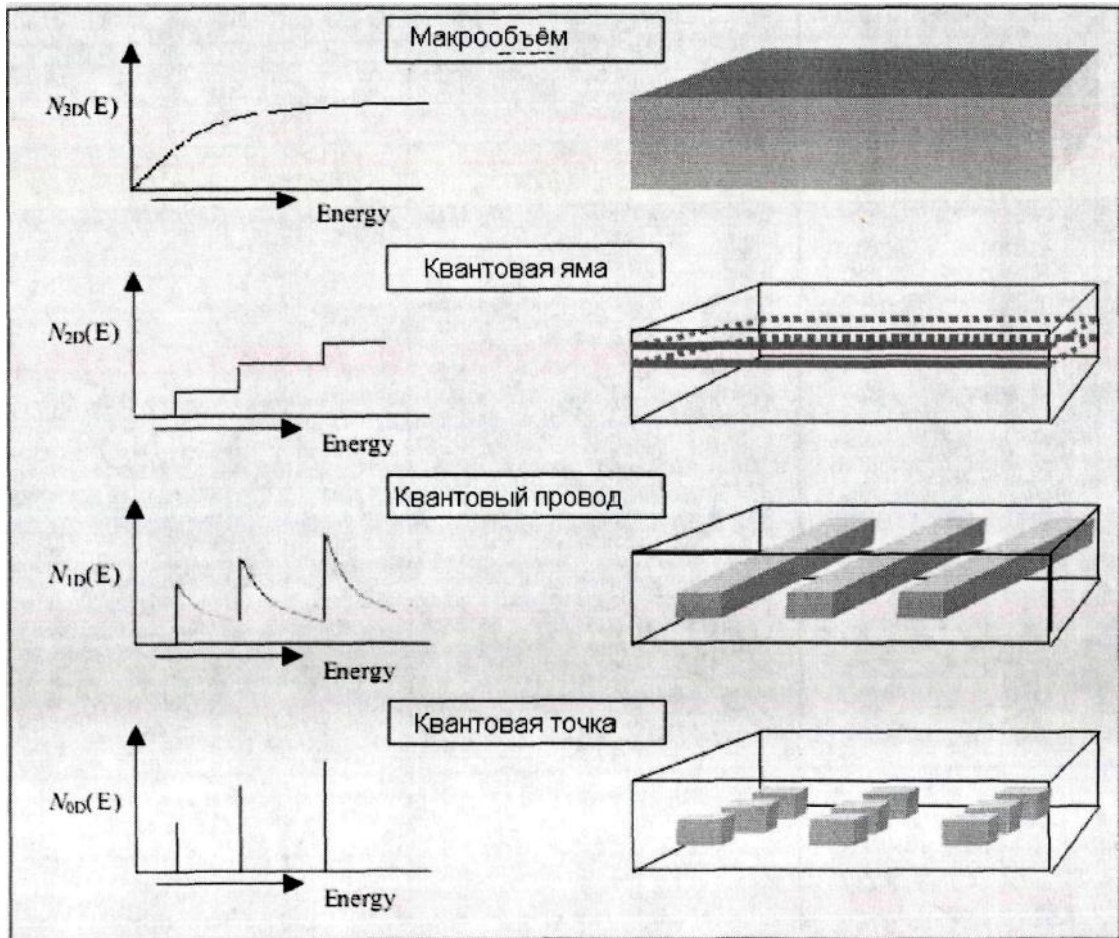


Рисунок 3 – Различные типы квантово-размерных структур и соответствующий спектр плотности состояний

Электронно-оптические свойства квантово-размерных структур зависят от размера кристалла в направлении, по которому ограничено движение носителей заряда (квантово - размерный эффект) [2]. В случае квантовых точек в зависимости от отношения радиуса кристаллов к Боровскому радиусу экситона можно выделить различные режимы локализации носителей заряда. При полной локализации электрона и дырки (радиус нанокристалла меньше Боровского

радиуса объемного экситона) энергетический спектр квантовой точки представляет собой набор переходов между электронными и дырочными уровнями.

Люминесцентные свойства

В оптических свойствах квантово-размерный эффект проявляется как в спектрах поглощения, так и в спектрах люминесценции (свечении вещества, происходящем после поглощения им энергии возбуждения), приводя к изменению длины волны люминесценции, которая соответствует энергии рекомбинации электрон-дырочной пары. Однако спектр люминесценции всегда сдвинут относительно спектра поглощения в сторону длинных волн. Этот сдвиг называют стоксовым. Данное правило может быть объяснено двумя факторами:

- в нанокристаллах с гексагональной структурой в оптических переходах при возбуждении и излучении участвуют разные дырочные подзоны;

- потеря некоторой части поглощённой энергии на тепловое движение молекулы.

Независимо от способа возбуждения и длины волны возбуждающего света спектр люминесценции остается неизменным. Объясняется это тем, что излучательные переходы возможны лишь с низшего возбуждённого уровня на высший основной уровень. Существует ряд различных механизмов рекомбинации носителей заряда. При этом времена жизни фотовозбужденной пары носителей заряда до рекомбинации по различным механизмам отличаются и по-разному зависят от структуры и размеров квантовых точек [3].

1.2 Технологии получения квантовых точек

В настоящее время имеется достаточно большое число способов синтеза нанокристаллов. Это могут быть методы, основанные как на «дроблении» вещества (сверху вниз), так и на «выращивании» нанокристаллов (снизу вверх). Ниже рассмотрены способы получения коллоидных квантовых точек. Для синтеза коллоидных квантовых точек используются химические методы, основанные на росте нанокристаллов. Вообще говоря, синтез качественных нанокристаллов с узким распределением по размерам представляет собой довольно сложную задачу. Квантовые точки наилучшего качества получены методом роста в неполярных средах – методом, предложенным С.В. Murray в 1992г. и положившем начало бурному росту интереса к квантовым точкам.

Синтез квантовых точек в неполярных средах

Метод роста коллоидных квантовых точек в неполярных средах обладает рядом несомненных преимуществ:

1. возможность контроля процесса роста квантовых точек
2. хорошая пассивация поверхностных состояний квантовых точек
3. узкое распределение по размерам (на уровне 5-8 %)
4. возможность последующего выделения и очистки квантовых точек

(отсутствие матрицы).

Разработанные на данный момент разновидности данного метода включают синтез в координирующем растворителе и синтез с координирующим прекурсором:

- Синтез в высококипящем стабилизирующем растворителе (например, триоктилфосфин оксид). Прекурсоры - диметилкадмий и триоктилфосфин халькогенид;

- Синтез в высококипящем инертном растворителе (некоординирующий растворитель, например, дифениловый эфир) с использованием стабилизирующих прекурсоров, например, олеата кадмия. В данном виде синтеза можно выделить 3 основные стадии:

- 1) Нуклеация;
- 2) Рост зародышей;
- 3) Стадия созревания Освальда;
- 4) Стабилизация частиц.

Синтез квантовых точек в микроэмульсиях

Данный метод синтеза наночастиц является многообещающим, так как позволяет использовать микроэмульсии в качестве идеальных нанореакторов для синтеза квантовых точек. Микроэмульсии - это многокомпонентные двухфазные системы, содержащие несмешивающиеся компоненты, такие как масло и вода, а также некоторое количество поверхностно-активных веществ. Образование капель микроэмульсии происходит самопроизвольно. Существуют прямые микроэмульсии (типа Масло/Вода), в которых капли органической фазы распределены в водной среде, и обратные микроэмульсии (типа Вода/Масло) - капли водной фазы расположены в органической жидкости.

Для синтеза наночастиц, как правило, используются обратные микроэмульсии. Для проведения синтеза необходимо получить две микроэмульсии. В каплях первой микроэмульсии содержится водный раствор, например, соли металла, в каплях второй микроэмульсии - раствор восстановителя. Затем эти две микроэмульсии смешиваются друг с другом. При синтезе наночастиц капли микроэмульсии служат «нанореактором», в котором протекает синтез необходимого вещества. Капли микроэмульсии участвуют в броуновском движении, сталкиваются, обмениваются содержимым. В результате в каплях микроэмуль-

сии протекает химическая реакция, приводящая к образованию необходимых наночастиц. Этот процесс схематически проиллюстрирован на рис. 4.

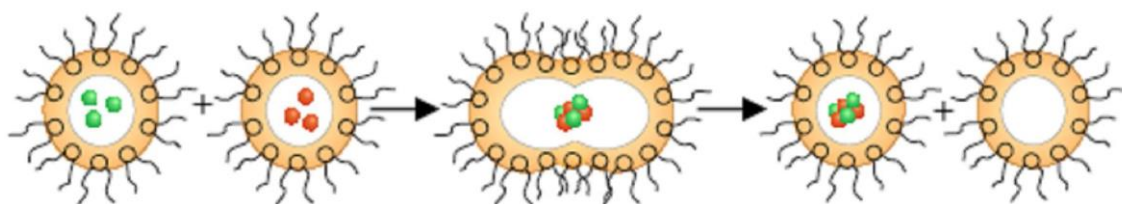


Рисунок 4 – Схема процесса образования квантовых точек в микроэмульсии

Форма синтезируемых наночастиц часто соответствует форме нанореактора. В качестве примера можно привести наночастицы CdS, синтезированные в сферических и несферических мицеллах (рис. 5). Как видно из микрофотографий, в сферических мицеллах синтезируются округлые наночастицы. Наночастицы, синтезированные в несферических мицеллах, имеют удлиненную форму [4].

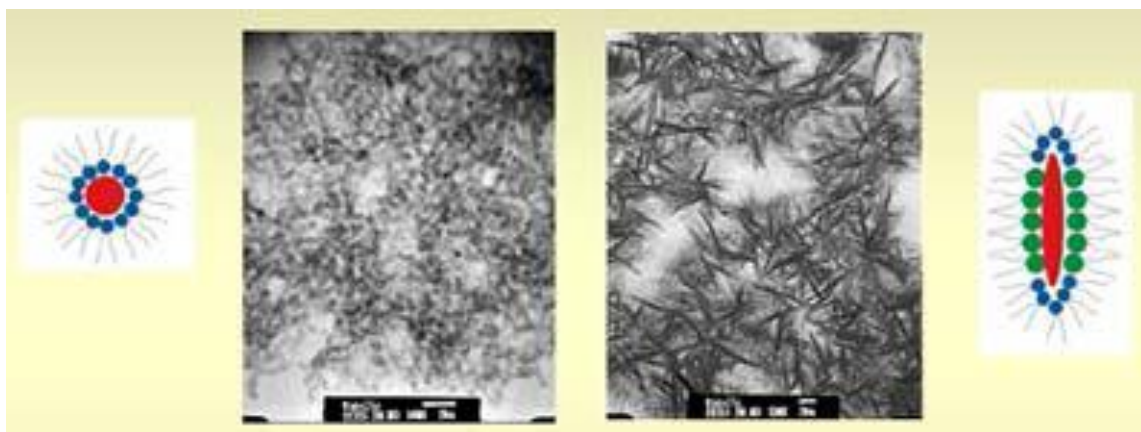


Рисунок 5 – Наночастицы CdS, синтезированные в сферических и несферических мицеллах

Одним из наименее изученных, но наиболее перспективным методом получения квантовых точек является темплатный синтез, который мы подробно рассмотрим в следующей главе.

1.3 Темплатный синтез наночастиц

Темплатный синтез - процесс, происходящий при влиянии тех или иных факторов пространственного ограничения, которые позволяют управлять структурой образующейся фазы, задаваемой с помощью своеобразного шаблона - темплата (матрицы). Использование данного метода позволяет получать нанокомпозиты, содержащие наночастицы определенной формы и размера. Матрицы для синтеза наночастиц и наноматериалов могут быть различными: пористые материалы (цеолиты, мембраны), структуры, образующиеся при самоорганизации поверхностно-активных веществ и полимеров (мицеллы, жидкокристаллические фазы), липосомы, дендримеры и др.

Темплатный синтез в жидкокристаллической матрице

Темплатный синтез в жидких кристаллах актуален и интересен, так как характеристические размеры жидкого кристалла, лежащие в пределах от 1 до 10 нм, определяют размер и форму квантовых точек. Кроме того, структура жидкого кристалла и, следовательно, характеристики материала матрицы легко контролируются с помощью молекулярного синтеза. Жидкие кристаллы так же используются для покрытия подложек большой площади, что позволяет проводить матричный синтез макроскопических плёнок. Также темплатный синтез в жидких кристаллах применяется не только для создания матрицы, но и для закрепления органических молекул на неорганическом материале для придания особых функциональных свойств.

С момента начала применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве матриц для синтеза мезопористых материалов, во многих отраслях науки быстро возрастает интерес к ПАВ и химии сурфактантов. Лиотропные мезофазы получают путём смешения воды с амфифилами. При растворении в воде молекул ПАВ их гидрофобные участки начинают притягиваться друг к

другу, а гидрофильные - гидратируются. Так как, гидрофильным и гидрофобным участкам характерно ковалентное связывание, то разделения системы на разные фазы не происходит и образуется слоистая структура с характерными размерами 2 - 10 нм (двойной слой молекул ПАВ). Гидрофильный и гидрофобный домены амфифила имеют, размеры порядка 50 нанометров, поэтому реагенты, заключенные в них находятся в так называемом «нанореакторе» и эффективно в нём «заперты». Управляя жидкокристаллической фазой, можно управлять размером и формой соединения и, соответственно, размером этих нанореакторов, и таким образом, управлять размером и потенциальной формой наночастицы, выращенной в них. Меняя тип жидкокристаллической фазы, можно изменять геометрию полостей, заполненных водой, получая, таким образом, объемные - 3D, двухмерные- 2D и одномерные-1D нанореакторы.

Темплатный синтез в полимерах

Полимеры очень важны в химии наноматериалов, они используются, как противоположно заряженные слои при послойном осаждении, для диспергирования, и стабилизации нерастворимых наноматериалов. Кроме того, они имеют неограниченную функциональность, растворимы во многих средах и могут быть синтезированы по многим методикам. Размер, форма, температура плавления и стеклования, морфология, кристалличность, доступность и низкая цена- свойства, делающие полимеры необходимыми для нанохимии.

Синтез квантовых точек с использованием амфифильных блок-сополимеров очень привлекателен, так как полимерные матрицы обеспечивают контроль роста и морфологии наночастиц, что в свою очередь очень важно, потому что свойства нанокластеров зависят от их размера, и вместе с этим действуют как стабилизаторы.

Создание вышеупомянутых матриц также носит название темплатного синтеза. В данном контексте он определяется как полимеризация или поликон-

денсация, при которых строение образующегося полимера и кинетика полимеризации определяется другими макромолекулами (матрицами), находящимися в непосредственном контакте с одним или несколькими молекулами мономеров и растущими цепями. Одним из наиболее ярких примеров темплатного или матричного синтеза является синтез белковых молекул, для которых матрицами служат нуклеиновые кислоты. Кроме того матричный синтез используется для получения новых комплексных соединений и полимер-полимерных компози-

тов. В данном случае, темплат или шаблон является центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы, и формируется каркас. В качестве темплата могут быть использованы мицеллы, образованные органическими молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворах. Удаление темплата приводит к образованию полости такого же размера и формы, как органическая мицелла. Схема темплатного синтеза приведена на рис. 6. Точность, с которой форма пор повторяет форму темплата зависит от трех факторов:

- природы сил взаимодействия темплата и матрицы, в которую он заключен;
- способности матрицы повторить форму темплата;
- соотношения размеров темплата и «строительных блоков» матрицы.

Таким образом, в результате мы можем получить матрицу, а именно мембрану, с расположенными в ней порами, диаметр которых определяется условиями синтеза. С её помощью суть синтеза квантовых точек просто сводится к возможности формирования наноразмерных структур в объёме полимерной матрицы путём контакта реагентов, расположенных по обе стороны полимера, или последовательным погружением последнего в такие реагенты.

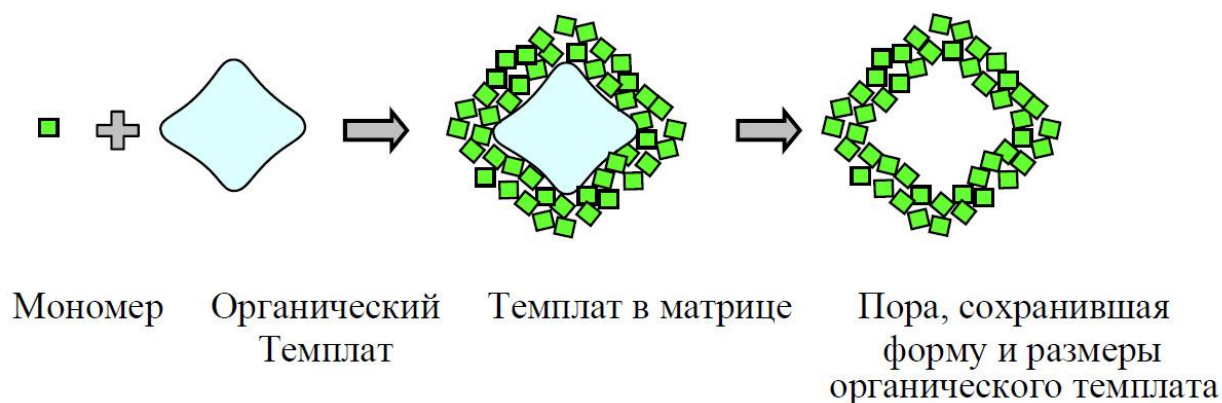


Рисунок 6 – Схема темплатного синтеза

Золь-гель технология темплатного синтеза

Мезопористый диоксид кремния является отличной матрицей для получения наноматериалов в силу монодисперсности частиц, большой площади поверхности и химической стабильности. В частности, коллоидная химия и золь-гель методы могут быть использованы, как для исследования свойств квантовых точек, так и для оценки влияния на них стеклообразных матриц.

Основным недостатком таких методов является недоступность наночастиц, оказавшихся на внутренней поверхности мезопористой силикатной матрицы. Для эффективного отделения наночастиц от поверхности требуется инактивировать места их прикрепления.

Золь-гель методы используются для получения стеклообразных и керамических материалов из жидких металлоорганических прекурсоров путём их низкотемпературной полимеризации. Использование этого метода для изготовления оптических стекол интенсивно изучалось в большей степени для макро-материалов, но так же и для тонких плёнок. В основе процесса лежит гидролиз и поликонденсация прекурсоров в растворе с использованием подходящего катализатора, приводящий к образованию коллоидной суспензии нанометровых частиц (золя). Этот золь наносится на подложку или вносится в расплав, после

чего в процессе конденсации образуется жёсткая сетка (гель), который отжигают для получения конечного продукта. Важной характеристикой этого метода является возможность получения большого разнообразия структур материалов и композиций.

Б. Баттачарджи и др. разработали метод получения наночастиц CdS, внедрённых в полимер (PEG 300) и золь-гель кремниевую матрицу [5]. Контролировать рост частиц (радиус 3-9 нм) удалось путём подбора температуры и времени отжига после осаждения. Ими была выяснена зависимость люминесценции от состояния поверхности и размера. Пик энергии фотолюминесценции имеет линейную зависимость с небольшим наклоном в области слабого квантового ограничения и крутой наклон - в области сильного, дивергенция рассматривалась в пределах радиуса экситона Бора для CdS. Эмпирическое уравнение, предложенное для области малого квантового ограничения, может быть использовано для надёжной оценки размера наночастиц CdS по энергетическому пику.

А. Шулер и др. в 2007 году изготовили плёнки из диоксида кремния, содержащие квантовые точки CdS по золь-гель технологии. Нанокристаллы CdS образовались в результате отжига, подложки с плёнкой. Для плёнок с высоким содержанием CdS граница поглощения близка объёмному CdS. Для более низких концентраций граница поглощения смещена в область высоких энергий фотонов, что свидетельствует об увеличении квантового ограничения.

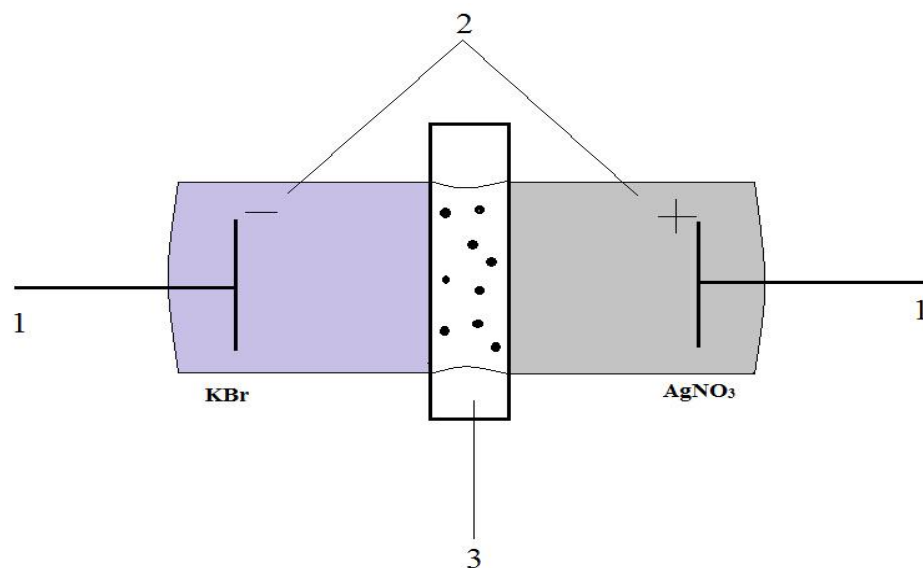
Монодисперсность частиц, большая площадь поверхности и химическая стабильность мезопористого диоксида кремния делают его отличной матрицей для получения наноматериалов. Для исследования полупроводниковых нанокластеров и влияния на них стеклообразных матриц могут быть использованы золь-гель методы и коллоидная химия. Теоретически предсказывалось, что разница диэлектрических постоянных частицы и среды приведёт к расширению свойств отдельного экситона и появлению квазиповерхностных состояний, что должно повлиять на спектры поглощения. При этом локализованные поверх-

ностные состояния, неоднородность размеров и электронно-фотонные взаимодействия являются факторами, гасящими резонансную нелинейность и снижающими интенсивность излучателей. Недоступность наночастиц оказавшихся, в ходе синтеза, на внутренней поверхности мезопористой силикатной матрицы, основной недостаток матрицы, кроме того, для эффективного отделения наночастиц от поверхности матрицы требуется разрушить связи между ними.

2 Экспериментальные исследования отработки технологии темплатного синтеза нанокластеров серебра в объёме гомогенной ионообменной матрицы МФ-4СК

В ходе данной работы были проведены эксперименты, посвящённые исследованию темплатного синтеза в полимерах, а именно исследованию кластеризации атомов серебра в полимерной матрице из фторопластовой основы на примере гомогенной ионообменной мембраны МФ-4СК (мембрана фторопластовая сульфокатионовая). Выбор синтезируемого металла связан, прежде всего, с обеззараживающими свойствами серебра и его очень высокой электропроводностью по сравнению с кластерами других металлов, а также технологической простотой его химического выделения, выбор же ионообменника обусловлен его гидрофобностью и наличием наноразмерных пор диаметром до 10 нм, что было подтверждено проведённой электронной микроскопией этой мембраны [6]. Таким образом, была поставлена цель: отработать наиболее простую технологию синтеза нанокластеров серебра в полимерной матрице на примере гомогенной мембраны МФ-4СК.

На рисунке 7 представлена схема экспериментальной установки по электростимулированному темплатному синтезу кластеров серебра ИОМ МФ-4СК. Как по нему видно, материал располагается между растворами реагентов, а к камерам их расположения прикладывается электрическое поле. Образующийся в мембране галогенид серебра, как обладающий высокой светочувствительностью может быть подвергнут фоторазложению с последующим образованием нанокластеров металла. Данный способ более трудозатратен, но позволяет формировать серебряные кластеры в любой точке полимерной матрицы, как в ее объеме, так и приповерхностном слое в зависимости от длины волны светового излучения.



1– платиновые электроды, 2 – камеры с одномолярными растворами реагентов, 3 – ионообменная мембрана МФ-4СК

Рисунок 7 – Схема экспериментальной установки по электростимулированному темплатному синтезу кластеров серебра в ионообменной мембране МФ-4СК

Другой, менее трудозатратный способ синтеза, но позволяющий получать кластеры только в объеме полимера, заключается в последовательном погружении адсорбировавшей ионы серебра мембраны в их эффективный восстановитель, например метол. На рисунке 8 представлен результат реализации данного способа. Степень концентрации образовавшегося металла определялся оптической денситометрией полученного изображения мембраны с его последующей обработкой в программе Mathcad металла (рисунок 9). На данном графике мы можем увидеть степень оптической плотности мембраны на границе перехода от области, в которой был произведён синтез, к области, в которой его не происходило. Стрелками обозначены «ступени» градиента оптической плотности мембраны, свидетельствующие о зависимости светопропускания полимера от концентрации реагентов либо от времени контакта мембраны с ними. Следует

отметить, что процесс восстановления серебра при вышеуказанных концентрациях реагентов происходит весьма быстро, за время не более 1 сек.

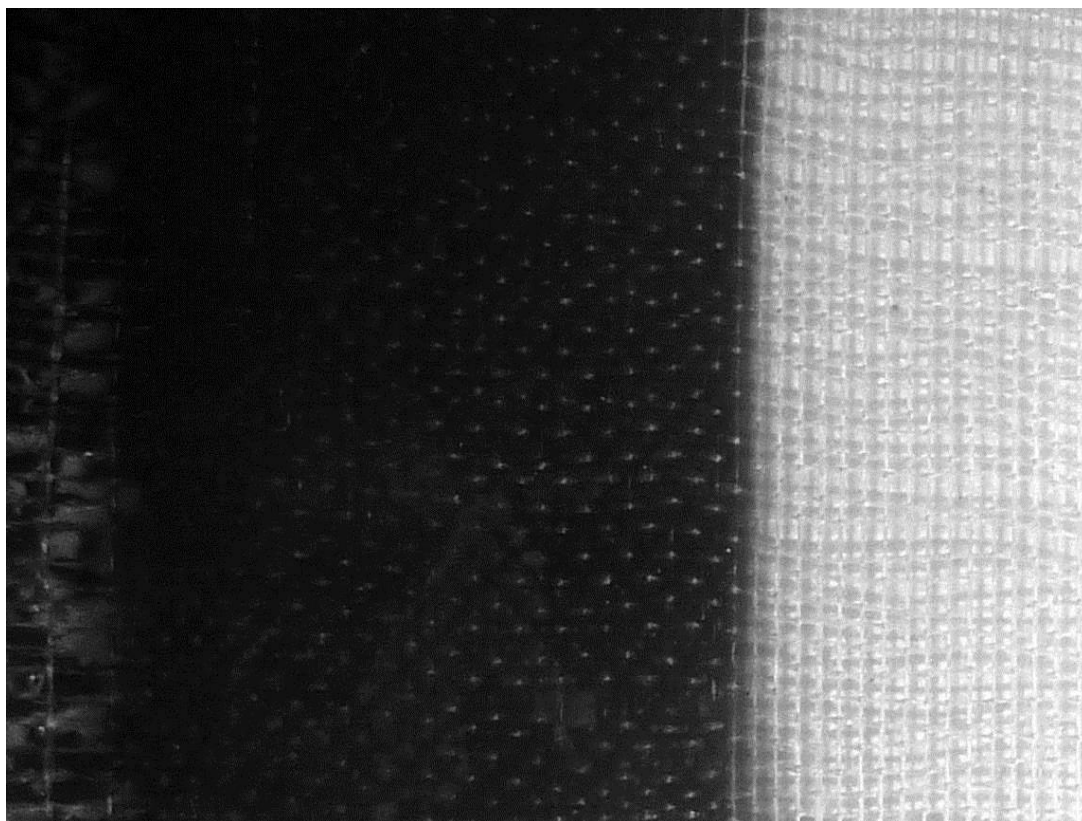


Рисунок 8 – Ионообменная мембрана МФ-4СК с кластерами серебра
(вид сверху)

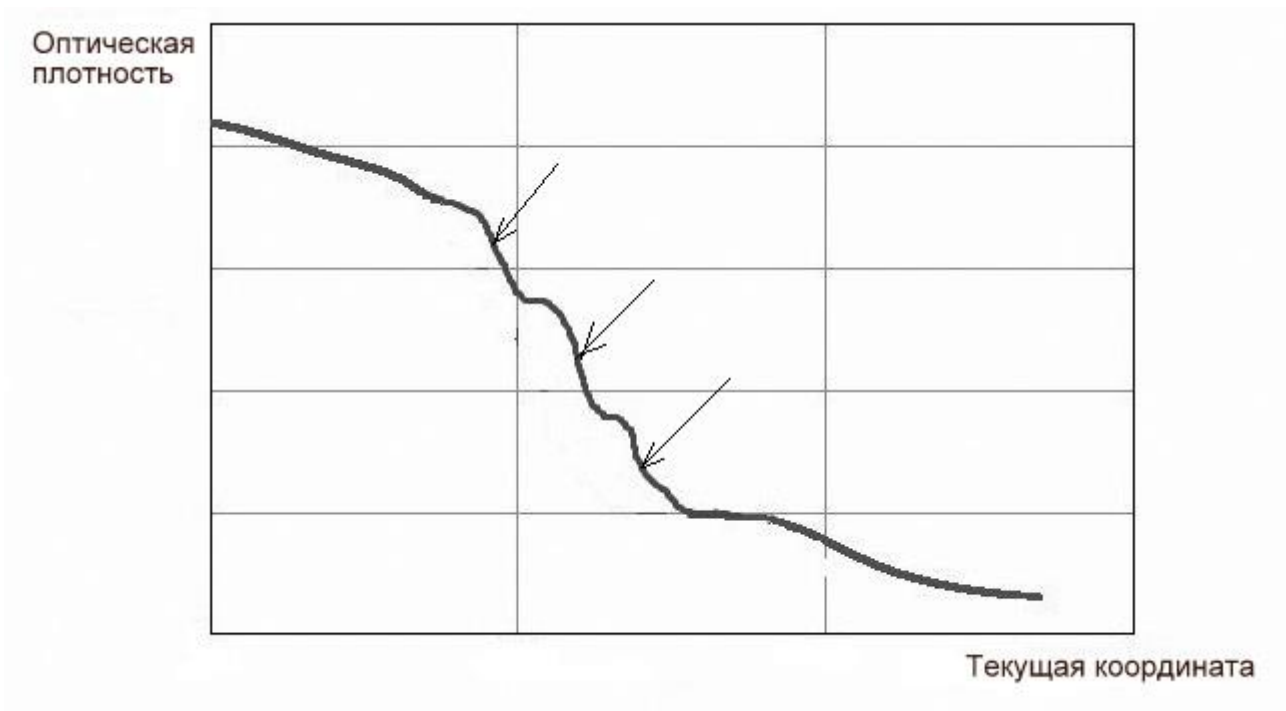


Рисунок 9 – Результаты оптической денситометрии полученного изображения мембраны

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов курсовой работы можно сделать следующие выводы:

1 Проведён анализ литературы, как по существующим видам гомогенных ионообменных материалов, так и по темплатному синтезу в них различных квантово-размерных структур – квантовых точек, из которого следует, что в настоящее время имеется незначительное количество работ, посвящённых темплатному синтезу нанокластеров проводников и полупроводников в матрице ионообменных мембран, что, к сожалению, пока не позволяет выбрать наиболее подходящие для осуществления последнего.

2 Отработана технология синтеза на примере нанокластеров серебра в объёме полимерной матрицы гомогенной ионообменной мембраны МФ-4СК.

3 В перспективе предполагаются исследования электрофизических свойств полученных композитов, включая их электронную микроскопию.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Васильев Р. Б. Квантовые точки: синтез, свойства, применение / Р. Б. Васильев, Д. Н. Дирин. – М.: ФНМ, 2007. – С. 2–34.

2 Харламов В. Ф. Электрические свойства полупроводниковых квантовых точек / В. Ф. Харламов, Д. А. Коростелёв, И. Г. Богораз // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 47. – № 4. – С. 473–479.

3 Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.

4 Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.

5 Нассар Ибрагим Мохамед Махмуд Темплатный синтез и фотофизические свойства нанокомпозитов на основе CdS: дис... канд. хим. наук: 22.03.11 / Нассар Ибрагим Мохамед Махмуд; Казан. гос. ун-т. – Казань, 2011. – 129 с.

6 Кубайси Анна Абдул-Рахмановна Особенности электротранспортных и структурных свойств нанокомпозитов на основе перфторированных мембран МФ-4СК и полианилина: дис... канд. хим. наук: 12.12.06 / Кубайси Анна Абдул-Рахмановна; Куб. гос. ун-т – Краснодар, 2006. – 146 с.