

А.Й. Савчук, А.Г. Волощук, В.І. Федів  
**Особливості синтезу колоїдних напівмагнітних  
напівпровідникових наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xS$**

*Чернівецький національний університет ім.Ю.Федьковича,  
Коцюбинського 2, 58012, м.Чернівці, тел.380 372 584755; e-mail: [savchuk@chnu.cv.ua](mailto:savchuk@chnu.cv.ua)*

Досліджували синтез напівмагнітних напівпровідникових (НМН) наночастинок у водному середовищі з вихідних компонентів  $CdCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $Na_2S$ . Використовуючи константи стійкості були розраховані залежності концентрацій іонних і комплексних форм Кадмію, Мангану та Сульфуру від величини рН середовища. На основі проведених розрахунків побудовані діаграми розподілу, аналіз яких дозволив визначити можливі шляхи синтезу наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xS$  та вибрати оптимальні умови їх синтезу. Термодинамічний аналіз умов синтезу наночастинок показав, що одним із основних параметрів, який відповідає за утворення та легування наночастинок є величина рН середовища.

У діапазоні оптимальних умов, при різних технологічних параметрах, визначених на основі термодинамічних розрахунків, проведено синтез НМН наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xS$ . Методом атомно-адсорбційної спектроскопії показано, що вміст Мангану, впровадженого в  $CdS$ , становить 1-3%. Зроблено висновок про механізм утворення наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xS$ . Встановлено, що розмір наночастинок регулюється концентрацією вихідних компонентів і величиною рН середовища та за результатами електронної мікроскопії становить 7-40 нм залежно від умов отримання.

**Ключові слова:** напівмагнітні напівпровідникові наночастинок, колоїдна хімія, синтез, леговані напівпровідникові наночастинок.

*Стаття поступила до редакції 16.01.08; прийнята до друку 15.12.08.*

## Вступ

Напівмагнітні напівпровідникові наночастинок, впроваджені в різні матриці, внаслідок комбінації обмінної взаємодії та квантово-розмірних ефектів, відкривають нові можливості для спінтроники [1]. Крім цього, НМН наночастинок, маючи високу фотостабільність, вузьку зону люмінесцентного випромінювання, хімічно активну поверхню, можуть використовуватися як флуоресцентні біологічні мітки [2].

На сьогоднішній день залишається відкритим питання про легування наночастинок, тому детальне дослідження особливостей легування наночастинок у процесі їх хімічного синтезу є актуальним і перспективним. Автори [3], розглядаючи одну з теорій механізму легування, передбачають можливість адсорбції легуючої домішки на поверхні наночастинок під час її росту, з подальшим її впровадженням у кристалічну структуру наночастинок.

Метою даної роботи є визначення оптимальних умов синтезу та легування НМН наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xS$  на основі кінетичних і термодинамічних розрахунків кислотно-основних та окисно-відновних

процесів у системі  $Cd^{2+}-Mn^{2+}-S^{2-}-H_2O$ .

## I. Постановка задачі

Теоретичний розрахунок ймовірності перебігу хімічних реакцій у багатокомпонентних системах, при синтезі колоїдних наночастинок, дозволяє встановити оптимальні умови синтезу. Запропоновано схему визначення кінетичних і термодинамічних критеріїв синтезу НМН наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xS$  у водному середовищі системи  $CdCl_2-MnCl_2-Na_2S$ .

Розв'язок поставленого завдання потребував вирішення наступних завдань:

1) розрахувати та побудувати діаграми розподілу іонних і молекулярних форм Кадмію, Мангану та Сульфуру залежно від концентрації солей та рН середовища;

2) розрахувати та побудувати графіки залежностей рН початку утворення осадів гідрооксидів і сульфідів Кадмію та Мангану від концентрації солей;

3) встановити границі кінетичної та термодинамічної стійкості осадів сульфідів.

## II. Етапи розв'язування задачі

I. Розрахунок діаграм розподілу продуктів гідролізу солей.

1) Для розрахунку залежності мольних часток продуктів гідролізу CdCl<sub>2</sub> від рН середовища матеріальний баланс за кадмієм може бути представлений рівнянням:

$$C_0 = [Cd^{2+}] + Cd(OH)^+ + Cd(OH)_2^0 + Cd(OH)_3^-$$

Зауважимо, що для спрощення розрахунків враховували лише гідроксокомплекси типу  $Me(OH)_n^{2-n}$ .

Використовуючи значення констант гідролізу іонів Cd<sup>2+</sup> [4] отримали рівняння для мольних часток продуктів гідролізу:

$$\alpha_1 = \frac{[Cd^{2+}]}{C_{CdCl_2}} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{[H^+]^3}} \quad (1)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_1 \cdot \alpha_1}{[H^+]}, \quad \alpha_3 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \alpha_1}{[H^+]^2}, \quad \alpha_4 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot \alpha_1}{[H^+]^3} \quad (2)$$

Із діаграми розподілу продуктів гідролізу CdCl<sub>2</sub> залежно від рН середовища випливає, що іон Cd<sup>2+</sup> переважає у розчинах з рН < 7.8, гідроксокомплекси Cd(OH)<sup>+</sup>; Cd(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup> відповідно, в інтервалах рН (7.8-10.5) і (10.5 – 14.3), а Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> при рН > 14.3.

2) Матеріальний баланс за Манганом виражається рівнянням:

$$C_0 = [Mn^{2+}] + Mn(OH)^+ + Mn(OH)_2^0$$

Використовуючи значення констант гідролізу іонів Mn<sup>2+</sup> [4] за формулами (1) і (2) була розрахована діаграма розподілу продуктів гідролізу солі MnCl<sub>2</sub>. Аналіз діаграми розподілу продуктів гідролізу MnCl<sub>2</sub> залежно від рН середовища свідчить, що при рН < 10.4 Манган у водних розчинах існує, в основному, у вигляді іонів Mn<sup>2+</sup>, мольна частка яких перевищує 50%. Гідроксокомплекс Mn(OH)<sup>+</sup> переважає в інтервалі рН (10.4-12.3), а при рН > 12.3 – основною формою є Mn(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>. Отже, у порівнянні з іоном Cd<sup>2+</sup>, поле термодинамічної стійкості іонів Mn<sup>2+</sup> ширше й охоплює область рН (0-10.4).

3) Мольні частки продуктів гідролізу Na<sub>2</sub>S розраховуються за формулами:

$$\alpha(S^{2-}) = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + [H^+] k_1 + [H^+]^2} \quad (3)$$

$$\alpha(HS^-) = \frac{k_1 \cdot [H^+]}{k_1 k_2 + [H^+] k_1 + [H^+]^2} \quad (4)$$

$$\alpha(H_2S) = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_1 [H^+] + k_1 k_2} \quad (5)$$

На рис. 1 представлені результати розрахунку рівнянь (3,4,5) у координатах мольна частка продуктів гідролізу солі - рН:

II. Розрахунок і побудова діаграм розподілу продуктів реакцій комплексоутворення за участю іонів Cd<sup>2+</sup> та Mn<sup>2+</sup>.

Відомо [5], що у розчинах солей MeCl<sub>2</sub>,

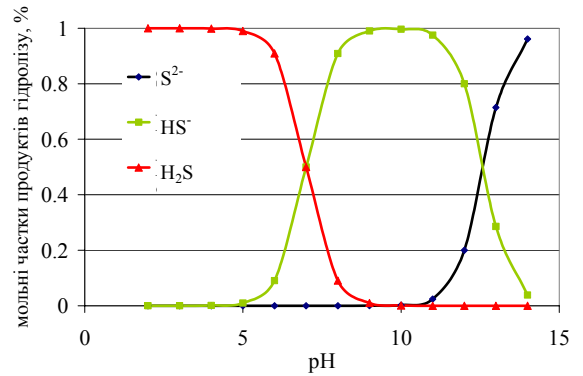


Рис. 1. Діаграма розподілу продуктів гідролізу Na<sub>2</sub>S залежно від рН середовища.

паралельно з реакціями утворення гідроксокомплексів, протікають реакції утворення хлоридних комплексів типу  $[MeCl_n]^{2-n}$ . Використовуючи загальні константи стійкості хлоридних комплексів Кадмію та Мангану [6,7], згідно [8], були розраховані та побудовані діаграми розподілу комплексних іонів. Аналіз діаграм розподілу свідчить, що у водних розчинах MnCl<sub>2</sub> область переважаючого існування іонів Mn<sup>2+</sup> ( $\alpha > 50\%$ ) поширюється до концентрацій солі 0.1 моль/л, тоді як аналогічна область для іонів Cd<sup>2+</sup> обмежується концентраціями 0.05 моль/л.

III. З рівнянь гідролізу випливає, що водні розчини Na<sub>2</sub>S характеризуються лужним середовищем. Високі значення рН створюють умови для осадження гідроксидів Кадмію та Мангану, що є небажаним процесом при синтезі сульфідів. Враховуючи цю обставину, з метою визначення чинників які б повністю виключали процес осадження гідроксидів, були розраховані залежності рН початку осадження Me(OH)<sub>2</sub> від концентрації солі у системі MeCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O. Для вирішення цієї задачі були використані значення добуток розчинності Cd(OH)<sub>2</sub> і Mn(OH)<sub>2</sub> [9], на основі яких отримали відповідні рівняння:

$$\text{для Cd(OH)}_2: pH = 7,17 - \frac{1}{2} \lg [Cd^{2+}] \quad (5)$$

$$\text{для Mn(OH)}_2: pH = 7,64 - \frac{1}{2} \lg [Mn^{2+}] \quad (6)$$

Результати розв'язку рівнянь (5,6) наведені на рис. 2

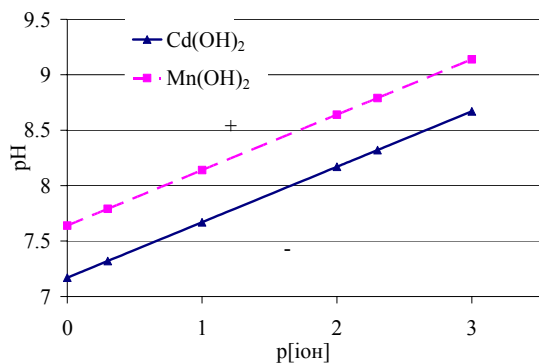
IV. За аналогічною схемою, з використанням добуток розчинності CdS і MnS [9], були виведені рівняння, які описують залежності рН початку осадження сульфідів від концентрації Me<sup>2+</sup> у розчині:

$$\text{для CdS: } pH = 2,6 - \frac{1}{2} p[Cd^{2+}] \quad (7)$$

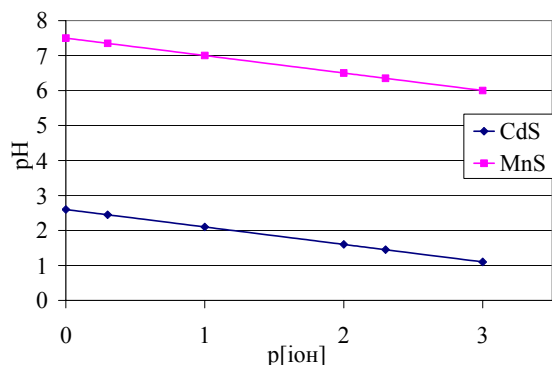
$$\text{для MnS: } pH = 7,5 - \frac{1}{2} p[Mn^{2+}] \quad (8)$$

Графічне відображення залежностей (7,8) представлено на рис. 3.

Порівняльний аналіз одержаних залежностей свідчить, що осадження гідроксидів Кадмію та



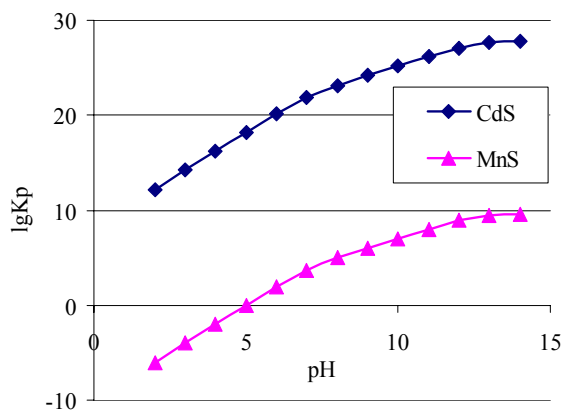
**Рис. 2.** Залежність рН початку осадження гідроксидів Кадмію та Мангану від концентрації іонів.



**Рис. 3.** Залежність рН початку осадження сульфідів Кадмію та Мангану від концентрації іонів у розчині.

Мангану відбувається у досить вузькому інтервалі рН, тоді як значення рН початку осадження CdS і MnS істотно відрізняються між собою. Близькість значень рН початку осадження гідроксидів  $Me(OH)_2$  відкриває практичні можливості щодо вибору умов які б унеможливили цей процес у системі  $MeCl_2-Na_2S-H_2O$ . Беззаперечно, що одним із чинників, який гарантує створення таких умов є вибір оптимального значення рН середовища та його стабільність при осадженні сульфідів.

V. Використовуючи поняття умовного добутку розчинності [10] та значення мольних часток



**Рис. 4.** Залежність констант рівноваги реакцій осадження сульфідів Кадмію та Мангану від рН середовища

сульфідів іонів (рис. 1), були розраховані залежності констант рівноваги реакцій осадження CdS і MnS від рН середовища. Як випливає з одержаних даних (рис. 4), сумісне осадження CdS і MnS термодинамічно можливе при  $pH > 5,1$ , оскільки за нижчих значень рН константа рівноваги реакції  $Mn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons MnS$  має від'ємне значення.

### III. Обговорення результатів

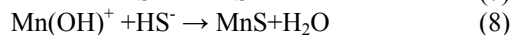
Аналіз діаграм розподілу хлоридних комплексів Кадмію та Мангану засвідчує, що оптимальними умовами синтезу є вихідні концентрації солей не вище  $10^{-2}$  моль/л. За цих умов у розчинах присутні іони  $Me^{2+}$  та  $[MeCl]^+$ , що позитивно впливає на перебіг синтезу наночастинок завдяки кулонівській взаємодії.

Аналіз результатів термодинамічних розрахунків і побудованих діаграм дозволяє розглянути три можливі шляхи синтезу  $Cd_{1-x}Mn_xS$  наночастинок:

- співосадження CdS-MnS з утворенням НМН наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xS$ ;
- іонний обмін у системі  $CdS-Mn^{2+}$ ;
- адсорбційне легування у процесі росту наночастинок.

I. Як випливає з рис. 3, початок осадження CdS і MnS відбувається при різних рН середовища. Однак, враховуючи розподіл продуктів гідролізу  $CdCl_2$  та  $MnCl_2$ , а також близькість значень рН початку осадження гідроксидів, можна очікувати, що оптимальними умовами сумісного осадження сульфідів Кадмію та Мангану буде інтервал значень рН (8,5 - 10,0). У вказаній області рН середовища Кадмій знаходиться в основному у вигляді гідросокомплексу  $Cd(OH)^+$  ( $\alpha = 60-90\%$ ), а Манган представлений іонами  $Mn^{2+}$  ( $\alpha = 5-50\%$ ) та  $Mn(OH)^+$ . Сульфур за цих умов знаходиться, виключно, у вигляді іонів  $HS^-$  (рис. 1).

Отже, можна прогнозувати, що оптимальними умовами утворення наночастинок  $Cd_{1-x}Mn_xS$  через співосадження CdS-MnS будуть: концентрація солей  $\sim 10^{-3}$  моль/л та інтервал рН (8,5-10,0). За цих умов процес осадження сульфідів може бути описаний хімічними рівняннями:



Розраховані значення вільних енергій Гібса та константа рівноваги реакцій (6-8) за стандартних умов, представлені у таблиці.

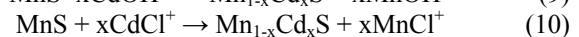
**Таблиця**

Реакція	$\Delta G_{298}^0$ кДж/моль	$lgk_p$
6	-125,0	21,9
7	-5,1	0,89
8	-65,5	11,5

II. Термодинамічний аналіз системи  $Cd^{2+}-Mn^{2+}-S^{2-}$  вказує ще на один можливий шлях синтезу

наночастинок Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S. Суттєва різниця у добутках розчинності CdS і MnS робить можливим іонний обмін у системі MnS-Cd<sup>2+</sup> [11]. Іонообмінні реакції досить активно використовуються для створення нанорозмірних гетероконтактів [12] та синтезу колоїдних частинок важкорозчинних сполук [13].

Враховуючи те, що MnS є хімічно стабільним у нейтральних та лужних розчинах (рис. 3), реакції іонного обміну, у зазначеній системі, можуть бути представлені рівняннями:



Розрахунок вільних енергій Гібса для реакцій (9) і (10), при утворенні, наприклад, Mn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S дає значення, відповідно -29,6 кДж/моль та -38,1 кДж/моль. Від'ємні значення вільних енергій та їх близькість свідчать про майже однакову термодинамічну ймовірність перебігу реакцій (9) і (10).

III. Отримання наночастинок Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S можна розглянути з точки зору адсорбційних процесів іонів Mn<sup>2+</sup> на поверхні CdS [3]. Запропонована модель пропонує контролювати процес легування через адсорбцію домішки на поверхні нанокристалу у процесі росту. Домішка може впроваджуватися в нанокристал за умов, коли час «життя» адсорбованої домішки на поверхні нанокристалу є співрозмірний з оберненою швидкістю його росту, і визначається енергією зв'язку «домішка-нанокристал». У даній моделі дифузії домішки в межах нанокристалу нехтують.

У запропонованій моделі звертається увага на те, що характер адсорбції домішки (відповідно й ефективність легування) визначається двома основними факторами: кристалічною структурою нанокристалу та його рівноважною формою.

Із діаграм розподілу продуктів гідролізу та хлоридних комплексів випливає, що в інтервалі рН = 3-5, при вихідних концентраціях солей

<10<sup>-2</sup> моль/л Манган знаходиться переважно у вигляді іонів Mn<sup>2+</sup>, Кадмій – у вигляді Cd<sup>2+</sup> і CdCl<sup>+</sup>, а іони Сульфур – у вигляді HS<sup>-</sup>. З рис. 2 - 4 випливає, що гідроксиди металів і MnS за цих умов не утворюються, що створює оптимальні умови для адсорбційного легування наночастинок CdS іонами Mn<sup>2+</sup>.

Проведені експерименти показали, що розмір наночастинок регулюється концентрацією вихідних компонентів і величиною рН та за результатами електронної мікроскопії [11] становить 7 - 40 нм залежно від умов отримання.

Згідно результатів атомно-адсорбційного аналізу кількість Мангану, впровадженого в наночастинок CdS, знаходиться на рівні 1-3%.

## Висновки

Термодинамічний аналіз реакцій дисоціації, гідролізу та комплексоутворення в системі CdCl<sub>2</sub>-MnCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O дозволив визначити основні технологічні параметри, які впливають на синтез наночастинок Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S і передбачити три можливі шляхи їх синтезу.

Показано, що оптимальними концентраціями солей є концентрації (10<sup>-3</sup> – 10<sup>-2</sup>) моль/л, а оптимальні значення рН середовища є індивідуальними для кожного варіанту синтезу наночастинок.

**Савчук А.Й.** – доктор фіз.-мат. наук, професор, зав. кафедрою напівпровідників і наноструктур;

**Волошук А.Г.** – канд. хім. наук, доц. кафедри аналітичної хімії;

**Федів В.І.** – канд. фіз.-мат. наук, доц. кафедри медичної і біологічної фізики.

- [1] I.Zutic, J.Fabian, S.Das Sarma. *Spintronics: Fundamentals and applications*. Arxiv:cond-mat/0405528 v1. 91p. (2004).
- [2] X.Michalet, F. F.Pinaud, L. A. Bentolila etc. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics // *Science*, **307**, pp.538-544 (2005).
- [3] S.C.Erwin, Zu Lijun, M.I.Haftel, A.L.Efros, T.A. Kennedy & D.J. Norris Doping semiconductor nanocrystals // *Nature*, **436**, pp.91-94 (2005).
- [4] В.А. Назаренко. *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах*. Химия, М. 120с. (1979).
- [5] И.Ф. Фиштык. *Термодинамика сложных химических равновесий*. Кишинев: Штиница. 314с. (1989).
- [6] С. Кублановский. Хлоридные комплексы марганца (II) в системе MnCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O // *Журн.неорганической химии*, **22** (3), с.735-738 (1977).
- [7] К.Б. Яцимирский, В.П. Васильев. *Константы нестойкости комплексных соединений*. М.: Изд. АН СССР. 206с. (1959).
- [8] Дж. Батлер *Ионные равновесия*: Пер. с англ / Под ред.А.А.Пендина. Химия, Л. 448с. (1973).
- [9] *Справочник химика* / Под.ред. академика Б.П.Никольского. Химия, М. **3**, 1008с. (1965).
- [10] Н.П. Комарь. *Гетерогенные ионные равновесия*. Харьков: Выща шк. 208с. (1984).
- [11] A.Savchuk, V.I.Fediv, A.G.Voloshchuk, T.A.Savchuk, Yu.Yu.Bacherikov, A.Perrone. New approach to synthesis of semimagnetic semiconductor nanoparticles // *J.Materials Science and Engineering*, **C26**, pp.809-812 (2006).
- [12] А.М. Крюков, С.Я. Кучмий, А.В. Корпа и др. Квантовые размерные эффекты и природа первичных фотопроецессов в наночастицах сульфидов меди (I) и (II) // *Теорет. и эксперимент. Химия*, **35**(2).-с.92-98 (1999).

- [13] О.В.Михайлов, Т.Б.Татаринцева. Хемосорбция ионов М(II) (M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn) желатин-иммобилизированным комплексом Cd<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] // *Журн. Физ. Химии*, **78**(11), с.2056-2059 (2004).

A.I. Savchuk, A.G. Voloshchuk, V.I. Fediv

## **Peculiarities of Synthesis of Colloidal Semimagnetic Semiconductor Nanoparticles Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S**

*Department of Physics of Semiconductors and Nanostructures, Chernivtsi National University,  
2 Kotsubinsky Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine; e-mail: [savchuk@chnu.cv.ua](mailto:savchuk@chnu.cv.ua)*

We report the wet chemical synthesis of semimagnetic semiconductor nanoparticles are prepared by a co-precipitation reaction from homogenous solutions of CdCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S salts. We calculated functional dependence of concentration of ion and complex form of Cd, Mn, S on magnitude pH. The analysis of set diagram allowed to determine the possible approach for synthesis of nanoparticles Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S and establish the most suitable conditions for obtaining nanoparticles. Value pH is one of basic parameter account for form and doped nanoparticles is established by the thermodynamic analysis of condition for synthesis of nanoparticles.

In range of optimum condition are determined by thermodynamic calculation to make synthesis Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S nanoparticles. Content Mn incorporated in lattice CdS to make 1-3% by method of atom-adsorption spectroscopy. Conclusion about mechanism build up Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S nanoparticles is made. Determine that size of nanoparticles is adjusted by concentration of precursor and value pH. Size of nanoparticles make 7-40 nm depend on synthesis condition accordingly TEM.

**Key words:** semimagnetic semiconductor nanoparticles, synthesis, colloidal chemistry, doped semiconductor nanoparticles.