

В. С. Токарєв, Г. А. Ільчук, О. М. Шевчук, В. О. Українець,
В. В. Куснеж, С. В. Токарєв, Н. М. Букартик, О. Г. Гонтар,
О. М. Куцай, О. С. Литвин, Р. Й. Мусій

Синтез наночастинок Cd_xS_y , вбудованих у тонкі полімерні покриття, прищеплені до твердої поверхні

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

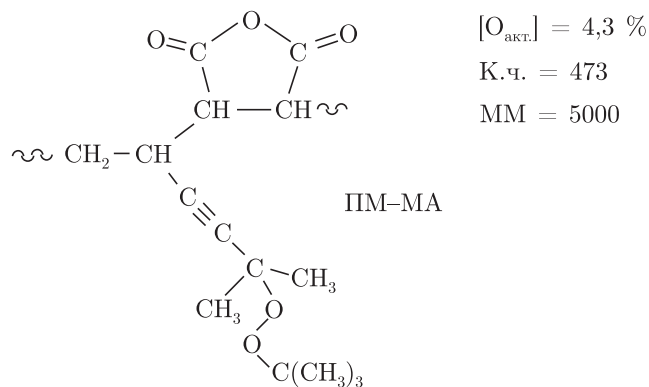
Отримано наночастинки Cd_xS_y (НЧ), які вбудовані в тонку полімерну плівку, поєднанням в кількох підходів: 1) спін-нанесення пероксидного олігомеру на тверду поверхню; 2) затверднення шару пероксидного олігомеру; 3) формування полімерних щіток на модифікованій поверхні методом прищепленої полімеризації акрилової кислоти або по чергової прищепленої полімеризації стирену та акрилової кислоти; 4) насичення прищепленого полімерного шару іонами Cd^{2+} ; 5) обробка таких шарів H_2S для формування НЧ Cd_xS_y . Отримані НЧ схарактеризовані методами ультрафіолетової видимої спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії, енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу та атомної силової мікроскопії. Показано визначальний вплив структури прищеплених полімерних шарів на розмір і розподіл утворених у них НЧ.

За останнє десятиріччя різко зросла увага до наноб'єктів різної природи, що зумовлено їх унікальними властивостями, які значно відрізняються від властивостей відповідних макроматеріалів [1, 2]. Вивчення характеристик наночастинок (НЧ) та розуміння їх поведінки є пріоритетним завданням новітньої галузі науки — нанотехнології. Досягнення в цій галузі тісно пов'язані з розробкою простих та доступних методів синтезу наноб'єктів з необхідними регульованими розмірами і водночас з вузьким розподілом за розмірами. Особливої уваги заслуговують золь-гель методи синтезу частинок в умовах обмеженого росту кристалів. У ряді робіт повідомляється про успішне використання синтезу НЧ у міцелах і везикулах [3, 4], зворотних мікроемulsіях [5, 6], матрицях сегрегованих блок-кополімерів [7, 8], порах поліакриламідних гелів [9], плівках Ленгмюра–Блоджета [1–3]. Застосування цих методів дає змогу отримувати достатньо широкий спектр нанокристалів різних металів, їх халькогенідів, галогенідів тощо.

У даному повідомленні описано новий підхід отримання різних напівпровідникових нанокластерів, вбудованих у тонкі полімерні покриття, що прищеплені до твердої поверхні, за допомогою комбінування процесів іммобілізації поліфункціонального макроініціатора на твердій поверхні, прищепленої полімеризації, золь-гель синтезу.

Метою нашої роботи є створення на твердій поверхні тонких полімерних шарів з вбудованими нанокристаллами сульфїду кадмію (Cd_xS_y) та їх дослідження.

Експериментальна частина. Як поліфункціональний макроініціатор використовували коолігомер пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ) з малеїновим ангїдридом (МА) [10]. Синтезований коолігомер ПМ — МА характеризували за вмістом активного кисню $[O_{акт.}]$, кислотним числом (к. ч.) та за молекулярною масою (ММ), визначеною методом гелпроникної хроматографії, на рідинному хроматографі "Hewlett Packard-1100". Структуру і деякі характеристики використаного ПМ — МА наведено нижче:



Мономери. Стирен (Ст) та акрилова кислота (АК) були отримані від Merk Co і перед застосуванням переганялись під вакуумом.

Субстрати. Скляні пластинки розміром $18,0 \times 18,0 \times (0,15 \pm 0,02)$ мм (Sal Brand, Китай) використовували як субстрати у натуральному вигляді або після напилення золота на один з їх боків. Перед використанням пластинки промивали CHCl_3 в апараті Сокслета.

Методи аналізу. Полімерні покриття з НС Cd_xS_y аналізували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) і енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (ЕДРМ) на сканувальному електронному мікроскопі РЕМ-106І (ВАТ “СЕЛМІ”, Україна), атомно-силової мікроскопії (АСМ) на Dimension 3000 NanoScope III a (DI, USA) у режимі періодичного контакту, електронної спектроскопії на монохроматорі МДР-23 (Росія).

Результати та їх обговорення. *Імобілізацію поліфункціонального макроініціатора* на поверхні вихідних або позолочених скляних пластинок проводили в дві стадії. На першій — методом спін-коатінга на пластинки наносили тонкий полімерний шар (20 нм) суміші ПМ — МА з поліетиленгліколем (ПЕГ-200) з 5% ацетонового розчину при мольному співвідношенні [МА ланки] : [ПЕГ-200] = 8 : 1. На другій — полімерний шар затверджували в результаті взаємодії ангідридних груп макромолекул ПМ — МА з кінцевими гідроксилами ПЕГ-200 при (393 ± 2) К протягом 3 год. Як показують розрахунки, більше ніж 50% пероксидних груп ПМ — МА за цих умов зберігаються, що дозволяє використовувати їх для ініціювання прищепленої “від” полімеризації з утворенням полімерних покриттів заданої будови і необхідними властивостями.

Прищеплені полімерні покриття синтезували у 20% толуеновому розчині відповідного мономера (Ст або АК), до якого додавали 0,5% (відносно мономерів) дивінілбензену як зшивального агента, в потоці аргону при ініціюванні пероксидними групами ПМ — МА ПЕГ, іммобілізованого на поверхні пластинок. Синтез гомополімерних покриттів відбувався при 383 К протягом 8 год, у разі двостадійного синтезу мозаїчних покриттів, кожна стадія прищепленої полімеризації тривала 4 год. Після цього пластинки ретельно відмивали відповідним розчинником від неприщепленого гомополімеру.

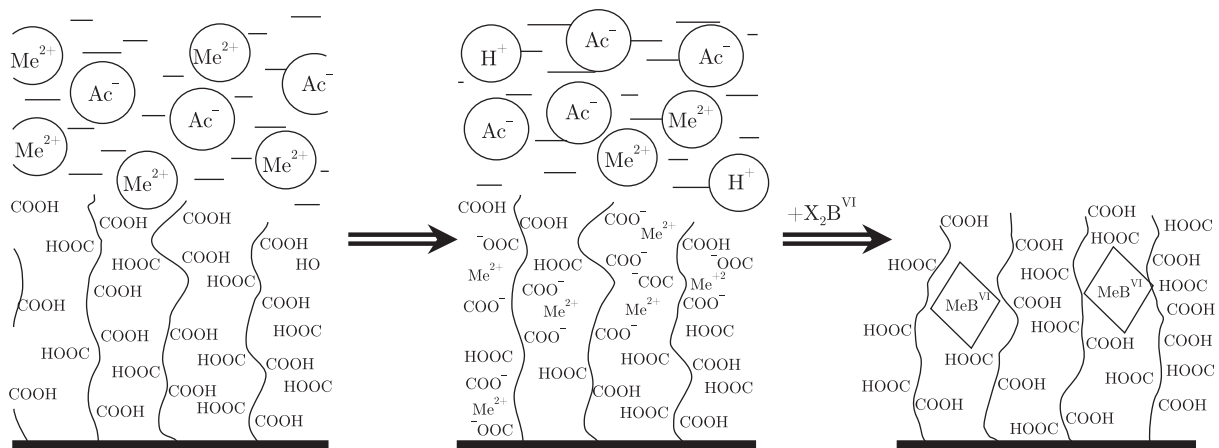
Гомополімерні покриття поліакрилової кислоти (пАК) синтезували методом прищепленої полімеризації АК, як описано вище. Після синтезу пАК покриття пластинки кілька разів промивали бідистильованою водою при 40 °С та висушували у термостаті.

Синтез прищеплених полімерних покриттів з мозаїчною структурою. Завдяки поліфункціональності ПМ — МА може використовуватись для ініціювання багатостадійної прищепленої полімеризації кількох різних мономерів. Цей метод застосовували для формування полімерних покриттів з мозаїчною структурою, яка складається з прищеплених

полімерних щіток, що різко відрізняються за властивостями, а саме — гідрофобного полістирену (пСт) та гідрофільної ПАК.

Нами спочатку проводилася прищеплена полімеризація Ст протягом 4 год, згідно з описаним вище методом. Після завершення цього процесу пластинки промили чистим толуеном з метою відмивки від непрореагованого Ст та неприщепленого пСт. Прищеплену полімеризацію АК проводили, як і в попередньому випадку, впродовж 4 год. У результаті на поверхні пластинок отримували мозаїчне покриття, сформоване прищепленими кополімерами з паралельно-блочною будовою. Ці пластинки кілька разів промивали бідистильованою водою при 40 °С, потім ацетоном при кімнатній температурі та висушували в термостаті.

Синтез нанокластерів Cd_xS_y був реалізований таким чином. Пластинки з прищепленим полімерним покриттям занурювали у 0,4 моль розчин кадмію ацетату $Cd(Ac)_2$ у бідистильованій воді на 24 год при 25 °С для насичення покриття іонами Cd^{2+} . Після цього їх промивали бідистильованою водою та поміщали в ексікатор над 4%-м водним розчином Na_2S на 4 год при 60 °С. Потім пластинки промивали бідистильованою водою та сушили під вакуумом. Використання іонообмінного золь-гель процесу для синтезу напівпровідникових наночастинок, вбудованих у полімерне покриття, ілюструє схема



Первинною ознакою, яка вказує на формування напівпровідникових кластерів у полімерному покритті, є поява світло-жовтого забарвлення, характерного для сульфід кадмію, на одному боці скляних пластинок, в той час як ці пластинки залишалися безбарвними на всіх попередніх стадіях, включаючи пластинки з полімерним шаром, насиченим іонами Cd^{2+} .

Дослідження властивостей полімерних покриттів з НЧ Cd_xS_y . Морфологія ПАК шару з кластерами Cd_xS_y досліджена за допомогою сканувального електронного мікроскопа РЕМ-1061 (рис. 1). Полімерний шар виявлений тільки на одному боці скляних пластинок. Отримані мікрознімки свідчать про негомогенність верхнього шару. Чітко видно великі сфероліти ПАК геліосферної форми, філаменти яких спрямовані від центра до країв. Кластери Cd_xS_y проявляються на мікрознімках СЕМ у вигляді яскравих цяточок, очевидно, внаслідок їхньої напівпровідникової природи.

Аналіз мікрознімків при високому збільшенні (див. рис. 1, б) показує, що нанокластери Cd_xS_y переважно розташовуються вздовж ПАК філаментів, при цьому розміри кластерів є більшими на краях сферолітів порівняно з тими, що розташовані ближче до центра сферолітів. Можливою причиною цього є дифузійний контроль росту нанокластерів. Дійсно,

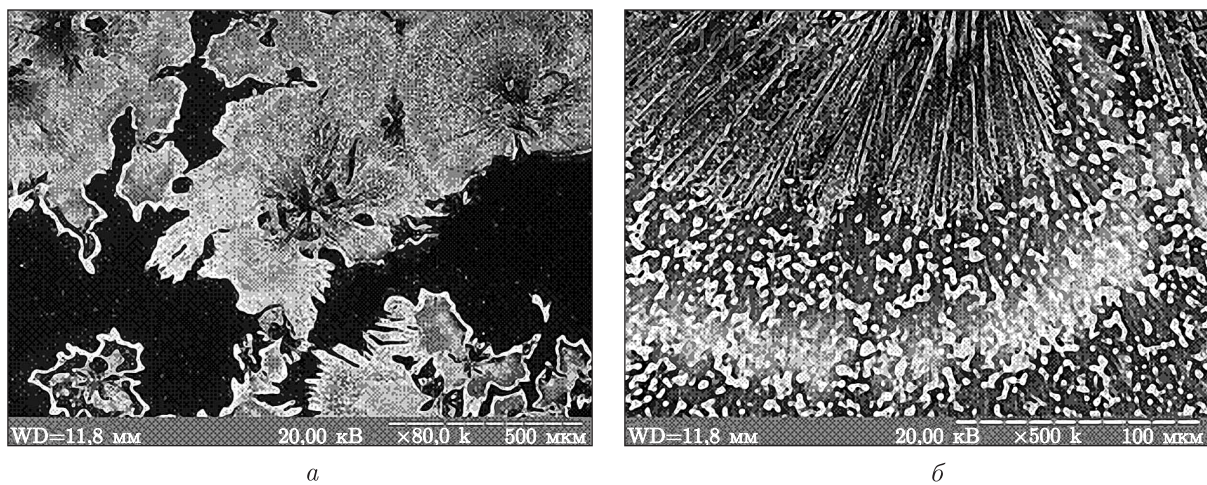


Рис. 1. Морфології гомополімерного покриття ПАК з частинками Cd_xS_y , які визначено за допомогою СЕМ при різних збільшеннях: $\times 80$ (а); $\times 500$ (б)

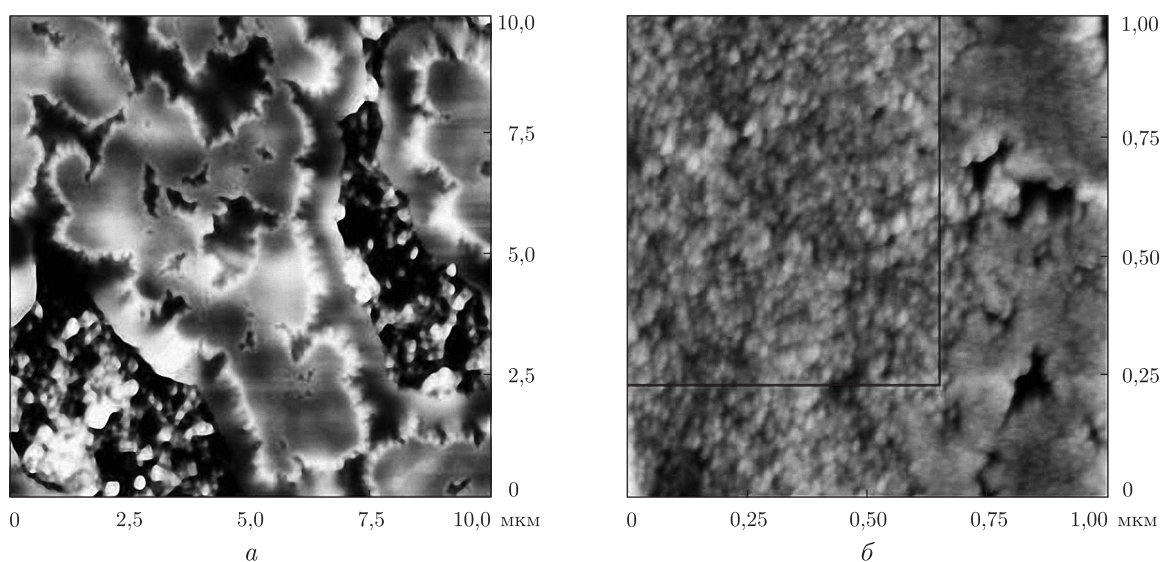


Рис. 2. АСМ-зображення гомополімерного покриття ПАК з частинками Cd_xS_y

оскільки концентрація H_2S та рухливість іонів Cd^{2+} є, безумовно, вищими на краях сферолітів, ріст нанокластерів Cd_xS_y повинен відбуватися там швидше.

АСМ-зображення (рис. 2; 3) показують топографію прищеплених покриттів із вбудованими нанокластерами Cd_xS_y . Згідно з першим методом, гомополімерне покриття отримували полімеризацією тільки АК, в іншому випадку покриття синтезували методом послідовної полімеризації спочатку Ст, а потім АК. В останньому випадку покриття повинно мати мозаїчну структуру, що складається з наносегрегованих макроланцюгів пСт та ПАК, прищеплених до поверхні. Різниця в структурі цих двох типів покриттів відбивається на їхній морфології і топографії після формування НЧ Cd_xS_y .

АСМ-зображення (див. рис. 2) гомополімерного ПАК покриття з НЧ Cd_xS_y добре узгоджуються із зображеннями, отриманими за допомогою СЕМ (див. рис. 1). Спостерігаються

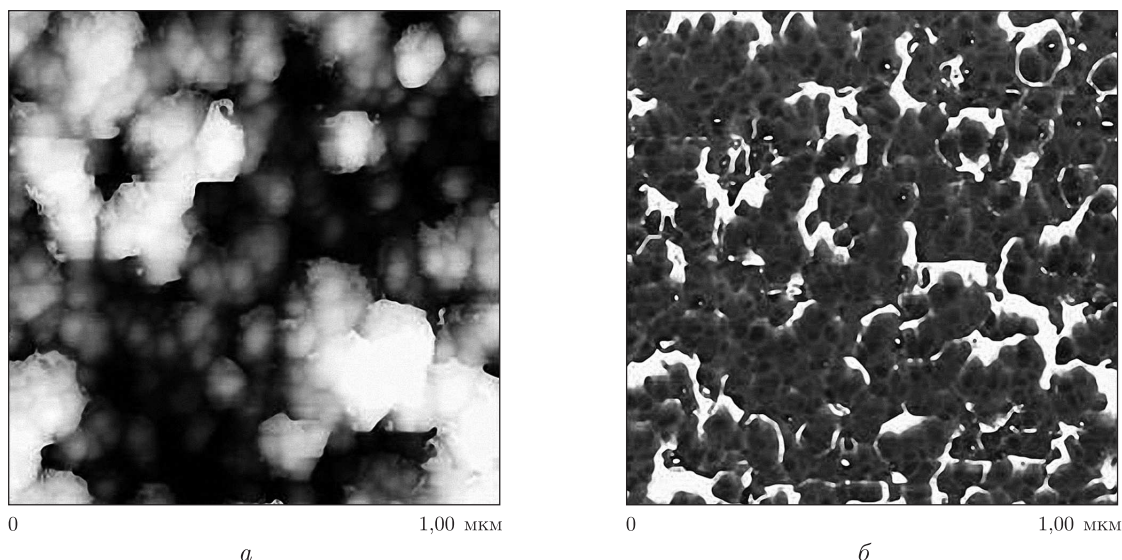


Рис. 3. АСМ-зображення пСТ та ПАК покриття з мозаїчною структурою з частинками Cd_xS_y : *a* — топографія; *б* — фазове контрастне зображення

достатньо великі кристаліти ПАК та асоціати НЧ Cd_xS_y , розташованих переважно у аморфних областях полімерного покриття. Приблизний середній розмір НЧ 10–15 нм, у той час як їх сукупності сягають мікронного розміру. Тому можна вважати, що чітко видимі світлі цяточки на СЕМ-зображеннях з середнім розміром до кількох мікрон є сукупністю частинок, а не окремі частинки, оскільки останні мають нанометричні розміри, як видно з АСМ-зображень (див. рис. 2).

У випадку прищепленого покриття з мозаїчною структурою, яке містить пСТ та ПАК ланцюги, їх властивість кристалізуватись є пригніченою, що призводить до утворення аморфного полімерного шару, в якому НЧ Cd_xS_y розподіляються досить рівномірно. Рельєф поверхні верхнього шару показано на рис. 3, *a*. Фазове контрастне зображення на рис. 3, *б* є підтвердженням того, що у такому покритті індивідуальні НЧ Cd_xS_y (темні області) вбудовані у полімерні оболонки (світліші області). Оцінений за АСМ середній розмір НЧ Cd_xS_y становить 20 нм, а НЧ з полімерною оболонкою — 40 нм.

ЕДРС аналіз поверхневого шару скляної пластинки з прищепленою ПАК, яка містить НЧ Cd_xS_y , показав наявність сигналів обох елементів, а саме Cd та S, вказуючи на іонообмінні реакції, які відбуваються у тонкому полімерному покритті. Вміст Cd та S, обчислений за інтенсивністю їх сигналів (табл. 1), вказує на те, що НЧ формуються з нестехіометричним

Таблиця 1. Елементний склад ПАК покриття з частинками Cd_xS_y , що визначений за допомогою ЕДРС

Елемент	Енергетичні рівні електронів	Інтенсивність сигналу	Вміст, %
O	K	777	52,66
Cd	L	5032	22,51
Si	K	7771	15,18
Na	K	644	3,62
Mg	K	816	3,22
Ca	K	893	1,99
S	K	531	0,83

співвідношенням зазначених елементів; цей факт добре відомий для сполук типу $A^{II}B^{IV}$. Оцінене з даних, наведених у табл. 1, співвідношення між іонами Cd^{2+} та $-COOH$ -групами у полімерному покритті становить приблизно 1 : 6, це значення добре узгоджується з координаційним числом Cd.

Крім сигналів Cd та S у спектрі ЕДРМ також присутні сигнали інших елементів (Si, Ca, Mg, Na та O), що характеризують елементи, які містяться у склі — матеріалі пластинок. Їх сигнали з'являються у спектрі з причини проникнення електронного променя крізь тонке полімерне покриття та досягнення зовнішнього шару скляної пластинки.

Основною специфікою спектрів оптичного поглинання пластинок з полімерним покриттям з НЧ Cd_xS_y є наявність сильної оптичної густини у довгохвильовому діапазоні спектра, де скляні пластинки, а також пластинки з прищепленим полімерним покриттям без НЧ прозорі. Це є додатковим підтвердженням факту утворення НЧ Cd_xS_y всередині полімерного покриття.

Ширину забороненої (енергетичної) зони (E_3) напівпровідникових НЧ можна обчислити за значенням краю смуги поглинання [11].

Край смуги поглинання у спектрі покриттів з НЧ Cd_xS_y в області 511–501 нм (що відповідає $E_3 = 2,47$ – $2,52$ еВ) є зсунутим відносно краю смуги поглинання 515 нм ($E_3 = 2,42$ еВ), характерного для макрокристалів Cd_xS_y [11]. Зсув краю смуги поглинання, що спостерігався для частинок, синтезованих у покриттях, у бік вищої енергії пов'язаний з фактором розміру, тобто обмеженням розміру кластерів, вбудованих у полімерне покриття.

Розраховані значення розміру НЧ знаходяться в області 10–12 нм, що добре узгоджується зі значеннями, отриманими з АСМ-зображень. Аналогічним методом було синтезовано полімерні покриття з НЧ сульфідів цинку й плумбуму.

Таким чином, запропоновано новий спосіб синтезу напівпровідникових НЧ, вбудованих у тонкі полімерні покриття. Його реалізація дозволяє регулювати структуру полімерного покриття на твердих поверхнях, і таким чином, впливати на будову і розподіл НЧ, що формуються в ньому.

1. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – Москва: Физматлит, 2000. – 222 с.
2. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
3. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. – 2000. – **69**, № 1. – С. 60–89.
4. Wang Y., Herron N. Optical properties of cadmium sulfide and lead(II) sulfide clusters encapsulated in zeolites // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**, No 2. – P. 257–260.
5. Pillai V., Kumar P., Hou M. et al. Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors // Adv. Colloid. Interf. Sci. – 1995. – **55**, No 1. – P. 241–269.
6. Иванова Н. И., Руделев Д. С., Сумм Б. Д. Получение наночастиц сульфида кадмия в обратных микроэмульсионных системах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – **42**, № 6. – С. 405–407.
7. Seifarth O., Krennek R., Tokarev I. et al. Metallic nickel nanorod arrays embedded into ordered block copolymer templates // Thin Solid Films. – 2007. – **515**, No 16. – P. 6552–6556.
8. Sidorenko A., Tokarev I., Minko S., Stamm M. Ordered Reactive Nanomembranes/Nano-templates from Thin Films of Block Copolymer Supramolecular Assembly // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**, No 40. – P. 12211–12216.
9. Zhao Q., Chen W., Zhu Q. Synthesis of various size CdS nanocrystals in pore of polyacrylamide gels at room temperature // Mat. Lett. – 2003. – **57**, No 11. – P. 1756–1758.
10. Voronov S., Tokarev V., Oduola K., Lastukhin Yu. Polyperoxide surfactants for interface modification and compatibilization of polymer colloidal systems. I. Synthesis and properties of polyperoxide surfactants // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – **76**, No 8. – P. 1217–1227.

11. Lippens P. E., Lannoo M. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites // Phys. Rev. B. – 1989. – **39**, No 15. – P. 10935–10942.

Національний університет “Львівська політехніка”
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, Київ
Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ
Відділення фізикохімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів

Надійшло до редакції 15.01.2009

V. S. Tokarev, G. A. Il'chuk, O. M. Shevchuk, V. O. Ukrainets, V. V. Kusnezh,
S. V. Tokarev, N. M. Bukartyk, O. G. Gontar, O. M. Kutsai, O. S. Lytvyn,
R. I. Musii

Synthesis of Cd_xS_y nanoparticles embedded into a thin polymer covering grafted to the solid surface

Nanoparticles of Cd_xS_y (NP) embedded into a thin polymer covering grafted to the solid surface have been obtained combining several approaches. 1) spin-coating of a peroxide oligomer on the solid surface; 2) curing of the peroxide oligomer layer; 3) formation of grafted brushes at the modified surface via the graft polymerization of acrylic acid or the consequent graft polymerization of styrene and then acrylic acid; 4) saturation of the grafted polymer layer by ions Cd^{2+} ; 5) finally, a treatment by H_2S to form Cd_xS_y NP inside the grafted polymer layer. Obtained NP have been characterized by UV-visible spectroscopy, scanning electron microscopy, microanalysis, and atomic force microscopy. Crucial effect of the structure of the polymer layer grafted on the dimension and the distribution of NP formed has been shown and discussed.