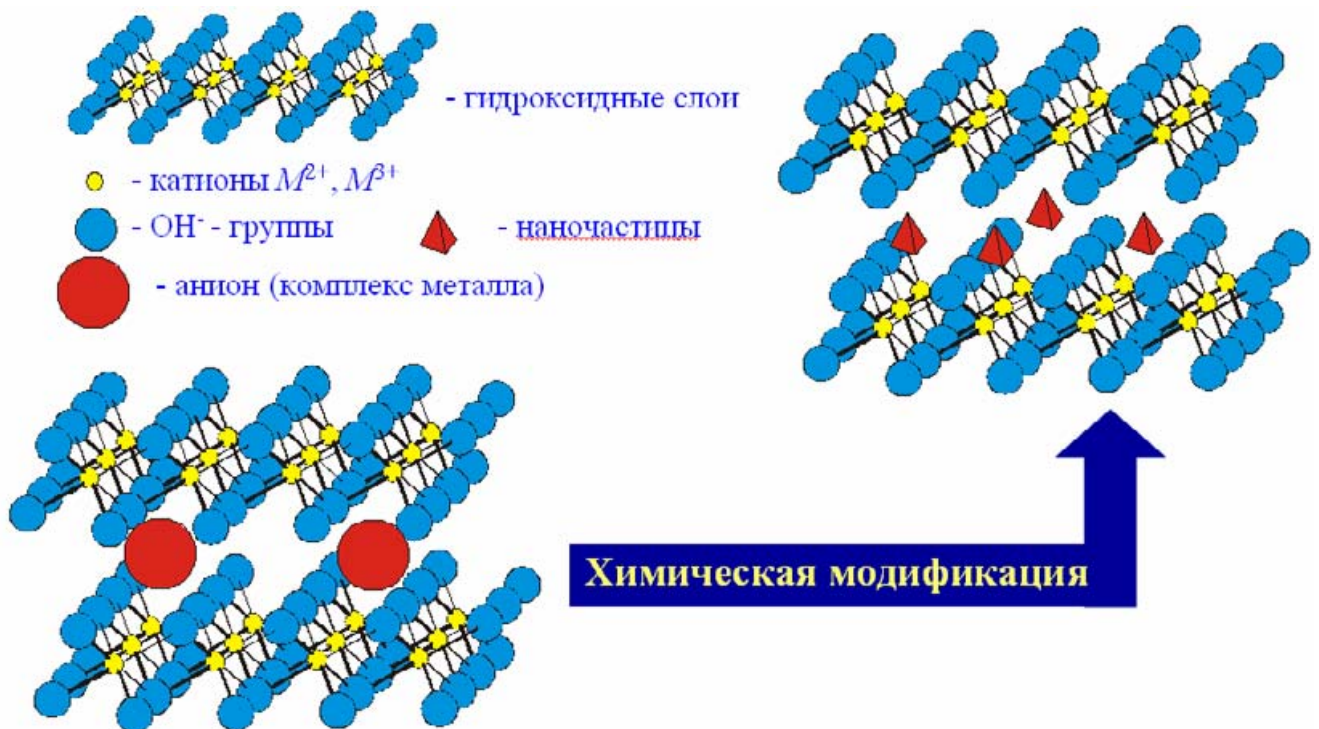


Слоистые двойные гидроксиды

Одной из самых интересных концепций получения нанокомпозитных материалов с заданными физико-химическими свойствами является использование двумерных твердофазных нанореакторов, что связано с химической модификацией замещенных слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Эти соединения по своей структуре похожи на природную глину и состоят из гидроксидных Mg и Al-содержащих слоев, которые

позволяют проводить формирование наночастиц в межслоевом пространстве. При этом реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двумерном нанореакторе. Наличие у СДГ целого ряда уникальных свойств открывает широкие возможности к дизайну нанокомпозитных материалов на их основе.

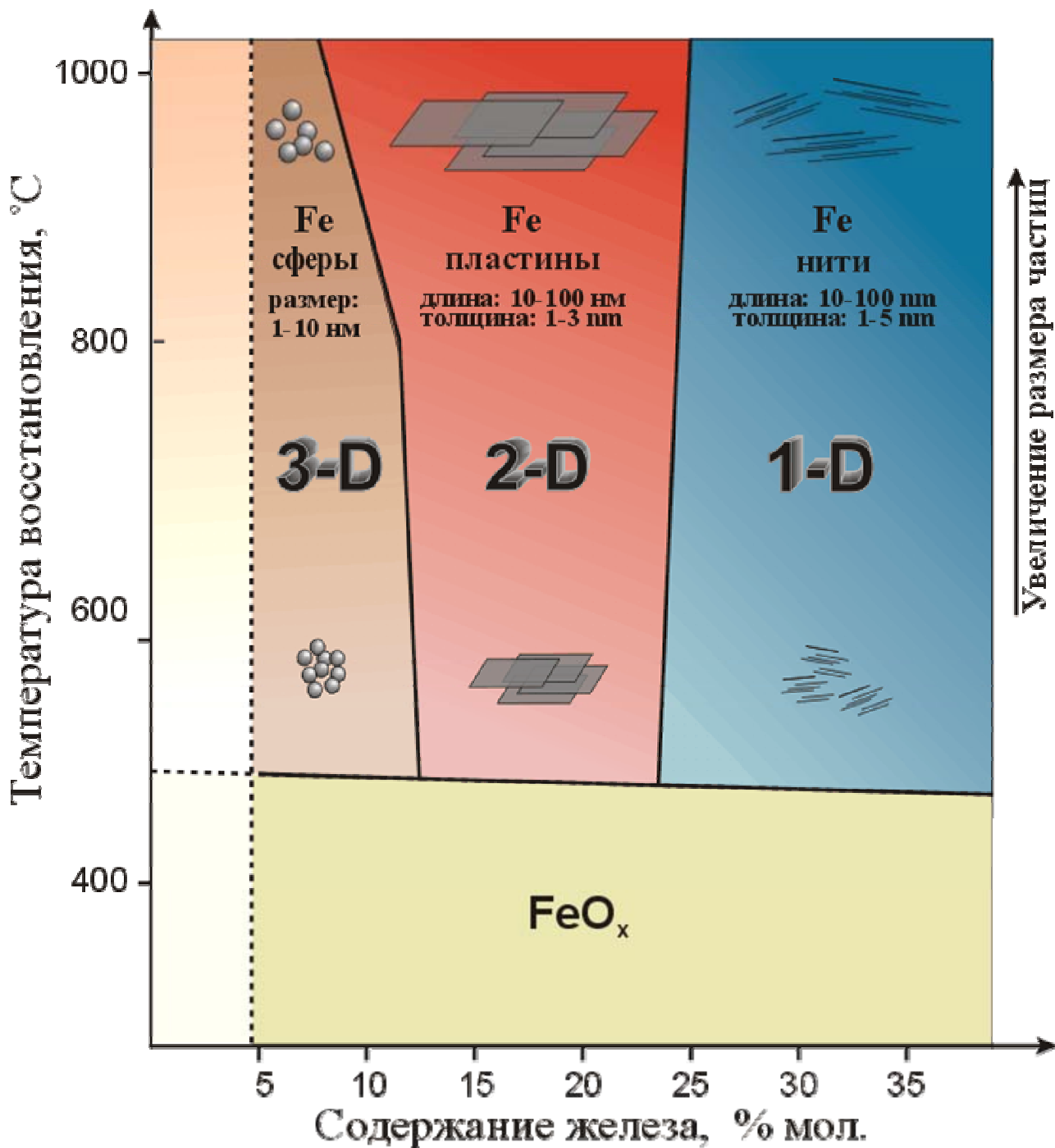


Структура слоистых двойных гидроксидов.

Так, была обнаружена возможность формирования магнитных нанокомпозитов на основе железа, кобальта и никеля, в которых наночастицы металла обладают заданной анизотропией. В зависимости от состава исходных анион-замещенных СДГ наблюдается формирование наночастиц металла различной размерности - от одномерных до трехмерных. Увеличение содержания комплекса в СДГ-матрице приводит к понижению размерности формирующихся наноструктур и к увеличению фактора анизотропии. В то же время температура восстановления практически не влияет на морфологию образующихся наночастиц: при повышении температуры увеличиваются лишь средние размеры наночастиц, а соотношение линейных размеров друг к другу изменяется незначительно.

Варьируя температуру восстановления, можно в достаточно широких пределах изменять размеры формирующихся наночастиц. Аналогичное поведение системы было также подтверждено на примере платиносодержащих СДГ, восстановление которых протекает при более низкой температуре, когда не происходит дегидратация СДГ-матрицы. В то же время, на примере получения наноструктур на основе оксидов железа была показана возможность управления фазовым составом и свойствами наночастиц в матрице с сохранением их морфологии в процессе синтеза.

На примере полупроводниковых нанокомпозитов ($MS/\text{Mg-Al-O}$, $M=\text{Pb, Zn, Cd}$) изучено влияние способа химической модификации анион-замещенных СДГ на свойства синтезируемых композитов.



Образование частиц различной морфологии в системе Mg-Al-Fe(edta)⁻.

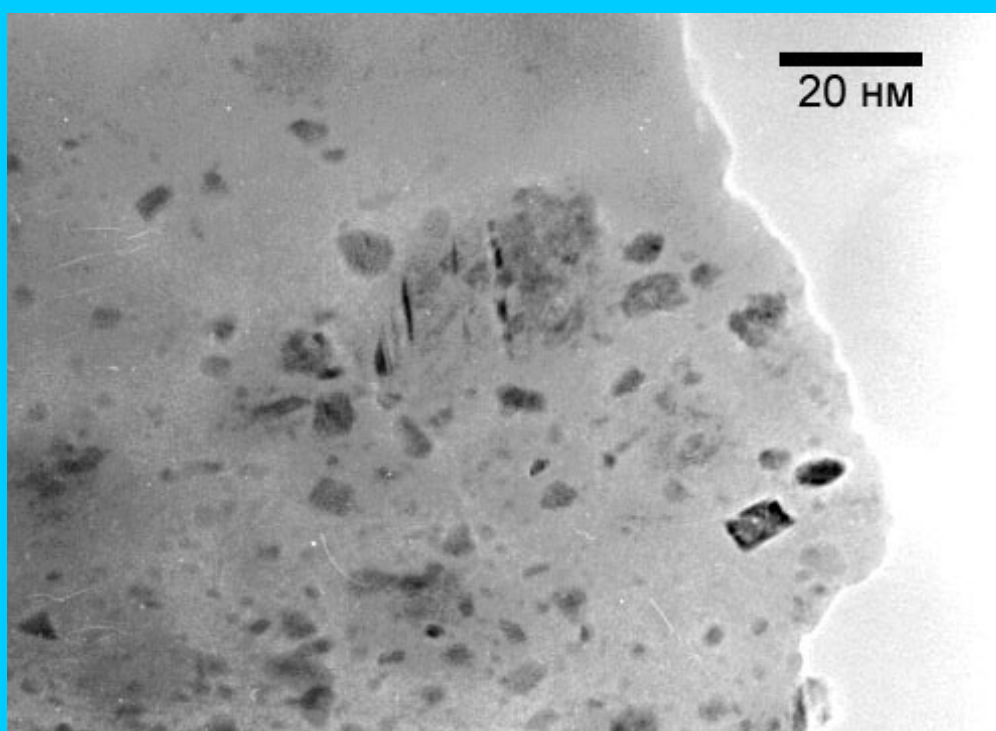
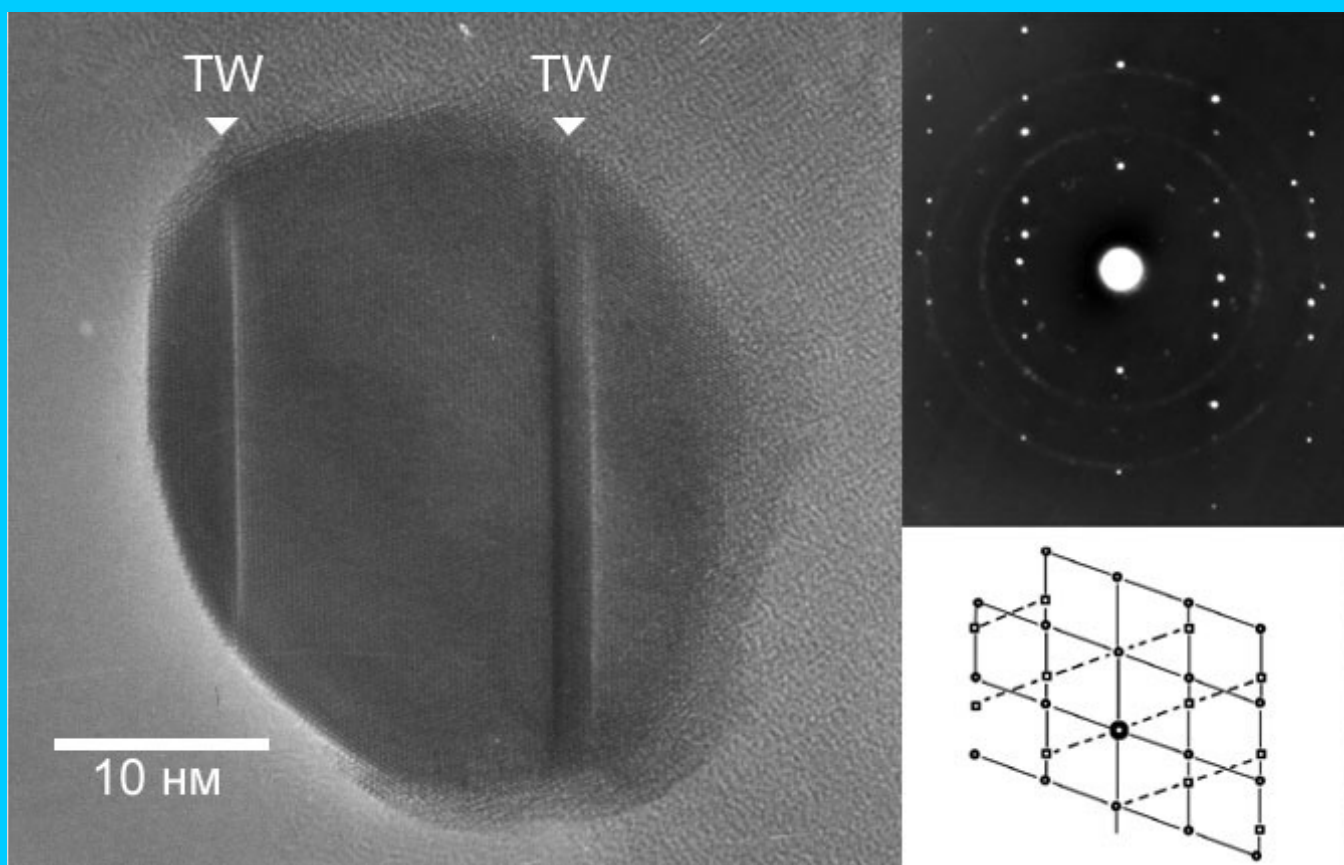
С помощью электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что при УФ-облучении СДГ с интеркалированным комплексом $Pb(S_2O_3)_2^{2-}$ происходит формирование наночастиц PbS в аморфной оболочке, в то время, как при термической модификации СДГ с интеркалированным тиосульфатным комплексом свинца формирование оболочки вокруг наночастиц PbS не наблюдается. Было показано, что в спектре поглощения наноконпозитов с наночастицами в оболочке имеются дополнительные экситонные переходы, которые, как правило, не фиксируются в спектрах PbS. Кроме того, образцы, полученные действием УФ-излучения, характеризуются

интенсивностью люминесценции в видимой области.

Для наноконпозитов PbS/СДГ впервые показана возможность синтеза наноструктур с использованием метода обратимой деструкции СДГ на отдельные гидроксидные слои. Этот метод позволяет значительно лучше контролировать морфологию коллоидных частиц на первом этапе синтеза, а их интеркаляция в СДГ предотвращает процесс агрегирования и защищает от внешних воздействий.

к.х.н. А.В.Лукашин,
к.х.н. А.А.Елисеев,
группа наноматериалов

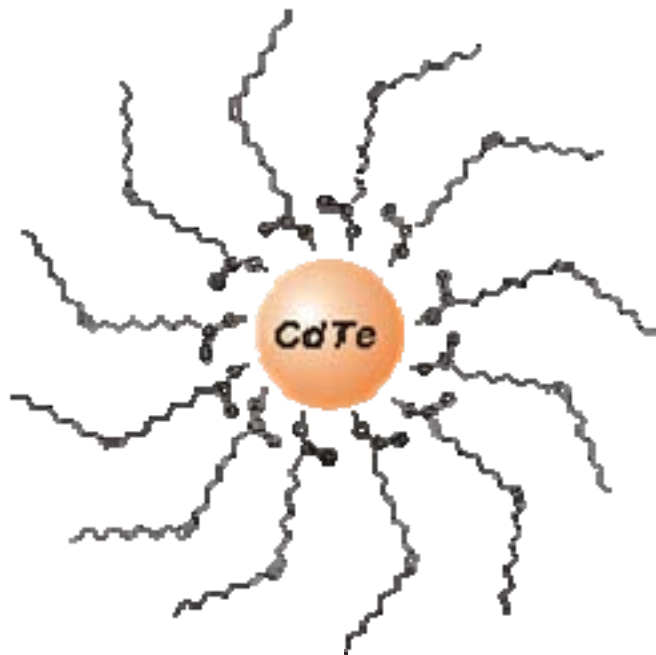
«Сямские близнецы (nanotwins)». Редкий случай наличия двойникового дефекта в наночастице – квантовой точке полупроводника сульфида свинца. Наноккомпозит PbS/СДГ, полученный фотолизом при использовании ультрафиолетового света. Две темные полосы на фотографии – границы двойникового дефекта в нанокристалле. (*просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и микродифракция*)



Электронная микрофотография образца наноккомпозита PbS/СДГ, полученного методом обратимой реструктуризации СДГ.

Квантовые точки

Мир полон слухов о квантовых точках. Для них пророчат множество применений – от новых лазерных устройств до маркеров раковых клеток. Квантовые точки существуют на самом деле и являются одним из важнейших классов наноматериалов. Так, стабилизированные нанокристаллы полупроводников (CdSe, CdTe, CdS, PbSe, PbTe) представляют собой так называемые *коллоидные* квантовые точки.



Схематическое изображение коллоидной квантовой точки.

В таких системах неорганическое полупроводниковое ядро покрыто “шубой” из длинноцепочечного стабилизатора, что обеспечивает отсутствие агрегации и возможность образования коллоидных золей в неполярных растворителях. Размер нанокристаллов находится в диапазоне 2-8 нм, в зависимости от материала и условий получения. В отсутствие растворителя (при высушивании капли золя) формируется плотноупакованная система нанокристаллов. В промежутке между нанокристаллами как раз находятся “шубы” из олеиновой кислоты, которые прозрачны для электронного пучка. В то же время само ядро обладает упорядоченной кристаллической структурой и может давать дифракцию электронного пучка.

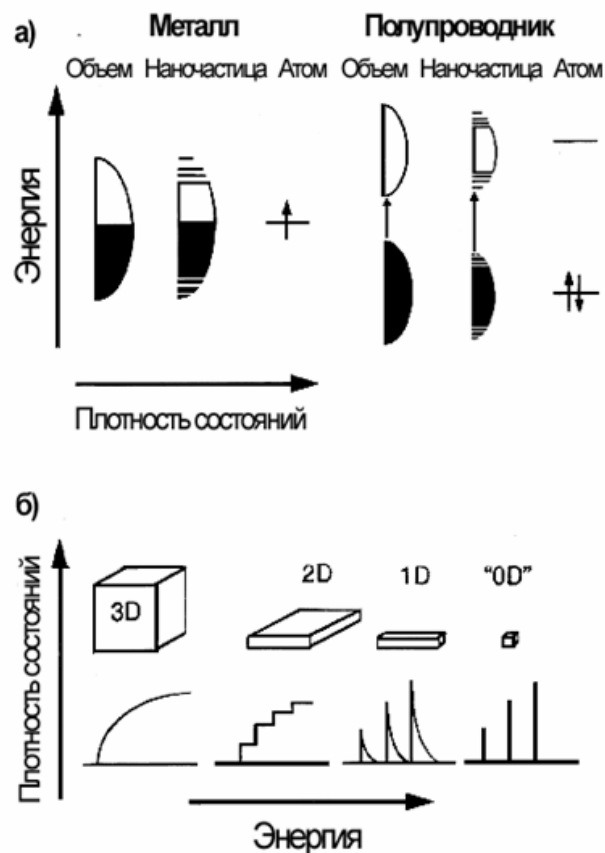


Схема энергетических уровней для объемного полупроводника и нанокристалла.

Огромный интерес к квантовым точкам вызван дискретным характером энергетического спектра электронов, что отличает их от объемных полупроводников с непрерывным спектром носителей заряда. Этот эффект возникает по причине пространственного ограничения движения носителей заряда в квантовой точке в 3-х измерениях. Появление дискретных уровней приводит к изменению таких фундаментальных свойств вещества, как длина волны люминесценции и поглощения. Возможность управления зонной структурой и, таким образом, контроля оптических свойств при варьировании размера нанокристалла позволяет создать на их основе новые люминесцентные материалы, лазеры с перестраиваемой длиной волны, биологические метки и различные оптоэлектронные системы, включая светодиоды, плоские светоизлучающие панели, солнечные батареи. Визуально люминесценция образцов золей квантовых точек полупроводника CdSe с разным диаметром приводит к получению практически всего видимого спектра излучения на одном и том же веществе.

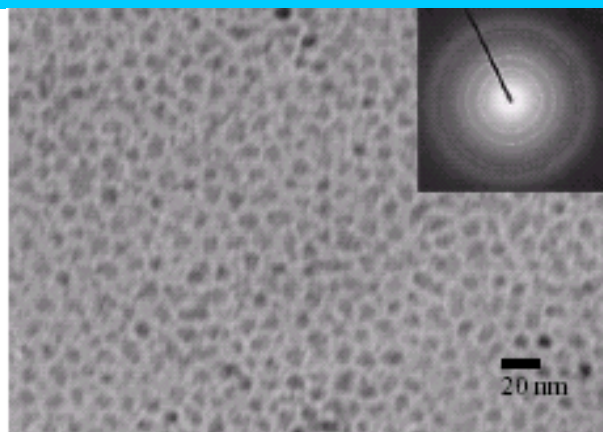
Важно отметить, что люминесцентные свойства не ограничиваются только видимым диапазоном. Можно, например, получить люминесценцию также и в ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра, что делает такие материалы необычайно привлекательными для практических приложений.

к.х.н. Р.Б.Васильев,
лаборатория диагностики
неорганических материалов

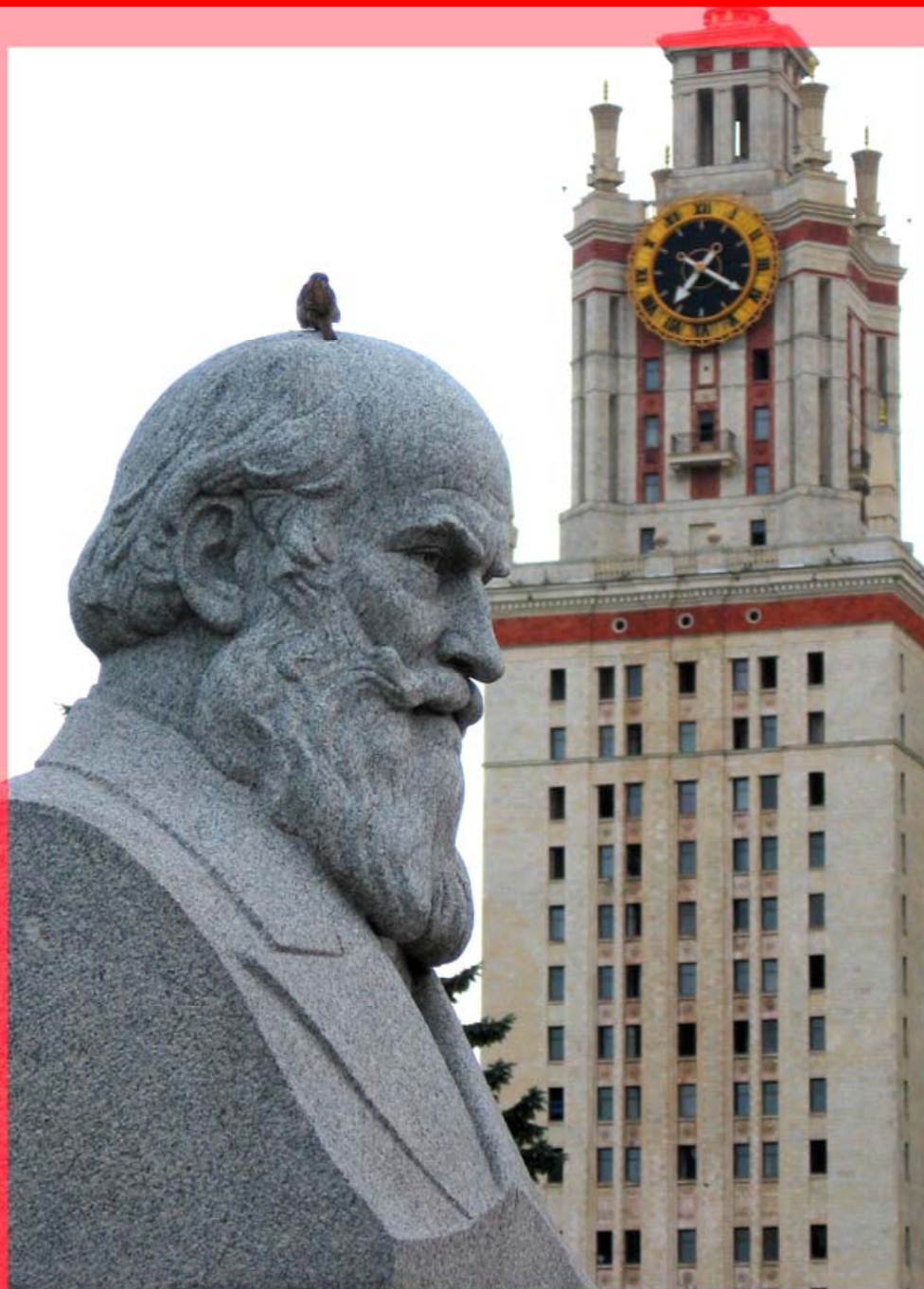
R.B.Vasiliev, S G Dorofeev, D N Dirin, D A Belov, T A Kuznetsova, Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid, Mend. Comm., 2004, 14 (4), 169-171.

Г.А.Шандрюк, А.В.Ребров, Р.Б.Васильев, С.Г.Дорофеев, А.С.Мерекалов, А.М.Гаськов, Р.В.Тальрозе. Стабилизация наночастиц селенида кадмия в жидкокристаллическом полимере. Высокомолекулярные соединения, серия Б, 2005, 47(10), с.1879-1881.

«Нанорадуга». Фотография образцов коллоидных квантовых точек на основе CdSe. Золь CdSe без подсветки (вверху) и его люминесценция под действием ультрафиолета (внизу). Различия в цветности обусловлены различиями в размере наночастиц (так называемый «голубой сдвиг») (*макросъемка*)



Микрофотография высушенной капли золя нанокристаллов PbSe (*просвечивающая электронная микроскопия и микродифракция*)



119992, Москва, Ленинские горы, ФНМ МГУ
fmg.inorg.chem.msu.ru, www.hsms.msu.ru
тел. (495)-939-47-29 факс (495)-939-09-98
goodilin@inorg.chem.msu.ru

Издание осуществлено при поддержке
национальной программы «Образование»
и Российской Академии Наук