

Рис. 1. Оптичні спектри поглинання наноконпозицій рідкокристалічного скла: *a* — на основі алканоатів кадмію  $Cd(C_nH_{2n+1}COO)_2$  з наночастинками CdS у залежності від довжини аліфатичного ланцюга алканоат-аніона ( $n$ ), де  $n=5$  (1); 7 (2); 11 (3) (вихідна концентрація сульфід-йонів  $S^{2-}$  — 4 % мол.); *б* — на основі лаурату кадмію з наночастинками CdS у залежності від часу проведення реакції в нанореакторі: 1 — 30; 2 — 60; 3 — 240 хв; *в* — на основі лаурату кадмію з наночастинками CdS у залежності від вихідної концентрації сульфід-йонів  $S^{2-}$  у мезофазі лаурату кадмію: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 6 % мол.

значаються хвильовими функціями, що відповідають енергетичному спектру поблизу рівня Фермі, який відмежує заповнену (електронами) і вільну частину енергетичного спектра. Ці функції мають велике число вузлів, порівняне із числом атомів у системі. Відстань між вузлами хвильової функції співпадає по порядку величини із де-бройлевською довжиною хвилі електрона  $\lambda_B$ , що характеризується цією функцією [8].

У достатньо великому кластері, коли  $r$  перевищує величину  $\lambda_B$ , що відповідає електронам на рівнях, близьких до рівня Фермі, його структура і електронні властивості такі ж, як у звичайного напівпровідника. Із зменшенням  $r$  до  $\lambda_B$  з'являються квантові ефекти, що впливають на структуру частинки, суцільний спектр рівнів енергії в зонах змінюється на дискретний, 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. еВ. У проміжній області знаходяться так звані наночастинки, які мають розмір від 100 до 10 Å.

Метод електронної спектроскопії дозволяє оцінити розміри наночастинок CdS, використовуючи положення максимуму екситонного погли-

нання [6]. Для такої оцінки ми використали залежності енергії першого максимуму екситонного поглинання від розміру наночастинок CdS, що приведені у роботі [7].

Оптичні спектри наноконпозицій рідкокристалічного скла на основі алканоатів кадмію  $Cd(C_nH_{2n+1}COO)_2$  з наночастинками CdS у залежності від довжини аліфатичного ланцюга алканоат-аніона  $n$  зображено на рис. 1.

Для наночастинок CdS, одержаних в капролатній ( $n=5$ ) і каприлатній ( $n=7$ ) матрицях, оптичні спектри характеризуються смугою поглинання із максимумами при 328 і 330 нм, що відповідає наночастинкам із розміром  $\sim 1.9$  нм [7].

Оптичний спектр для наночастинок CdS, отриманих у лауратній ( $n=11$ ) матриці, характеризується смугою екситонного поглинання із максимумом близько 370 нм, що дає підставу оцінити розмір наночастинок CdS у 2—2.5 нм.

На рис. 1, б зображено оптичні спектри поглинання наноконпозицій рідкокристалічного скла на основі лаурату кадмію  $Cd(C_{11}H_{23}COO)_2$  з наночастинками CdS у залежності від часу проведення реакції в нанореакторі. Експерименти проводилися протягом 30, 60 і 240 хв. Аналіз оптичних спектрів поглинання одержаних наноконпозицій показав, що реакція відбувається практично від-

разу і тривалість проведення реакції в термостаті не впливає на розмір частинок. Максимум смуги поглинання в 370 нм спостерігається для всіх знятих зразків. Положення максимуму екситонного поглинання відповідає наночастинкам з розміром 2—2.5 нм.

Оптичні спектри поглинання нанокомпозитів рідкокристалічного скла на основі лаурату кадмію з наночастинками CdS у залежності від вихідної концентрації сульфід-йонів  $S^{2-}$  у мезофазі показано на рис. 1, в. Дослідження впливу вихідної концентрації сульфід-йонів на розмір отриманих наночастинок проводили, використовуючи наступні концентрації тіосечовини у вихідній суміші: 2, 4 і 6 % мол. Аналіз оптичних спектрів поглинання нанокомпозитів показав, що зміна концентрації сульфід-йонів не впливає на розмір частинок, але дозволяє отримувати нанокомпозити із досить значним вмістом наночастинок CdS. Максимум смуги поглинання в 370 нм спостерігається для всіх знятих зразків. Аналіз положення максимуму екситонного поглинання дозволив оцінити розмір наночастинок у 2—2.5 нм.

Із рисунків видно, що зі збільшенням довжини ланцюга алканоат-аніона в нанореакторі спостерігається довгохвильовий зсув смуги екситонного поглинання сульфиду кадмію, що свідчить про збільшення розмірів його наночастинок. Збільшення часу протікання реакції від 30 хв до 3 год не змінює положення смуги поглинання, але приводить до росту її інтенсивності, що свідчить про збільшення концентрації наночастинок сульфиду кадмію в мезофазі. Такий самий результат спостерігається при збільшенні концентрації сульфід-йонів у мезофазі аж до 6 % мол., проте подальше збільшення концентрації приводить до появи смуги поглинання в області 450 нм, яка свідчить про співіснування поряд з наночастинками з розмірами 2 нм більш великих наночастинок.

Для оцінювання розмірів синтезованих у рідкокристалічному нанореакторі наночастинок сульфиду кадмію було використано метод електронної мікроскопії. Істотним обмеженням цього методу є необхідність відокремлення наночастинок від реакційного та стабілізуючого розплавленого сольового середовища. Частинок кадмію сульфиду відділяли від алканоатної матриці за допомогою суміші гексанової кислоти і бензолу (1:5). Як видно з рис. 2, діаметр наночастинок знаходиться в межах 25—50 нм, розрахований із масштабу 1 мм = 20 нм, що значно більше розмірів наночастинок,

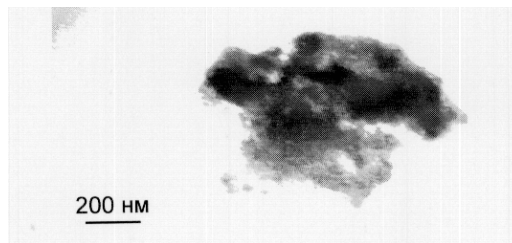


Рис. 2. Мікрофотографія просвічуючої електронної спектроскопії наночастинок сульфиду кадмію 25—50 нм, отриманих синтезом у рідкокристалічному нанореакторі на основі лаурату кадмію та відокремлених від мезофаз за допомогою розчинників.

одержаних методом електронної спектроскопії безпосередньо в рідкокристалічній сольовій матриці, і свідчить про те, що при відсутності стабілізуючої матриці внаслідок великої поверхневої енергії наночастинок розміром 2 нм об'єдналися у більш великі агрегати до 25—50 нм.

Таким чином, синтезовано наночастинок сульфиду кадмію в термотропному йонному рідкокристалічному нанореакторі на основі алканоатів кадмію та вивчено вплив розміру алканоат-аніонів матриці, часу проведення реакції взаємодії тіосечовини з алканоатом кадмію та концентрації тіосечовини на розмір та концентрацію наночастинок сульфиду кадмію. Встановлено, що використання в якості нанореактора алканоату кадмію з меншою довжиною аліфатичного ланцюга сприяє формуванню наночастинок сульфиду кадмію з меншими розмірами, зростанню часу проведення реакції (від 0.5 до 3 год) та концентрації сульфід-йонів у нанореакторі (до 6 % мол.), не впливає на розмір наночастинок сульфиду кадмію, але призводить до збільшення їх концентрації в мезофазі.

**РЕЗЮМЕ.** Изучены условия синтеза наночастиц сульфида кадмия в ионных жидкокристаллических матрицах алканоатов кадмия в зависимости от длины цепи алканоат-аниона, концентрации сульфид-иона и времени протекания реакции. Методами электронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии 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 alcanoate-anion chain, initial concentration of  $S^{2-}$ , reaction time have been studied. Size of CdS nanoparticles have been estimated by electron spectroscopy and electron transmission microscopy.

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. *Dongzhi Yang, Shukun Xuifan Chen, Wenxing Wang* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2007. -**299**. -P. 153.
4. *Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya.* // J. Colloid and Interface Science. -2006. -**302**. -P. 133.
5. *Клименко И.В., Криничная Е.П., Журавлева Т.С.и др.* // Журн. физ. химии. -2006. -**80**, № 12. -С. 2287—2292.
6. *Швалагин В.В., Раевская А.Е., Стройук А.Л., Кучмиий С.Я.* // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -**43**, № 3. -С. 170—175.
7. *Vossmeyer T., Kotsikas L., Popovic I.G. et al.* // J. Phys. Chem. -1994. -**98**. -P. 7665.
8. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* // Журн. физ. химии. -1999. -**73**, № 2. -С. 264—276.

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

Надійшла 30.12.2008

УДК 546.882/883

**О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус**

### **ВПЛИВ НЕСТЕХІОМЕТРІЇ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ НІОБАТІВ $M^{2+}Nb_2O_6$ , ДЕ $M^{2+}$ — КОБАЛЬТ, ЦИНК**

Досліджено процес отримання колумбїтів цинку та кобальту. Показано, що синтез  $CoNb_2O_6$  і  $ZnNb_2O_6$  проходить по-різному: цинквмісного колумбїту — одностадійно, а кобальтвмісного — з паралельним утворенням фази корунду. В системах  $Co_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  та  $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$  встановлено можливість існування області гомогенності у вузькому концентраційному інтервалі. Показано вплив додаткових фаз на електрофізичні властивості досліджених систем.

Сполуки ніобатів загальною формулою  $MNb_2O_6$  (де  $M$  —  $Mg, Zn, Ni, Co$  тощо) викликають значний науковий та практичний інтерес при розробці нових діелектричних матеріалів з низькими діелектричними втратами ( $tg\delta \ll 10^{-3}$ ) у надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні довжин хвиль [1, 2]. Наприклад, матеріали на основі  $ZnNb_2O_6$  і  $CoNb_2O_6$  з діелектричною проникністю  $\epsilon$  23 та 20 відповідно у діапазоні НВЧ характеризуються високою електричною добротністю ( $Q = 1/tg\delta$ ), яка на частоті 10 ГГц складає 8700 та 8000 ГГц [2]. Застосування таких матеріалів при розробці сучасної НВЧ-апаратури дозволяє значною мірою підвищити чутливість та селективність каналів зв'язку і тим самим забезпечити високу ефективність та надійність передачі даних. Порівняно з магнійвмісними колумбїтами ніобати кобальту та цинку характеризуються дещо нижчими величинами електричної добротності ( $Q = 4000$  на 10 ГГц), проте мають ряд переваг, наприклад, нижчі температури (1100—1200 °С) і тривалості синтезу та спікання (4—8 год), а також значно кращу

температурну стабільність властивостей. Зокрема, температурний коефіцієнт діелектричної проникності ( $\tau_\epsilon$ ) для  $CoNb_2O_6$  становить  $-30 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  на відміну від  $MgNb_2O_6$ , для якого  $\tau_\epsilon = -70 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [2, 3]. Тому ніобати кобальту та цинку є перспективними сполуками для створення нових термостабільних діелектричних НВЧ-матеріалів.

Відомо, що бінарні ніобати типу  $MNb_2O_6$  мають кристалічну структуру колумбїту  $AB_2O_6$ , яка утворена з нескінченних зигзагоподібних ланцюгів кисневих октаєдрів, сполучених спільними ребрами [4]. Для цієї структури характерно упорядкування катіонів, що знаходяться в середині кисневих октаєдрів у позиціях А і В. Таке впорядкування може приводити до зниження діелектричних втрат у колумбїті, що є характерним для багатьох впорядкованих структур [5]. У неупорядкованому або частково впорядкованому стані окремі позиції (як А, так і В) можуть бути розподілені між йонами  $M^{2+}$  і  $Nb^{5+}$  [4], що спричиняє внутрішні напруженості кристалічної ґратки і тим самим призводить до росту діелектрич-