

9. Arshad M. K. Characterization of intermetallic growth of gold ball bonds on aluminum bond pads [Текст] / M. K. Md Arshad, L. M. Fung, M. N. Md. Noor, U. Hashim // International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME). — 2008. — V. 3. — № 2. — P. 187–197.
10. Breach C. D. Intermetallic growth in gold ball bonds aged at 175C: comparison between two 4N wires of different chemistry [Текст] / C. D. Breach, F. W. Wulff // Gold Bulletin. — 2009. — V. 42. — № 2. — P. 92–105.
11. Gam S.-A. Effects of Cu and Pd Addition on Au Bonding Wire/Al Pad Interfacial Reactions and Bond Reliability [Текст] / Gam S.-A., Kim H.-J., Cho J.-S., Park Y.-J., Moon J.-T., Paik K.-W. // Journal of Electronic Materials. — 2006. — V. 35. — № 11. — P. 2048–2055.
12. Mehrer H. Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes [Текст] / H. Mehrer. — Springer Series in Solid-State Sciences. — 2007. — Vol. 155. — 654 p.
13. Богатырьов А. О. Моделирование многофазной диффузии в бинарной металлической системе [Текст] / Богатырьов А. О., Красношлык Н. А. // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». — 2010. — Т. 185. — С. 80–91.

УДК 678./8; 678:66.08/09

СИНТЕЗ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ НАНОКОМПЗИТІВ $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ З ФУНКЦІОНАЛЬНОЮ ПОЛІМЕРНОЮ ОБОЛОНКОЮ

О. В. Шаповал

Аспірант*

Контактний тел.: 063-040-54-94

E-mail: ShapovalAV86@gmail.com

Н. Є. Мітіна

Кандидат хімічних наук, науковий співробітник*

E-mail: nem@polynet.lviv.ua

О. С. Заіченко

Кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник*

E-mail: zaichenko@polynet.lviv.ua

А. С. Волошиновський

Доктор фізико-математичних наук, професор**

E-mail: volosh@physics.wups.lviv.ua

В. В. Вістовський

Кандидат фізико-математичних наук, асистент**

E-mail: vistvv@gmail.com

*Кафедра органічної хімії

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79000

Контактний тел.: (032) 258-23-90

**Кафедра експериментальної фізики

Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Кирила Мефодія, 8, м. Львів, Україна, 79000

Контактний тел.: (032) 258-23-90

Досліджено процес одержання люмінесцентних наночастинок LaPO_4 методом гомогенної нуклеації, допованих катионом Eu^{3+} , в присутності функціональних олігопероксидів. В результаті утворюються люмінесцентні нанокмпозити з контрольованою кристалічною структурою, що володіють реакційною функціональною оболонкою.

Ключові слова: люмінесцентні нанокмпозити, функціональні олігопероксиди, лантанойди.

Исследован процесс получения люминесцентных наночастиц LaPO_4 методом гомогенной нуклеации, допированных катионом Eu^{3+} , в присутствии функциональных олигопероксидов. В результате образуются люминесцентные нанокмпозиты с контролируемой кристаллической структурой, которые обладают реакционной функциональной оболочкой.

Ключевые слова: люминесцентные нанокмпозиты, функциональные олигопероксиды, лантанойды.

The process of obtaining a luminescent nanoparticles LaPO_4 via techniques of homogeneous nucleation, doped Eu^{3+} cation, in the presence of functional oligoperoxide. The forming luminescent nanocomposites, coated with functional reactive shell, as a result this method.

Keywords: luminescent nanocomposites, oligoperoxide surfactants, lanthanide.

Вступ

Сучасні розробки нанотехнологій дозволили отримати новий клас люмінесцентних нанокмпозитів. Вони володіють широким спектром поглинання і ярко вира-

женим вузьким піком люмінесценції у видимій частині спектру. Один із перспективних шляхів застосування нанокмпозитів в наш час є використання їх як сенсорів для біомолекул і медичних діагностичних систем. Такі нанокмпозити можуть бути використані як мічені

нанорозмірні системи доставки ліків, ДНК та РНК [1, 2]. Ці люмінесцентні частинки мають певні переваги над забарвленими молекулами, оскільки вони менш токсичні, надзвичайно високочутливі, мають підвищену хімічну і фото стабільність. В останні роки проводять інтенсивні дослідження впливу складу і будови металовмісних полімерів на їх люмінесцентні властивості. Так звані, поліфункціональні і, в тому числі, полімерні пероксиди, є порівняно новими перспективними радикальними ініціаторами, що забезпечують цілеспрямоване керування синтезом та властивостями полімерів [3, 4]. Дослідження у даній галузі об'єднують матеріалознавство [5], органічну та неорганічну хімію, хімію високомолекулярних сполук, хімію дисперсних систем та міжфазних поверхонь [6, 7] що свідчить не тільки про актуальність таких композитних матеріалів, а й про необхідність створення простих і відтворюваних методів їх отримання та використання. Можливості керування процесами формування і будовою люмінесцентної частинки, поведінкою макромолекул на межі розділу фаз зумовлюють, у кінцевому рахунку, експлуатаційні характеристики люмінесцентних наноккомпозитів.

Експериментальна частина

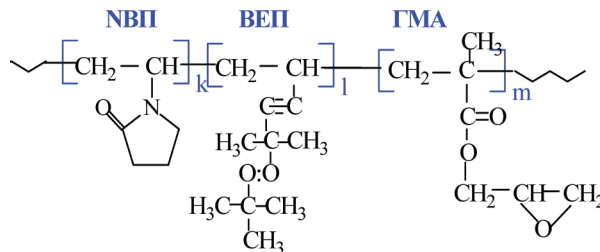
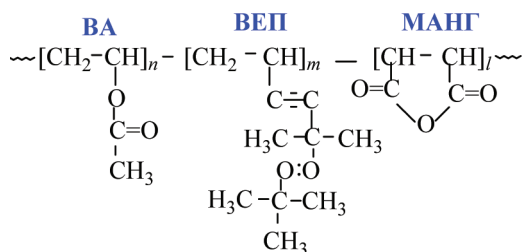
В дані роботі представлено дослідження процесу синтезу поліфункціональних люмінесцентних наноккомпозитів LaPO₄, допованих катіонами європію, що складається з люмінесцентного ядра та біосумісної полімерної оболочки. Синтез здійснювали методом гомогенної нуклеації із водних розчинів з відповідних солей в присутності поверхнево-активних олігопероксидів, як темплатів і модифікаторів поверхні одночасно, що здатні утворювати вільні радикали в широкому діапазоні температур та забезпечувати контрольований перебіг полімеризації.

Частинки отримуються за реакцією сольового обміну:



В результаті синтезу утворюються малорозчинні у воді наночастинки LaPO₄ доповані Eu³⁺, стабілізовані поверхневим шаром олігопероксидів. Внаслідок такої модифікації поверхні частинки можна функціоналізувати потрібним чином за рахунок наявності пероксидних груп полімеру.

Як функціональні реакційно здатні модифікатори використовували олігопероксидні модифікатори (ОПМ), представлені нижче структури, на основі кополімерів вінілацетату (ВА) – 5-(трет-бутилперокси)-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕР) – малеїнової кислоти (МК) та N-вінілпіролідону (NВП) – 5-(трет-бутилперокси) – 5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕР) – гліцидил метакрилату (ГМА) загальної формули:



В табл. 1 приведені функціональний склад та молекулярні маси використаних поверхнево-активних олігомерів.

Таблиця 1

Характеристики олігопероксидних поверхнево-активних модифікаторів

Склад кополімеру, % мол					Молекулярна маса кополімеру, г/моль	ККМ, г/л	Поверхневий натяг 5% водного розчину, мН/м
ВА	NВП	ВЕР	МАНГ	ГМА			
22,8	—	32,2	45,0	—	2000	0,75	34,5
—	78,0	12,0	—	10,0	3000	1,03	42,4

Розмір одержаних частинок були визначені ТЕМ-спектроскопією (рис. 1) та методом рентгеноструктурного аналізу (табл. 2). Отримані цим методом частинки мають розмір 4–7 нм.

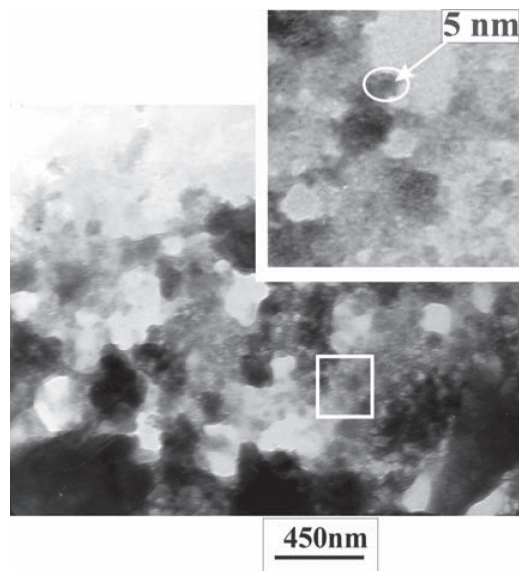


Рис. 1. ТЕМ зображення наночастинок LaPO₄, отриманих в присутності 2,5 % ОПМ (2) (збільшення 3000)

Досліджувались дифрактограми частинок LaPO₄ доповані Eu, отриманих без ОПМ (Eu-1), в присутності 1% ОПМ (Eu-2), 2,5% ОПМ (Eu-3) і 5% ОПМ (Eu-4). Структурні параметри, одержані з даних дифрактограм, наведені в табл. 2. З експериментальних даних видно, що величина розміру утворених наночастинок залежить від концентрації поверхнево-активного олігомеру, і із

збільшенням його концентрації у розчині веде до зменшення їх розміру.

Таблиця 2

Структурні параметри LaPO₄-Eu

Зразок	[ОПМ] % у водн. розчині	L, nm	a, Å	c, Å	c/a
Eu-1	0	5,4 ± 0,2	7,24	6,41	0,91
Eu-2	1	5,6 ± 0,5	6,98	6,45	0,92
Eu-3	2,5	4,9 ± 0,2	6,98	6,47	0,92
Eu-4	5	4,8 ± 0,2	7,12	6,35	0,89

(L – середній розмір нанокристалів LaPO₄, a, c – оцінені параметри елементарної комірки LaPO₄)

Природа ОПМ має суттєвий вплив на розмір утворюваних наночастинок та величину максимальної сорбції олігомерних молекул на їх поверхню. Результати показали (табл. 3), що наявність і кількість карбоксильних груп у структурі олігомеру, здатних до хімічної взаємодії з утворюваними наночастинами солей лантанідів, впливають не лише на контроль їхнього розміру та звуження розподілу наночастинок за розміром, але й одночасно сорбцію молекул олігомерів на свіже утвореній поверхні зародків наночастинок, яка обмежує їх подальше зростання і забезпечує цільову функціоналізацію.

Таблиця 3

Характеристика наночастинок LaPO₄, допованих катіонами Eu, ([Eu] = 3,5 %), отриманих в присутності поверхнево-активних речовин

№ зразка	Модифікатор	Концентрація модифікатора в розчині, %	Розмір первинних нанокристалів, нм	Сорбція модифікатора на поверхню LaPO ₄ , %
Eu-R	Ріцинокс	2,5	9,1	1,2
Eu-AR	НВП-ВЕР-ГМА	2,5	8,5	3,2
Eu-P	ПЕГ-себацінат	2,5	8,9	5,8
Eu-ОРМ	ВА-ВЕР-МАНГ	2,5	4,9	18,6

Дослідження інфрачервоних спектрів люмінесцентних наночастинок, отриманих гомогенною нуклеацією, в присутності функціональних поверхнево-активних олігомерів, підтверджує наявність на їхній поверхні незворотно іммобілізованих молекул сурфактантів (рис. 2).

Представлені ІЧ – спектри поглинання, на яких для зразків, отриманих в присутності ОПМ, спостерігається наявність піків, характерних для груп $\begin{matrix} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{matrix}$ (1720 см⁻¹) і $\begin{matrix} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O}- \end{matrix}$ (1639 см⁻¹), які входять до складу ОПМ (ВА-ВЕР-МАНГ). Спектр зразка, отриманого без ОПМ відповідних піків немає. Наявність смуги поглинання в області 1639 см⁻¹ підтверджує хімічне (сольове) зв'язування карбоксилвмісних молекул олігопероксиду з катіонами рідкісно земельних елементів на поверхні наночастинок.

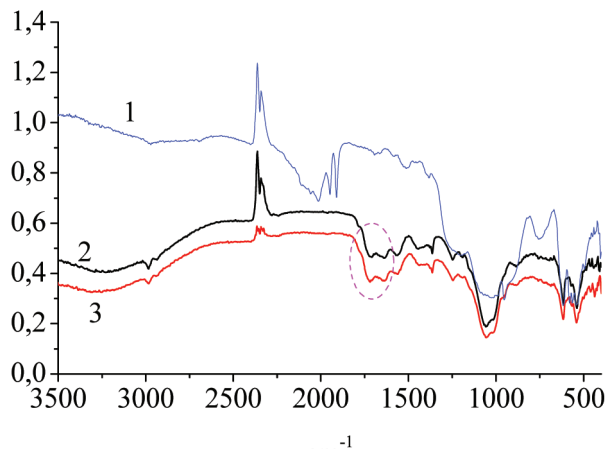


Рис. 2. ФП-ІЧ — спектри наночастинок LaPO₄, отриманих без ОПМ (1) та в присутності 1 % ОПМ (2) і 2,5 % ОПМ (3)

Наявність радикалоутворюючих пероксидних груп у незворотно зв'язаних із поверхню частинок полімерній оболонці забезпечує не тільки додаткову можливість контролю розміру але і їх цільову функціоналізацію шляхом прищеплення полімерних ланцюгів із регульованою довжиною та складом.

Із спектрів збудження (рис. 3.) наночастинок з оболонкою модифікатора видно, що наявна оболонка істотно екранує люмінесцентне мінеральне ядро наночастинок і інтенсивність люмінесценції ними є відповідно дуже малою. Причому, зі збільшенням концентрації поверхнево-активного модифікатора розмір частинок помітно зменшується, що також може бути причиною зниження інтенсивності збудження та люмінесценції.

Характер люмінесцентних спектрів даних зразків показав, що наявність реакційноздатної функціональної оболонки не впливає на люмінесцентні властивості наноконструктивів у порівнянні з наночастинами, отриманими без цієї оболонки (рис. 4). Але випалювання спричиняє збільшення інтенсивності смуг Eu³⁺ в частинках LaPO₄, в порівнянні з невипаленими зразками.

Очевидно, що під час випалення, відбувається зміна кристалічної будови, що призводить до збільшення інтенсивності.

Локалізація на поверхні наночастинок LaPO₄ молекул олігопероксидного модифікатора в результаті

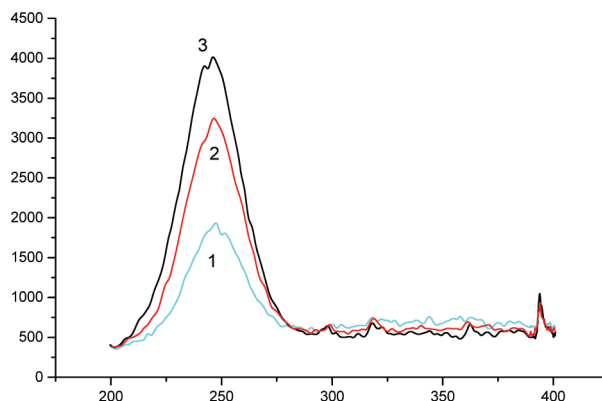


Рис. 3. Спектри збудження наночастинок LaPO₄ · Eu, отриманих в присутності різної концентрації олігопероксидного поверхнево-активного модифікатора у водному розчині: 1 % (1), 0,5 % (2), 0,1 % (3)

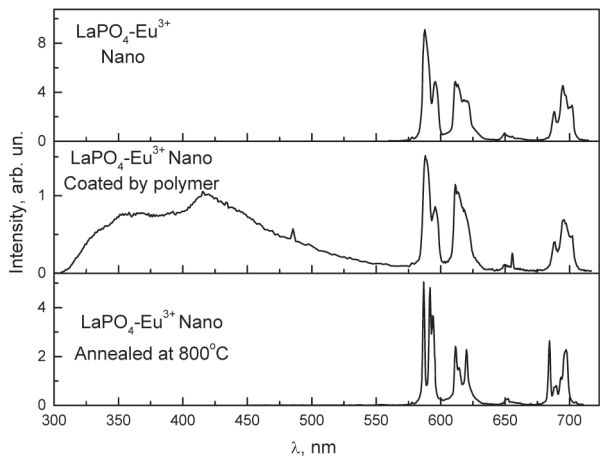


Рис. 4. Спектры люминесценції частинок LaPO_4 допованих Eu отриманих методом гомогенної нуклеації з розчинів солей в присутності ОПМ та цих же частинок після випалення при 800°C

гомогенної нуклеації в його присутності, забезпечує утворення вільних радикалів, в тому числі, олігомерних, іммобілізованих на поверхні, та протікання прищепленої радикальної полімеризації для цільової функціоналізації поверхні або полімеризаційного наповнення полімерних нанокompatивів.

Висновок

Виходячи з визначених величини середніх розмірів частинок LaPO_4 , можна говорити про те, що в результаті використаної методики синтезу, утворюються нанорозмірні частинки. Зокрема з появою оболонки ОПМ, спостерігається тенденція до зменшення середнього розміру частинок, що можна пояснити тим, що утворений полімером зовнішній шар зменшує агрегацію утворюваної дисперсної фази. Синтезовані частинки дають потенційні

можливості створення полімер-мінеральних нанорозмірних люмінофорів та сцинтиляторів, оболонка яких забезпечує контрольовані біологічну сумісність з клітинами і тканинами в організмі, реакційну здатність та сумісність з різними полімерними матрицями при збереженні їхньої здатності до люмінесценції.

Література

1. F. Wang, Luminescent nanomaterials for biological labeling [Текст] / F. Wang, W. Beng Tan, Yo. Zang, X. Fan, M. Wang // Nanotechnology. — 2006 — № 17. — R. 1—13.
2. Bachmann P. K. Near-infrared luminescent nanomaterials for in-vivo optical imaging. [Текст] / P. K. Bachmann, H. Hummel, T. Justel, J. Merikhi, C. R. Ronda, V. Weiler // Journal of Nanophotonics. — 2008. — Vol. 2. — P. 1—6.
3. Иванчев С. С. Привитая полимеризация стирола, инициированная окислительно-восстановительным разложением гидропероксида, фиксированного на аэросиле [Текст] / С. С. Иванчев, А. В. Дмитриенко, А. М. Крупник // Высокмолекулярные соединения. — 1988. — Т. А30. — № 9. — С. 1551—1556.
4. King G. A. Quantitative Study of the Autoxidation Products of Oleic Acid [Текст] / J. Chem. Soc. — 1956. — № 5. — P. 587—593.
5. Хайрутдинов Р. Химия полупроводниковых наночастиц [Текст] / Р. Хайрутдинов // Успехи химии. — 1998. — № 67(2). — С. 125—139.
6. Chen S. Langmuir-Blodgett fabrication of two-dimensional robust cross-linked nanoparticle assemblies [Текст] / S. Chen // Langmuir. — 2001. — № 17. — P. 2878—2884.
7. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах [Текст] / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. — М.: «Химия», 2000. — 672 с.

УДК 591.044; 577.3

СВТОРАССЕЯНИЕ ВОДЫ В СЛАБОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А. Ю. Бордюк
Аспирант

Кафедра физической и биомедицинской электроники
Херсонский национальный технический университет
Бериславское шоссе, 24, г. Херсон,
Украина, 73008

Контактный тел.: 066-421-34-81
E-mail: zephyrus@ukr.net

Досліджено вплив постійного електричного поля на структурність води, зміни якої залежали від часу впливу, початкового набору, концентрації кластерів води і обумовлені наявністю дипольних моментів у кластерів і молекул води.

Ключові слова: світлорозсіювання, кластери води, фазові переходи.

Исследовано влияние постоянного электрического поля на структурность воды, изменения которой зависели от времени воздействия, начального набора, концентрации кластеров воды и обусловлены наличием дипольных моментов у кластеров и молекул воды.

Ключевые слова: светорассеяние, кластеры воды, фазовые переходы.

The influence of a constant electric field on the structure of water was investigated. Changes of water structure is dependent on exposure time, the initial set and concentration of water clusters and are due to the dipole moments of water clusters and molecules.

Keywords: light scattering, water cluster, phase transitions.