

В.Ф. Зінченко¹, В.П. Антонович¹, В.Е. Чигринов²

Особливості ІЧ - спектроскопії нанокompозитів на основі CeO_2 і GeO

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога, м. Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net

²Казенне підприємство спеціального приладобудування „Арсенал”, 8, вул. Московська, м. Київ, 02010, Україна, e-mail: dswon@mail.ru

Досліджено вплив розмірного фактора у нанокompозитах CeO_2 та GeO у матриці CsI на характер ІЧ - спектрів пропускання у діапазоні $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$. Виявлено батохромний зсув та розширення смуг поглинання зв'язків Ce-O та Ge-O , а також виникнення періодичної модуляції спектральних кривих у певних діапазонах наноструктурованих зразків. Останнє пояснено з позицій інтерференції наноструктур.

Ключові слова: ІЧ – спектроскопія, нанокompозит, оксиди церію та германію, смуги поглинання, модуляція спектра.

Стаття постуила до редакції 15.06.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Коливальна спектроскопія, зокрема, ІЧ - спектроскопія є одним з найважливіших методів дослідження й ідентифікації як органічних, так і неорганічних сполук [1]. Зазвичай записують ІЧ спектри пропускання або відбиття полікристалічних зразків, диспергованих у в'язкій рідині (переважно нуйолі) або запресованих у матриці речовини, прозорої в досліджуваному спектральному діапазоні. Найчастіше такою матрицею слугує бромід калію (KBr), що є прозорим в інтервалі хвильових чисел до $350 - 300 \text{ см}^{-1}$ (показник заломлення $n = 1,57$) [2].

При необхідності вивчення ІЧ - спектральних характеристик у більш далекому ІЧ - діапазоні застосовують як матеріал матриці йодид цезію (CsI), що є прозорим у діапазоні до 200 см^{-1} . Його особливістю є більша пластичність і помітно вищій показник заломлення ($n = 1,79$) [2].

При вивченні методом ІЧ - спектроскопії нанорозмірних зразків, вочевидь, треба враховувати особливості спектральних характеристик дисперсних систем типу нанопорошок - матриця. Дійсно, у цьому випадку має місце накладення різних оптичних ефектів на межі поділу матриця - шар наночасток, таких як дифракція, інтерференція, розсіювання, рефракція, оптичне поглинання й ін. [3, 4]. Загальні уявлення про те, як вищевказані ефекти позначаються на ІЧ - спектральних характеристиках, наразі відсутні.

У даній роботі розпочато спробу експериментального встановлення цих особливостей

оптичного поведіння нанокompозитів у порівнянні з полікристалічними аналогами на основі оксидних сполук церію й германію, а, саме, CeO_2 і GeO . Вибір об'єктів дослідження пояснюється наступними міркуваннями. В останні роки нанокристалічний CeO_2 широко досліджують у зв'язку з перспективами його практичного застосування як біоактивного матеріалу для медицини [5, 6], каталізаторів різних хімічних процесів й ін. З іншого боку, оксиди й халькогеніди германію вельми схильні до формування рентгеноаморфних (досить імовірно, наноструктурованих) матеріалів, композитів і тонких плівок [7, 8]. Завдяки цьому вони знаходять зростаюче застосування в оптоелектроніці, нанофотоніці, інфрачервоній оптиці й в інших областях сучасної техніки. У той же час ІЧ - спектри наноструктурованих систем на основі зазначених речовин (як і інших нанооб'єктів) вивчені недостатньо.

I. Вихідні реактиви та методика експерименту

Синтез наноструктурованих зразків CeO_2 проводився за методикою, детально описаною в [5, 9, 10]. Один зі зразків надалі піддавався термообробці при $800 \text{ }^\circ\text{C}$. У якості полікристалічного CeO_2 використано продажний препарат (кваліфікації чда). В якості рентгеноаморфного оксиду германія використано продажний препарат (кваліфікації хч, виробництва ПО „Хімреактив”). Як модельний

Таблиця 1

Положення й інтенсивність смуг поглинання в ІЧ - діапазоні спектра

Зразок	Хвильове число / інтенсивність, cm^{-1} / %					Примітка	
Полікристалічний CeO_2				514,8*	352,4/42		
Нанокристалічний CeO_2 (після синтезу)				495,1	303,3	307,0/21	Виразна модуляція при $2000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta \tilde{\nu} = 28\text{-}32 \text{ cm}^{-1}$)
Нанокристалічний CeO_2 , прожарений при $800 \text{ }^\circ\text{C}$				549,2*	332,8/22		
GeO (вихідний препарат)		874,2/5	582,3	504,0	326,4		Виразна модуляція при $1500\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta \tilde{\nu} = 20\text{-}24 \text{ cm}^{-1}$)
GeO , прожарений при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год.		868,2/3	579,3	504,0	326,4		Виразна модуляція при $2000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta \tilde{\nu} = 19\text{-}21 \text{ cm}^{-1}$)
Механічна суміш порошків (шихта) Ge та GeO_2	961,5	877,3/16		552,2	338,5		
Шихта, прожарена при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год.	958,5	874,2/15		546,2	332,4		Виразна модуляція при $1000\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta \tilde{\nu} \sim 13 \text{ cm}^{-1}$)

Примітка: *плече, перегин

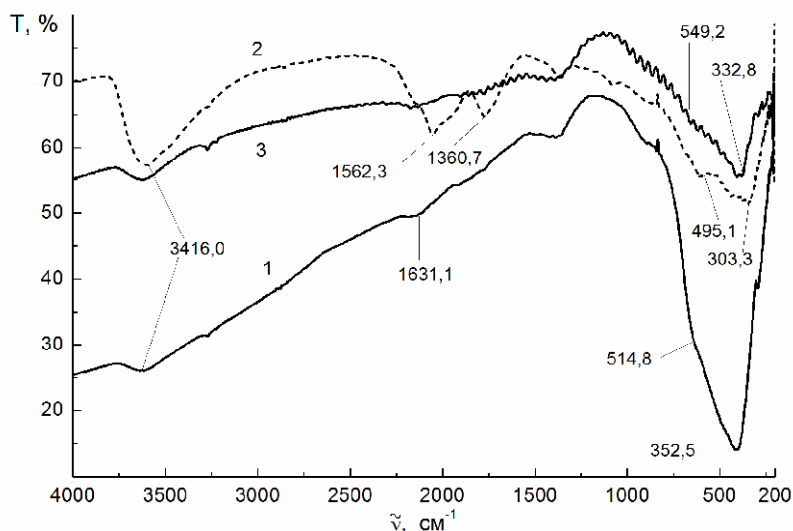


Рис 1. ІЧ - спектри пропускання зразків CeO_2 : 1 – полікристалічний зразок, 2 – нанокристалічний зразок (після синтезу), 3 – нанокристалічний зразок, прожарений при $800 \text{ }^\circ\text{C}$

зразок використовували систему $\text{GeO} - \text{GeO}_2$. Компонентами цієї системи слугували германій напівпровідникової чистоти марки ГЭ та GeO_2 марки ТУ 0413-95-78, кваліфікації ос.ч. Зразки системи $\text{GeO} - \text{GeO}_2$ отримані змішуванням дрібнодисперсних компонентів, пресуванням шихти в таблетки й наступним їх випалом у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі РНТС 80 –

450 виробництва фірми Nabertherm (Німеччина) у середовищі високочистого інертного газу (аргону). Додаткове очищення аргону від слідів кисню й води проводили за допомогою системи очищення інертного газу фірми Valco Instruments Co Inc. (VICI, США). Аналогічну процедуру пресування й високотемпературної обробки проводили з GeO . Температура обробки становила $650 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$ і

обмежувалася тим її значенням, при якому спостерігається помітна легкість одного з компонентів або продуктів реакції (а саме, GeO).

Коливальні (ІЧ) - спектри знімали в режимі пропускання зразків, запресованих у матрицю CsI високої чистоти (кваліфікації ос.ч), попередньо прогрітого при 180 °С, у масовому співвідношенні 1:20, на Фур'є-спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer у діапазоні хвильових чисел ($\tilde{\nu}$) 4000 - 200 см^{-1} .

II. Результати експерименту та їх обговорення

ІЧ - спектри пропускання зразків CeO_2 представлені на рис. 1. Впадає в око істотне розходження в їхньому вигляді для нанокompatитів різного гранулометричного складу. Так, прозорість полікристалічного CeO_2 (крива 1) закономірно зростає зі зменшенням хвильового числа, що пояснюється більшою здатністю довгохвильового випромінювання до огинання великих перешкод, якимись для них є кристали розміром 10 – 20 мкм. Ця залежність є слабо вираженою для нанокompatитів з розміром часток CeO_2 в 20 нм (крива 2) і практично відсутня для нанокompatитів CeO_2 з розміром часток 2 – 3 нм (крива 3), оскільки співвідношення розмір частки / довжина хвилі в останньому випадку є вельми незначним. Впадає в око виразність в останньому випадку смуг поглинання, обумовлених валентними ($\tilde{\nu} = 3400 - 3500 \text{ см}^{-1}$) і деформаційними ($\tilde{\nu} = 1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$) коливаннями сорбованих або хімічно зв'язаних молекул H_2O . Ці смуги для полікристалічного або нанокристалічного CeO_2 із середнім розміром часток виражені (зі зрозумілих причин) помітно слабкіше. Широка, слабо структурована, але інтенсивна смуга поглинання в діапазоні $\tilde{\nu} = 300 - 1000 \text{ см}^{-1}$ полікристалічного зразка CeO_2 обумовлена решітковими коливаннями Ce – O базового матеріалу, що кристалізується в кубічній сингонії (рис. 1, крива 1). Аналогічна смуга для нанокристалічних зразків CeO_2 (рис. 1, криві 2, 3) має значно меншу інтенсивність, краще розділена й, що важливо, проявляє помітний батохромний зсув в порівнянні з полікристалічним матеріалом (табл. 1). Цей зсув є тим сильнішим, чим меншим є розміри наночастинок CeO_2 . Вочевидь, це є характерною рисою нанокompatитів як прояв розмірно-квантового ефекту в них.

Звертає на себе увагу ще одна особливість, що вельми яскраво проявляється для нанокompatиту, що складається з наночастинок середнього розміру – 20 – 30 нм (рис. 1, крива 3): починаючи з $\tilde{\nu} = 2000 \text{ см}^{-1}$ і аж до 200 см^{-1} , ІЧ - спектральна залежність нібито модулюється накладанням на неї періодичної функції („зубчастість“) з періодом $\Delta\tilde{\nu} = 28 - 32 \text{ см}^{-1}$. Таке поведіння (досить строга періодичність, її ослаблення в області смуг поглинання, прояв у певному діапазоні хвильових чисел і розмірів часток) виявлено вперше у цій роботі й, наскільки нам відомо, у літературі не описано. Причиною

виникнення подібного явища, мабуть, є інтерференція випромінювання певних довжин хвиль із нанокompatитами аналогічно тому, як це має місце в тонкошарових покриттях. Умовою інтерференції в них є наступне співвідношення [11]:

$$M\lambda = 4nd, \quad (1)$$

де m – число мінімумів (максимумів) на інтерференційній картині, λ – довжина хвилі, d – товщина шару (розмір наночастки). Умови мінімумів дотримуються при співвідношенні $n\lambda < \pi d$, а умова максимумів – при зворотному співвідношенні; індекси при показниках заломлення ставляться, відповідно, до матеріалу часток і матриці (CsI). У випадку досліджуваних систем дотримується саме друга умова, за винятком системи Ge- GeO_2 , у якій один з компонентів (GeO_2) має нижче значення n , ніж матриця. З наведеного вище рівняння випливає, що число максимумів (при $\lambda = \text{const}$) зростає зі збільшенням оптичної товщини, тобто nd , і при досить великій товщині (розмірах часток) максимумами зливаються у суцільну лінію; навпаки, при зменшенні товщини настає момент, коли m стає меншим за 1, тобто інтерференційні максимума зникають. Таким чином, для даної довжини хвилі є оптимальні розміри часток, при яких проявляються добре розділені інтерференційні максимума. Слід врахувати, що наведене вище співвідношення є справедливим лише для монохроматичного випромінювання ($\lambda = \text{const}$) і монодисперсних систем ($d = \text{const}$), тому реальна інтерференційна картина (модуляція) матиме більше складний характер.

Не можна виключати також будь-яких інших явищ, включаючи обертово-коливальні рухи слабо зв'язаних наночастинок у мікропорожнинах матриці нанокompatита, яким є досліджуваний зразок. Очевидно, зі збільшенням до мікророзмірів або зменшенням до нижніх меж нанорозмірності співвідношення факторів довжина хвилі / розмір частки / відмінність у значеннях показників заломлення стає несприятливим для прояву вищеописаної модуляції ІЧ - спектрів, і „зубчаста“ картина має зникнути.

ІЧ - спектральні характеристики зразків GeO – вихідного матеріалу (рис. 2, крива 1) і продукту термообробки (рис. 2, крива 2) – мають ті ж особливості, що й ІЧ - спектри нанокристалічного CeO_2 , що пройшли високотемпературну термообробку (рис. 1, крива 3). Вони проявляють слабку залежність пропускання від хвильового числа, і практично у всьому діапазоні $\tilde{\nu}$, особливо, в інтервалі $\tilde{\nu} = 2000 - 200 \text{ см}^{-1}$ – періодичну модуляцію $\Delta\tilde{\nu} = 20 - 24$ і $19 - 21 \text{ см}^{-1}$, відповідно. При цьому спостерігається значне розширення як смуг коливань H_2O , так і основних смуг решіткових коливань Ge – O в області $\tilde{\nu} = 1000 - 300 \text{ см}^{-1}$. Як впливає з табл. 1, високотемпературна обробка призводить до істотного зменшення інтенсивності основних смуг (а отже, до їх розширення), а також помітного батохромного зсуву цих смуг, очевидно, через посилення нанодисперсного характеру GeO. Механізм цього явища є поки що нез'ясованим.

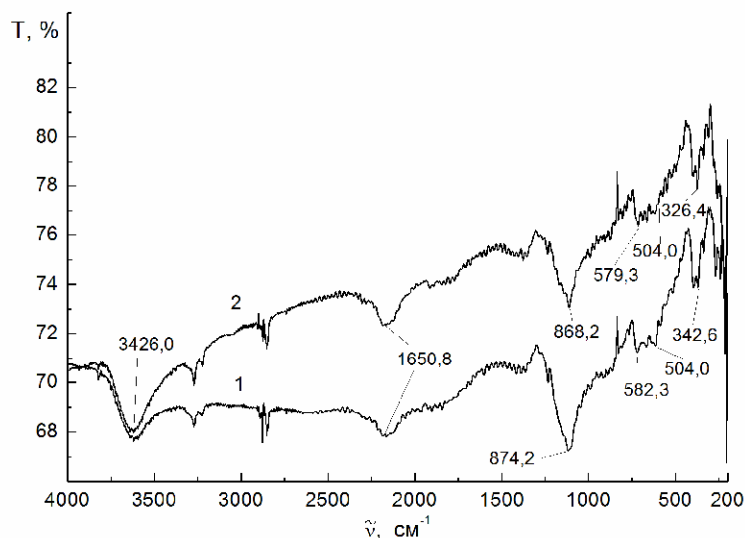


Рис. 2. ІЧ - спектри пропускання зразків GeO: 1 – вихідний препарат, 2 – зразок, прожарений при 700°C протягом 1 год

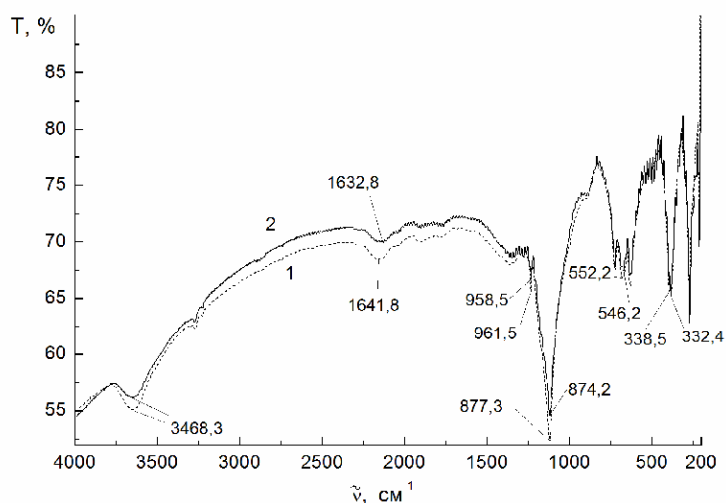


Рис. 3. ІЧ - спектри пропускання зразків системи Ge-GeO₂ (1:1): 1 – механічна суміш порошків (шихта), 2 – шихта, прожарена при 700°C протягом 1 год

Автори даної роботи спробували прояснити картину, моделюючи утворення GeO у системі Ge-GeO₂ шляхом її високотемпературної обробки. Як впливає з рис. 3, ІЧ - спектри системи до (крива 1) і після (крива 2) термообробки є досить подібними між собою. Це проявляється в наявності на спектрах обох зразків смуг поглинання H₂O і Si-O у відповідних діапазонах $\tilde{\nu}$ (смуга H₂O стає помітно менш інтенсивною зі зрозумілих причин), а також смуг поглинання решіткових коливань Ge-O в аналогічному діапазоні, але значно більше виражених у порівнянні з такими для GeO. Істотна залежність пропускання від хвильового числа в сполученні з гостротою й роздільністю піків вказує на мікросталічну структуру зразків. Проте, ІЧ - спектр зразка після термообробки (рис. 3, крива 2) набуває, починаючи з 1000 см⁻¹, модульований („зубчастий“) характер (за винятком безпосередньо самих смуг поглинання). Крім того, (табл. 1),

спостерігається розширення основних смуг поглинання та їх батохромний зсув. Це свідчить про появу – видимо, у досить незначній кількості – нанокристалічної складової у прожареному зразку системи Ge - GeO₂. Причиною її виникнення може бути перебіг – знов-таки в незначному ступені – реакції взаємодії між компонентами за схемою:



Висновки

1. Встановлено особливості ІЧ - спектрів пропускання у діапазоні 4000 – 200 см⁻¹ нанокompatивів CeO₂ та GeO у матриці CsI, що полягають у батохромному зсуві, розширенні смуг поглинання зразків, а також періодичні модуляції спектральних характеристик.

2. Метод ІЧ - спектроскопії може бути

використано як досить чутливий інструмент для якісної ідентифікації наноструктурованих систем.

конструктивне обговорення результатів спектроскопічних досліджень і корисні поради та д.х.н. Іванову В.К. (Інститут загальної та неорганічної хімії РАН) за надані зразки нанокристалічного діоксиду церію.

Автори статті вдячні проф. Дмитруку Н.Л. (Інститут фізики напівпровідників ім. В.Е. Лашкар'єва НАН України) за плідне й

- [1] Ju. Bekker. Spektroskopija (Tehnosfera, Moskva, 2009).
- [2] A. Gordon, R. Ford. Sputnik himika. Per. s angl. pod red. E.L. Rozenberga, S.I. Koppel' (Mir, Moskva, 1976).
- [3] Ch. Pul–ml., F. Oujens. Nanotehnologii. Izdanie 4-e, ispravlennoe i dopolnennoe (Tehnosfera, Moskva, 2009).
- [4] Є.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ (Naukova dumka, Kiev, 1999).
- [5] V.K. Ivanov, O.S. Polezhaeva, Ju.D. Tret'jakov. Ros. him. zhurn, LIII (2), 56 (2009).
- [6] A.V. Borisov, A.N. Shmyreva, N.V. Maksimchuk. Nanosistemy, nanomaterialy, nanotehnologii 7(1), 245 (2009).
- [7] R.R. Romanjuk, O.G. Mikolajchuk. Physics and Chemistry of Solid State 8(2), 317 (2007).
- [8] D.I. Bleckan. Kristallicheskie i stekloobraznye hal'kogenidy Si, Ge, Sn i splavy na ih osnove (Vidaniivctvo Zakarpattja, Uzhgorod, 2004).
- [9] D.V. Drobot, A.V. Chub, V.V. Voronov, P.P. Fedorov, V.K. Ivanov, O.S. Polezhaeva. Neorgan. materialy 44(8), 966 (2008).
- [10] V.K. Ivanov, G.P. Kopica, A.E. Baranchikov, S.V. Grigor'ev, V.V. Runov, V. Garamus. Zhurn. neorgan. himii 54(12), 1939 (2009).
- [11] Spravochnik tehnologa-optika / I.Ja. Bubis, V.A. Vejdenbah i dr. Pod obshh. red. S.M.Kuznecova i M.A.Okatova (Mashinostroenie, Leningr. otd-іe, Leningrad, 1983).

V.F. Zinchenko¹, V.P. Antonovich¹, V.E. Chygrynov²

Peculiarities of IR Spectroscopy of CeO₂, GeO - Based Nano-composites

1A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine,
86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: vfzinchenko@ukr.net
2Central Design Office "Arsenal", 8, Moscovska Street, 02010, Kyiv, Ukraine, e-mail: dswon@mail.ru

Effect of nano-scale factor on the character of IR transmittance spectra of the nano-composites of CeO₂ and GeO in the CsI matrix are studied in the interval of 4000 - 200 cm⁻¹. The bathochromic shift and broadening of absorption Ce - O and Ge - O bands as well as periodic modulation of the spectral curves in the certain intervals of a spectrum for nano-structured specimens is revealed. The last is interpreted basing on the interference of nano-structures.

Keywords: IR spectroscopy, nano-composite, Cerium and Germanium oxides, absorption bands, modulation of a spectrum.