

УДК 532.6

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2006 Н.Г. Пивен, Л.П. Щербак, П.И. Фейчук, С.М. Калитчук¹,
С.Г. Крылюк¹, Д.В. Корбутяк¹

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,

¹ Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарлва НАН Украины

Поступила в редакцию 10.10.06

Исследованы оптические свойства водных растворов стабилизированных цистеином наночастиц CdS, синтезированных в интервале температур 25 -100 °С. Присутствие двух пиков в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) соответствует двум различным структурным модификациям CdS: гексагональной вюрцитной и кубической структуре цинковой обманки. Вклад каждой из структур определяется термическими условиями синтеза. Введение ионов Pb²⁺, Zn²⁺ приводит к формированию структур ядро-оболочка CdS/ZnS, CdS/PbS.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшнем этапе развития науки изучение наноструктурных объектов представляет большой интерес, что связано с проявлением их уникальных физических и химических свойств. Активно исследуются возможности контролировать не только размеры, но и форму синтезируемых наночастиц. В частности, разработаны методики формирования нанонитей из газовой фазы на подложке (VLS growth), спонтанной самоорганизации наноансамблей в нити и контролируемый рост на подложке нанопроволок, которые широко используются для различных материалов, включая II-IV, III-V и IV группы полупроводников [1-4]. Нанонити полупроводников и металлов получают в координирующих растворителях манипуляцией стабилизирующих функциональных групп или специфическим взаимодействием растворитель - стабилизатор на поверхности наночастиц, варьированием концентрацией реагентов и температурой синтеза [4-7]. Вместе с тем, существующие теории не дают исчерпывающего объяснения закономерностям роста нанокристаллов, межфазных переходов, влияние дисперсионной среды на характерные для нанообъектов квантово-размерные эффекты, что ограничивает область их применения.

Разработки новых методик химического синтеза представляют недорогой и качественный метод получения монодисперсных растворов наночастиц как для последующего использования, так и для фундаментального теоретического изучения. Контролируя размер и форму наночастиц в процессе

синтеза, возможно получать наноструктуры с заданными свойствами, что расширяет области их технологического применения. Для микрокристаллических образцов сульфида кадмия край полосы поглощения приходится на 515 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны $E_g = 2,4$ эВ. Возникновение квантово-размерных эффектов наблюдается при размерах частиц меньше 5-6 нм, соизмеримых с боровским радиусом экситона, и сопровождается смещением края полосы поглощения в коротковолновую область [8]. В работе [9] предложена методика синтеза наночастиц CdS с заданной кристаллической структурой путем изменения концентрации реагирующих веществ. Так, при избытке сульфид-иона формируются нанокристаллы гексагональной структуры, при избытке ионов кадмия образуются нанокристаллы сферической формы с кубической структурой цинковой обманки. На процессы формирования нанокристаллов CdS кубической или гексагональной структуры влияют и природа анионов соли кадмия, и источник сульфид-иона [10], а также концентрация стабилизатора [11]. Синтез CdS в этилендиаминах с последующей термообработкой приводит к формированию нанонитей CdS гексагональной структуры [12]. Термообработка синтезированных химическим путем и осажденных из метанола нанокристаллов CdS кубической структуры цинковой обманки при температурах от 295 - 773 К приводит к постепенному переходу его в гексагональную структуру [13]. При повышении температуры синтеза нанокристаллов CdS

в водных растворах происходит преимущественное формирование кубической структуры [14].

Исходя из анализа литературы, можно сделать вывод, что решающим фактором оказывается скорость реакции образования CdS. При медленном протекании реакции формируются нанокристаллы кубической структуры цинковой обманки, если же реакция происходит быстро, то образуются наночастицы гексагональной вюрцитной структуры, и можно подобрать условия, при которых будут формироваться нанокристаллы двух кристаллических структур, совмещенных в одной частице (“кентавров”) или сосуществующих отдельно в растворе. Однако сведения о влиянии примесей на состав и свойства nano- CdS весьма ограничены.

Целью данной работы является исследование влияния температуры синтеза и наличия примесей цинка, свинца на оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, синтезированных в водном растворе в присутствии стабилизатора цистеина.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез сульфида кадмия проведен с использованием исходных реагентов 0,025M CdI₂ “х.ч.” 0,025M L – цистеин (C₃H₇NO₂S) “х.ч.”; 0,025 Na₂S·9H₂O (99% чистоты Aldrich). Растворы готовились на деионизированной воде с удельным сопротивлением 18 MΩ. Мольное соотношение реагентов составляло [L-цистеин]: [Cd²⁺] = 2:1 и [Cd²⁺]: [S²⁻] = 2:1; pH исходного раствора довели до 10.5 добавлением NaOH. Температура синтеза варьировалась от 25^oC до 100^oC. Сульфид-ион вводили в реакционную смесь по каплям, на завершающем этапе в систему вводили ионы Zn²⁺ и Pb²⁺ в соотношении [Cd²⁺]: [Zn²⁺], [Pb²⁺] = 10:2. Исследование оптических свойств растворов синтезированных нанокристаллов проводилось с помощью установки, собранной на базе спектрометра МДР-23, оснащенного охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-100. Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось He-Cd лазером с длиной волны 325 нм. Спектры поглощения и ФЛ регистрировались при комнатной температуре.

По касательной к краю полосы поглощения определили значение ширины запрещенной зоны нанокристаллов (E_g) [15]. Средний радиус частиц R оценен из спектров поглощения в приближении теории эффективных масс по формуле [16]:

$$R = h(8\mu\Delta E_g)^{-1/2}, \quad (1)$$

где h- постоянная Планка; $\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}$, $m_e^* = 0.21m_e$, $m_h^* = 0.80m_e$ - эффективные массы

электронов и дырок в CdS [8]; m_e^{*}- масса покоя электрона; E_g- разность величин E_g наночастиц и массивного кристалла CdS (2.4 эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в данной реакционной системе скорость реакции образования nano-CdS при 25^oC ничтожно мала, а при 100^oC растворы наночастиц полидисперсны. На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов наночастиц, синтезированных при 40 (кривая А) и 50^oC (кривая В). Край полосы поглощения растворов, синтезированных при 60^oC, претерпевает гипсохромный сдвиг, и пик поглощения заметно уширяется (кривая С), что указывает на полидисперсность наночастиц. Поэтому в дальнейшем для исследований использовали системы, полученные при 40^oC и 50^oC. Согласно оценке по данным оптических спектров при 40^oC средний радиус частиц составляет 2.0 нм, при 50^oC – 2,1 нм, при 60^oC - 2.4 нм.

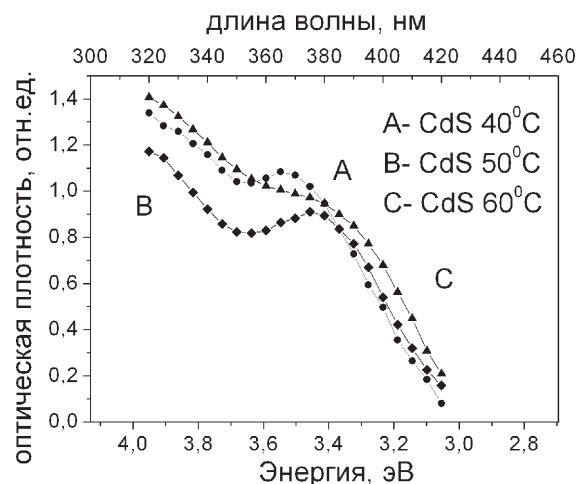


Рис. 1. Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц CdS, синтезированных при А-40, В-50, С-60^oC.

Более тонкие эффекты, отражающие различия состояния растворов, синтезированных при разных температурах, обнаружены при измерении спектров фотолюминесценции, содержащих две линии (рис. 2). Наличие в спектре поглощения растворов наночастиц, синтезированных при 40^oC, хорошо разрешенного экситонного пика при 368 нм служит указанием на достаточно узкое распределение по размерам частиц. При повышении температуры синтеза относительная интенсивность длинноволнового пика увеличивается и пик поглощения смещается в длинноволновую область (например, при температуре 50^oC до 376 нм), указывая на образование больших по размерам частиц, что со-

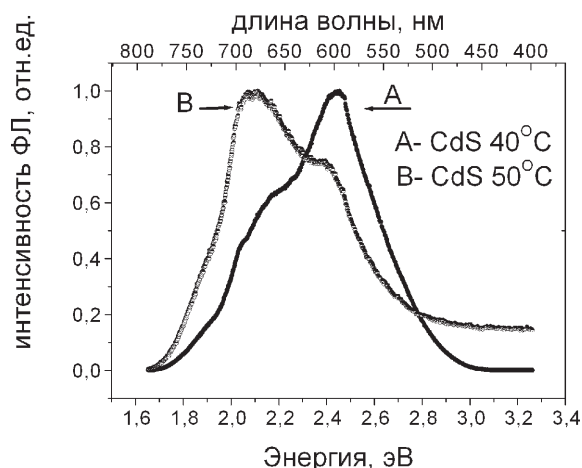


Рис. 2. Спектры люминесценции коллоидных растворов наночастиц CdS, синтезированных при А – 40°C и В - 50°C.

гласуется с выводом по данным рис. 1. Вероятной причиной наблюдаемых изменений оптических характеристик представляется наличие частиц, различных по типу структуры и сингониям или сочетание таковых в одной частице-«кентавре». Действительно, для объемного полупроводника CdS характерна как α модификация с гексагональной кристаллической структурой (периоды решетки $a = 4.142$, $c = 6.724$ Е), так и β модификация с кубической структурой ($a = 5.835$ Е). Гексагональная структура является более стабильной для нанокристаллов CdS, а при размерах, меньше 4.5 нм, наночастицы CdS из вюрцитного типа структуры переходят в структуру цинковой обманки [17, 18]. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению доли числа поверхностных молекул, возрастает поверхностное натяжение и внешнее гидравлическое давление. Это приводит к структурной трансформации, и упаковка кристалла меняется в сторону более плотной структуры цинковой обманки с изменением постоянных кристаллической решетки. При этом происходят изменения электронной структуры ансамбля, и значение ширины запрещенной зоны возрастает. При данном критическом размере наночастиц устанавливается равновесие между двумя структурными модификациями нанокристаллов CdS с разными значениями ширины запрещенной зоны. Каждая из модификаций вносит свой вклад в оптические свойства наночастиц и приводит к появлению двух пиков на спектрах ФЛ, первый из них можно отнести к вюрцитной структуре CdS, а второй к нанокристаллам CdS цинковой обманки. Можно предположить также последовательное чередование гексагональной

и кубической структур в «кентавре». При этом рост частицы определяется гексагональной структурой, для которой скорость роста боковых неполярных граней меньше, чем основных полярных и формирование нанокристалла происходит вдоль c оси с образованием нанониток [19, 20].

Введение в реакционную смесь ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} с образованием структур CdS/ZnS, CdS/PbS дает возможность получения дополнительной информации о структуре нанокристаллов. Исходя из данных о произведениях растворимости (ПР) для данных соединений ($ПР_{CdS} = 1.6 \cdot 10^{-28}$, $ПР_{PbS} = 1,1 \cdot 10^{-29}$, $ПР_{ZnS} = 4 \cdot 10^{-26}$), можно предположить, что внедрение иона свинца на место кадмия в синтезированных наночастицах будет проходить более активно, чем цинка. Процесс замещения и/или внедрения также должен происходить в избирательном порядке по отношению к модификациям сульфида кадмия. Действительно, изменения наблюдаются как в оптических спектрах поглощения, так и ФЛ (рис. 3, 4). На спектрах поглощения отчетливо видна большая разница в интенсивности поглощения наночастиц CdS (линия А) и наночастиц CdS/PbS (линия С), чем наночастиц CdS/ZnS (кривая В). Небольшое смещение края поглощения в длинноволновую область прослеживается в спектрах поглощения как CdS/ZnS, так и CdS/PbS.

Изменения на спектрах ФЛ, обусловленные присутствием указанных примесей, связаны с увеличением интенсивности второго пика (рис. 2), в то время как интенсивность первого пика практически

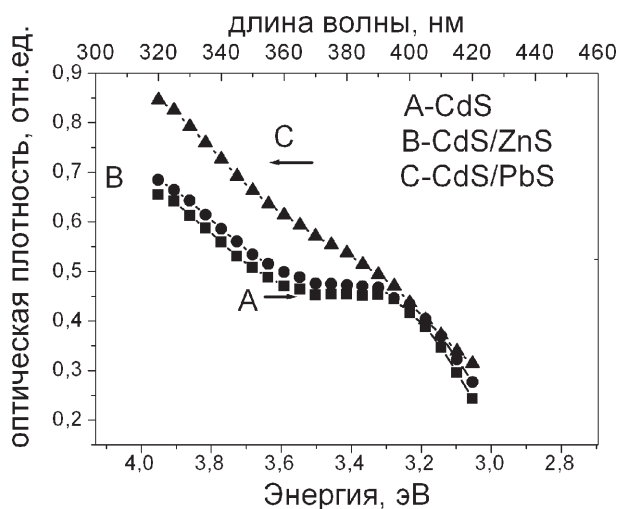


Рис. 3. Оптические спектры поглощения растворов наночастиц CdS/ZnS ($[Cd^{2+}]:[Zn^{2+}]=10:2$), CdS/PbS ($[Cd^{2+}]:[Pb^{2+}]=10:2$), стабилизированных L- цистеином. Температура синтеза 50°C.

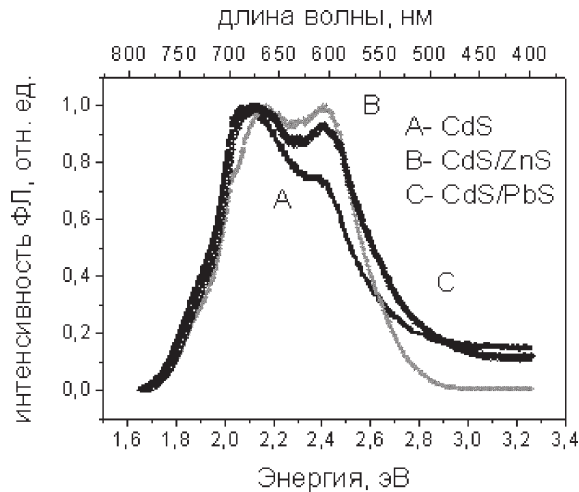
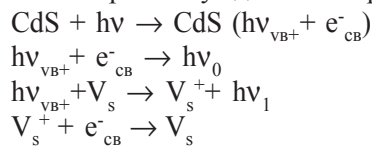


Рис. 4. Спектры люминесценции растворов наночастиц CdS/ZnS ([Cd²⁺]:[Zn²⁺]=10:2), CdS/PbS ([Cd²⁺]:[Pb²⁺]=10:2), стабилизированных L- цистеином. Температура синтеза 50^oC.

ки не меняется. Первый пик на спектрах ФЛ приходится на 670 нм, и его появление можно было бы объяснить существованием вакансий серы V_s в соответствии с приведенной ниже схемой процессов рекомбинации, протекающих в коллоидных частицах CdS при возбуждении лазером [21, 22]



(VB и CB обозначают валентную зону и зону проводимости, соответственно). При облучении лазером возникают пары электрон - дырка, и электрон попадает сначала в вакансии V_s⁺, где рекомбинирует с дыркой в валентной зоне, в результате возникает длинноволновая рекомбинация фотонов с энергией hν₁ около 670 нм. При введении ионов Pb²⁺ происходит замещение связей Cd-S с образованием оболочки PbS.

Как показано в работе [23], введение ионов свинца даже в небольших количествах (мольное соотношение [Cd²⁺]:[Pb²⁺]=50:1) приводит к исчезновению ФЛ в диапазоне волн 650 – 780 нм. Однако это не совпадает с полученными спектрами ФЛ в нашем случае, введение ионов Pb²⁺ не влияет на интенсивность первого пика, а интенсивность второго возрастает при длине волны 600-610 нм (рис. 4, линия C). Потому представляется возможным отнести длинноволновую линию в спектре ФЛ к гексагональной структурной модификации CdS, а вторую линию к кубической структуре нанокристаллов CdS.

Однотипное увеличение интенсивности второго пика на спектрах ФЛ в присутствии примесных катионов различной природы, с различным поляризующим действием на оболочку сульфид-иона, может быть связано с возникновением нанокристаллов CdS с другой кристаллографической структурой.

Сульфид цинка, имея структуру цинковой обманки при размерах до 2-3 нм, покрывает оболочкой часть сульфида кадмия с таким же типом структуры, что обеспечивает качественную пассивацию поверхности сульфида кадмия. Кроме того, полупроводник ZnS (E_g=3,7eV) является более широкозонным, чем CdS (E_g=2,4 eV). Такая оболочка способствует перераспределению носителей заряда и уменьшает количество дефектов поверхности, на которых может происходить безызлучательная рекомбинация пары электрон-дырка [24]. Как следствие, происходит увеличение экситонной полосы ФЛ и интенсивности ФЛ нанокристаллов CdS с типом структуры цинковой обманки при формировании CdS/ZnS (линия B).

Для PbS характерна симметричная кубическая кристаллическая структура соли NaCl. Тип цинковой обманки, как и структуры соли NaCl, является кубическим, и г.д.к. решетка определяется расположением близлежащих координированных атомов. Соль строго симметричная структура с 6-тью координированными атомами, для цинковой обманки характерно только четыре. Однако в обоих случаях (111) грани определяются положением отдельного атома в пространстве и потому являются идентичными, что дает возможности для эпитаксиального роста на поверхности CdS кубической структуры [25]. При синтезе в водном растворе ионы свинца достраивают наночастицы CdS со структурой цинковой обманки, уменьшая количество поверхностных дефектов нанокристалла. В результате интенсивность коротковолнового пика CdS (кубической структуры) на спектрах ФЛ возрастает (рис. 4).

Таким образом, с уменьшением размера наночастиц происходят качественные изменения в их как электронной, так и кристаллической структуре и образование кристаллов смешанного типа, в синтезированном растворе устанавливается равновесие между CdS с кубической и гексагональной кристаллической структурой. Вклад и формирование каждой из структур определяется условиями синтеза, в частности, температурой. Каждая из структурных модификаций вносит свой вклад в спектры

поглощения и люминесценции и определяет оптические свойства растворов наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Justin D. Holmes, Kirk J. Ziedler, R. Christopher Doty, Lindsay E. Pell, Keith P. Johnson, Brian A. Korgel* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. № 123. P. 3743-3748.
2. *Grebinski J.W., Hull K.L., Kosel T.H., Kuno M.* // *Chem.Mater.* 2004. № 16. P. 5260-5272.
3. *Holmes J.D., Johnston K.P., Doty R.C., Korgel B.A.* // *Science.* 2000. № 287. P. 1471-1473.
4. *Ming Lin., Tripathy Sudhiranjan, Chris Boothroyd, Kian Ping Loh* // *Chem. Phys. Lett.* 2004. № 400. P. 175-178.
5. *Tang Z.Y., Kotov N.A., Giersig M.* // *Science.* 2002. № 297. P. 237-240.
6. *Cheng Qian, Franklin Kim, Lei Ma, Frank Tsui, Peidong Yang, Jie Liu* // *J.Am. Chem. Soc.* 2004. № 126. P. 1195-1198.
7. *Talapin D.V., Koeppel R., Goetzinger S., Kornowski A., Lupton J.M., Rogach A.L., Benson O., Feldmann.J., Weller H.* // *Nano Lett.* 2003. № 3. P. 1677-1681.
8. *Wang J., Herron N.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. № 2. P. 525 - 532.
9. *Jin Joo, Hyon Bin Na, Taekyung Yu, Jung HoYu, Young Woon Kim, Fanxin Wu, Jin Z. Zhang, Taeghwan Hyeon* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. № 125. P. 11100-11105.
10. *Zuoling Fu, Shihong Zhou, Jinsheng Shi, Siyuan Zhang* // *Mat. Resear. Bul.* 2005. № 40. P. 1591- 1598.
11. *William Yu, Xiaogang Peng* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. № 13. P. 2368-2371.
12. *Zhao- Xiang Deng, Libo Li, Yadong Li* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 7. P. 2331- 2341.
13. *Sivasubramanian V., Arora A. K., Premila M., Sundar C.S., Sastry V.S.* // *Physica.* 2006. V. 31. P. 93-98.
14. *Z. Sedaghat, N. Taghavinia, M.Marandi*// *Nanotechnology.* 2006. V. 17. P. 3812-3816.
15. *Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д.* // *Теоретич. и эксперим. химия.* 2000. Т.36. № 2. С. 69-88.
16. *Хайрудинов Р.Ф.* // *Успехи химии.*1998. Т. 67. № 2 С.125- 139.
17. *Hasse M., Alivisatos A.P.* // *J. Phys. Chem.* 1992. № 96. P. 6756- 6762.
18. *Nanda J.* // *Ph. D. Thesis –2000. Indian Inst. Of Science.- Bangalore.*
19. *Kudera S., Carbone L., Casula M., Cingolani R., Falqui A., Snoeck E., Parak W. J., Manna L.* // *Nanolett.* 2005. V. 5. № 3. P. 445-449.
20. *F. Shieh, A. E. Saunders, B. A.Korgel.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. № 109. P. 8538-8542.
21. *Ramsden J.J., Gratzel M.J.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1.* 1984. № 80. P. 919 – 933.
22. *Kamat P.V., Dimitrijevic M.N., Fessenden R.W.* // *J. Phys. Chem.* 1987. № 91. P. 396 - 401.
23. *Zhou H.S., Sasahara H., Honma I., Komiyama H.* // *Chem. Mater.* 1994. № 6. P. 1534- 1541.
24. *Yongfen Chen, Zeev Rosenzweig* // *Anal. Chem.* 2002. V.74. № 19. P.5132-5138.
25. *Watanabe S., Mita Y.* // *Solid State Electron.* 1972. V. 15. №5.