

О.А. Капуш, Л.І. Тріщук, В.М. Томашик, І.О. Мазарчук, З.Ф. Томашик,
А.О. Курик, С.І. Будзуляк

Вплив умов синтезу на закономірності формування наночастинок CdS в колоїдних розчинах

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41,
м. Київ, 03028, Україна, e-mail: savchuk-olja@rambler.ru*

Досліджено фізико-хімічні властивості низькорозмірних структур на основі CdS, отриманих методом колоїдного синтезу. Встановлено вплив умов синтезу на процеси формування наночастинок CdS у водних розчинах. Показано, що на процес колоїдного синтезу наночастинок CdS сильно впливає дисперсійне середовище та тривалість синтезу. Проаналізовано основні фотолюмінесцентні характеристики досліджуваних розчинів.

Ключові слова: кадмій сульфід, наночастинок, колоїдний розчин, спектри фотолюмінесценції.

Стаття постуила до редакції 27.05.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

На даний час розроблено та апробовано велику кількість різноманітних методів отримання колоїдних наночастинок (НЧ) для застосування в різних областях науки та техніки [1 - 3]. Фізичні методи забезпечують високий ступінь контролю параметрів системи, але складні у виконанні і вимагають громіздкого і дорогого обладнання. Хімічні методи, наприклад, колоїдний синтез, є набагато простішими. Вони базуються на використанні стабілізатора для запобігання агрегації частинок, до якого висуваються такі вимоги, як утворення міцного зв'язку із поверхнею наночастинок та спорідненість із розчинником. Останнім часом великий інтерес дослідників викликають наночастинок халькогенідів кадмію, які є перспективним матеріалом для створення приладів мікроелектроніки нового типу за рахунок прояву квантово-розмірних ефектів.

В літературі широко описано можливість отримання нанорозмірних частинок CdS в неводних розчинниках, зворотних мицелах, порах, цеолітах. Але найбільша кількість досліджень присвячена методам, що базуються на взаємодії солей кадмію з гідрогенсульфідом (H_2S) [1 - 4] або натрій сульфідом (Na_2S) в присутності стабілізаторів – натрій поліфосфату [1, 5, 6], поліетиленіміну [7], полівінілпіролідону [1, 8], цистеїну [9, 10].

Використання прекурсора H_2S в синтезі НЧ CdS зумовлено необхідністю уникнути розсіювання світла солями, які утворюються в неводних,

полімерних середовищах або при взаємодії Na_2S з солями кадмію [1]. Але при використанні в технологічному процесі H_2S відбувається нерівномірне утворення частинок CdS внаслідок того, що іони Cd^{2+} і H_2S знаходяться в різних фазах і нерівномірно змішуються [11]. Тому деякі автори [5 - 10] при проведенні синтезу наночастинок віддають перевагу використанню у технологічному процесі прекурсора Na_2S . Осадження іонів Cd^{2+} іонами S^{2-} є більш швидким, ніж їх гомогенне змішування, але необхідними умовами для проведення процесу є деаерація реакційного середовища та наявність свіжоприготовленого розчину Na_2S , необхідного для утворення колоїдної сірки.

В інших джерелах [12] пропонують використовувати метал-органічні прекуртори, більшість з яких є токсичними, легко гідролізуються і окиснюються, що зумовлює складності їх використання під час синтезу.

Найбільш простим та зручним методом синтезу, і в той же час одним із найменш вивчених, є отримання розчинів CdS з вузьким розподілом за розмірами частинок із використанням ультразвукового випромінювання при змішуванні прекурсорів в атмосфері аргону [11]. Однак у вказаній роботі представлені лише дослідження спектрів оптичного поглинання (ОП) наночастинок CdS без їх порівняння із відповідними спектрами фотолюмінесценції (ФЛ). З огляду на все вище сказане доцільним було дослідити вплив умов отримання на фотолюмінесцентні властивості сформованих наноструктур.

I. Методика експерименту

В роботі апробовано три методики синтезу нанорозмірних частинок CdS.

1. Синтез наночастинок CdS в ультразвуковій (УЗ) ванні з використанням низьких концентрацій прекурсорів (2,5 ммоль CdI₂ + 5 ммоль Na₂S₂O₃).

2. Синтез наночастинок CdS в УЗ ванні з використанням високих концентрацій прекурсорів (0,05 моль CdI₂ + 0,1 моль Na₂S₂O₃).

3. Синтез в УЗ ванні наночастинок CdS, стабілізованих L-цистеїном.

Синтез проводили при кімнатній температурі протягом 3-х годин в УЗ ванні, заповненій водою кімнатної температури, в яку поміщали колбу з реакційною сумішшю.

Для синтезу НЧ CdS в кінчній колбі ємністю 300 мл змішували розчини CdI₂ та Na₂S₂O₃, після чого додавали 32 %-ний розчин ізопропілового спирту (ІПС). Для видалення кисню із реакційного середовища крізь розчин барботували аргон. Через 3 год. з моменту початку синтезу із реакційного середовища відбирали аліквотну частину (40 мл) синтезованого колоїдного розчину з НЧ CdS. Далі

проводили седиментаційне осадження (СО) отриманого розчину шляхом його центрифугування, попередньо розділивши розчин на 4 частини. Після закінчення процесу осадження спостерігалось випадіння осаду світло-жовтого кольору на стінках пробірок. Для визначення впливу умов синтезу на закономірності формування наночастинок CdS в колоїдних розчинах проводили дослідження фотолюмінесцентних властивостей як супернатанту, отриманого після відділення осадів, так і розчинів, отриманих шляхом пептизації отриманих осадів у диметилформаміді (ДМФА) та деіонізованій воді. Концентрації вихідних речовин та умови синтезу наведено у табл. 1.

Процедура синтезу за третьою методикою включала поетапне переривання реакції з різними проміжками часу (30, 60 та 180 хв.). На кожному етапі переривання реакції формування НЧ CdS у виділену аліквотну частину синтезованого колоїдного розчину для стабілізації поверхні наночастинок CdS додавали 0,0011 % водний розчин L-цистеїн гідрохлориду (L-цис), після чого проводили седиментаційне осадження отриманих колоїдних частинок. Після закінчення осадження дисперсії і відділення флокулятів одну частину

Таблиця 1

Умови синтезу наночастинок CdS

Методика синтезу	Прекурсори				t синтезу, хв	СО	
	CdI ₂ , моль	Na ₂ S ₂ O ₃ , моль	L-цис (0,0011%), мл	ІПС (32%), мл		v, тис. хв ⁻¹	t, хв
1	2,5 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	0	50	180	3	10
2	0,05	0,1	0	100			
3	0,05	0,1	10	100			

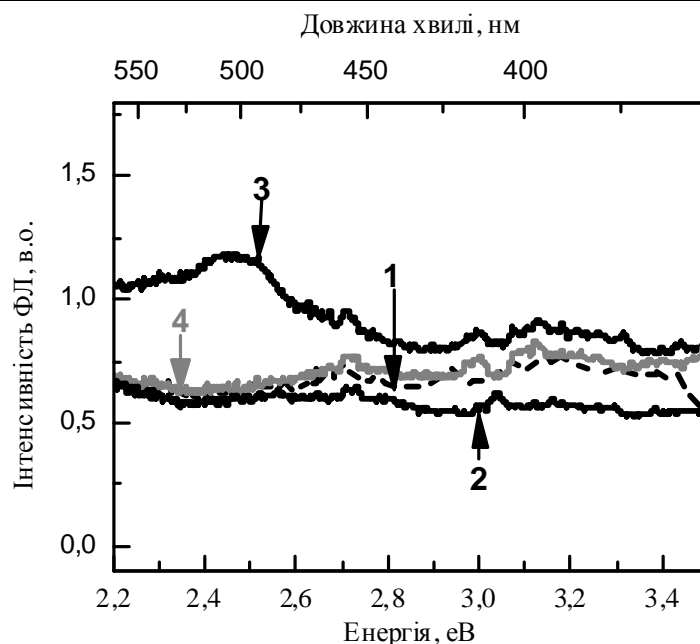


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції ДМФА (1), вихідного колоїдного розчину НЧ CdS (2) і осаджених осадів, пептизованих у ДМФА (3) та деіонізованій воді (4)

осадів з НЧ CdS пептизували у полярному органічному розчиннику – ДМФА, а іншу – в деіонізованій воді з додаванням 0,5 М NaOH ($7 < pH < 8$).

Спектри ФЛ вимірювали при кімнатній температурі, при цьому збудження ФЛ здійснювали He-Cd лазером з довжиною хвилі 325,0 нм і потужністю 10 мВт. Реєстрацію сигналу ФЛ проводили за допомогою установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного неохолоджуванним фотопомножувачем ФЭУ-100 з комп'ютерним керуванням розгорткою спектру.

II. Обговорення результатів

На рис. 1 показано спектри ФЛ колоїдних розчинів НЧ CdS, отриманих за першою методикою. Аналіз спектрів показує, що лише осад НЧ CdS, пептизований у ДМФА виявляє максимум фотолюмінесценції при довжині хвилі 500 нм з енергією переходу $E_n = 2,3 - 2,6$ еВ. Це дозволяє зробити припущення, що в усіх інших випадках відбувається агрегація частинок CdS до розмірів, що виходять з нанометрового діапазону і відповідно не проявляють фотолюмінесцентних властивостей.

На рис. 2 представлено спектри ФЛ отриманих колоїдних розчинів НЧ CdS, отриманих за другою методикою. Видно, що аналогічно до попереднього експерименту пік ФЛ незначної інтенсивності (при $\lambda = 500$ нм і $E_n = 2,3 - 2,6$ еВ) виявлено лише у осаді, пептизованого у ДМФА. Це дозволяє зробити висновок про визначальну роль дисперсійного середовища в процесах формування люмінесцентних НЧ CdS в колоїдних розчинах за відсутності додаткових стабілізаторів поверхні наночастинок. Зменшення інтенсивності піку ФЛ при збільшенні концентрації прекурсорів експериментально

підтверджує теорію концентраційного самозгасання ФЛ у випадку підвищення концентрації CdS $> 5 \cdot 10^{-5}$ М, приведено в [1].

На рис. 3 наведено спектри ФЛ колоїдних розчинів НЧ CdS, стабілізованих L-цис. Видно, що свіжосинтезовані колоїдні розчини НЧ CdS/L-цис не проявляють ФЛ властивостей, що може бути зумовлено проходженням в системі процесів доутворення. Підтвердженням такої гіпотези є той факт, що після проведення постсинтетичної обробки шляхом седиментаційного осадження вдається отримати розчини НЧ CdS/L-цис із яскраво вираженими ФЛ властивостями. При цьому варто зауважити, що аналогічно до попередніх двох випадків ФЛ властивості проявляють лише розчини, в яких як дисперсійне середовище використовується ДМФА. Розчини, отримані шляхом пептизації осадів у деіонізованій воді не проявляють ФЛ властивостей і тому тут не наводяться. Це говорить про те, що визначальну роль в процесах формування люмінесцентних НЧ CdS в колоїдних розчинах як за відсутності стабілізаторів поверхні наночастинок, так і в присутності стабілізатора L-цис відіграє дисперсійне середовище. Варто також зауважити, що при збільшенні тривалості синтезу від 30 до 60 хв. зменшується інтенсивність ФЛ отриманих розчинів, а колоїдні розчини НЧ CdS/L-цис, тривалість синтезу яких складала 180 хв. і більше, не проявляють ФЛ властивостей ні безпосередньо після завершення процедури синтезу, ні після проведення постсинтетичної обробки, що, імовірно, є наслідком формування частинок CdS значно більших розмірів, для яких уже не проявляються квантово-розмірні ефекти. Це дозволяє зробити висновок про доцільність проведення синтезу протягом часу, що не перевищує 30 хв.

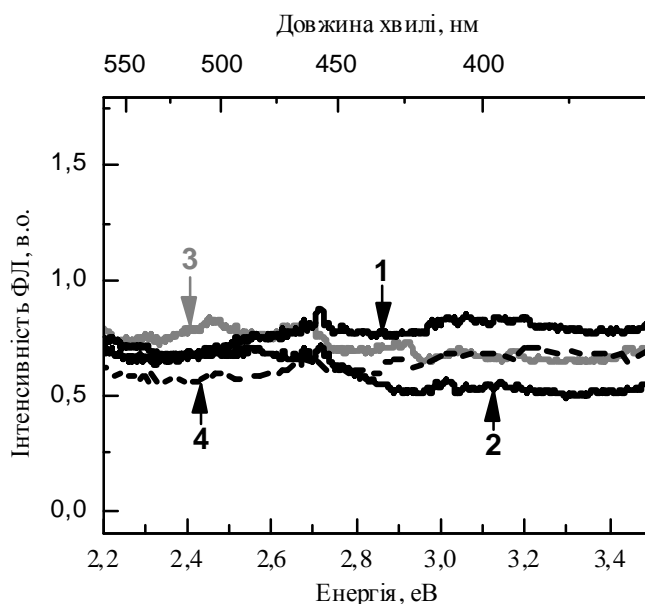


Рис. 2. Спектри ФЛ вихідного колоїдного розчину НЧ CdS (1), супернатанту (2) та осадів, пептизованих у ДМФА (3) і деіонізованій воді (4)

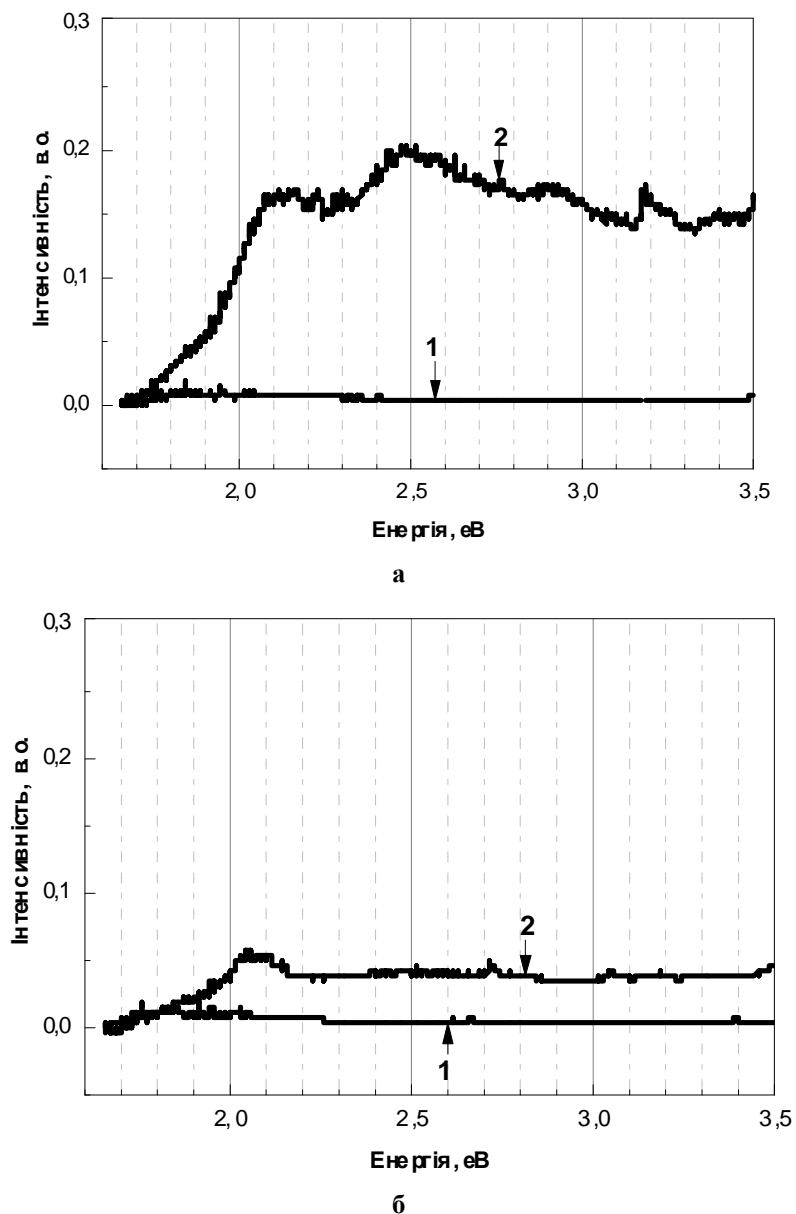


Рис. 3. Спектри ФЛ вихідного розчину НЧ CdS/L-цис (1) та осаду, пептизованого у ДМФА (2). Тривалість синтезу 30 (а) і 60 (б) хв.

внаслідок збільшення розмірів отриманих частинок.

Висновки

Показано, що дисперсійне середовище відіграє визначальну роль в процесах формування люмінесцентних НЧ CdS в колоїдних розчинах. Встановлено, що збільшення концентрацій прекурсорів призводить до зменшення інтенсивності фотолюмінесценції колоїдних розчинів НЧ CdS внаслідок ефекту концентраційного самозгасання ФЛ, а збільшення тривалості синтезу сприяє зменшенню інтенсивності фотолюмінесцентних властивостей колоїдних розчинів НЧ CdS/L-цис

Капуш О.А. – к.х.н., науковий співробітник;
Трищук Л.І. – к.х.н., старший науковий співробітник;
Томашик В.М. – доктор хім. наук, професор, вчений секретар Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;
Мазарчук І.О. – молодший науковий співробітник;
Томашик З.Ф. – к.х.н., старший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;
Курик А.О. – аспірант;
Будзуляк С.І. – к.фіз.-мат.н., старший науковий співробітник.

[1] E.I. Kapinus, Zhurn. fiz. Himii 85(4), 748 (2011).

[2] A. Priyam, A. Chatterjee, S.K. Das, A. Saha, Res. Chem. Intermed 31(7-8), 691 (2005).

- [3] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig [et al.], J. Phys. Chem. 98(31), 7665 (1994).
- [4] X. Ma, G. Lu, B. Yang, Appl. Surf. Sci. 187(3-4), 235 (2002).
- [5] A.E. Raevskaja, A.L. Strojuk, S.Ja. Kuchmij, Teoret. i jeksperim. Himija 39(3), 153 (2003).
- [6] V.V. Shvalagin, A.E. Raevskaja, A.L. Strojuk [i dr.], Teoret. i jeksepim. Himija 43(3), 170 (2007).
- [7] A.E. Raevskaja, A.L. Strojuk., G.Ja. Grodzjuk [i dr.], Nauchno-teoreticheskij zhurnal 46(5), 265 (2010).
- [8] J. Yao, G. Zhao, G. Han. J. Mater. Sci. Let. 22(21), 1491 (2003).
- [9] E.V. Krupko, G.Ja. Grodzjuk, Ju.B. Halavka [i dr.], Teoret. i jeksperim. Himija 47(2), 99 (2011).
- [10] N.G. Piven, L.P. Shherbak., P.I. Fejchuk, Naukovij visnik ChNU. Serija Himija 307, 97 (2006).
- [11] G.Z. Wang, W. Chen, S.H. Liang [et. al.], Inorgan. Chem. Commun. 4(4), 208 (2001).
- [12] S.V. Larionov, T.G. Leonova, L.A. Glinskaja [i dr.], Zhurn. neorgan. himii. Koordin. soedin. 57(3), 431 (2012).

O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, V.M. Tomashyk, I.O. Mazarchuk, Z.F. Tomashyk,
A.O. Kuryk, S.I. Budzulyak

Influence of Conditions for Formation Peculiarities of CdS Nanoparticles in Colloidal Solutions

*Institute of Semiconductors Physics of National Academy of Science of Ukraine,
41 Nauki Prospect, Kyiv 03028, Ukraine, e-mail: savchuk-olja@rambler.ru*

The physicochemical properties of nanosized systems based on CdS, obtaining by colloidal synthesis, have been investigated. Influence of conditions for the formation of the CdS nanoparticles in aqueous solutions has been also determined. It was shown that solvent and duration of synthesis significantly influences the colloidal synthesis of CdS nanoparticles. On the other hand, the photoluminescence characteristics of these solutions were studied in detail.

Keywords: cadmium sulphide, nanoparticles, colloidal solution, photoluminescence spectrum.