

УДК 621.026.61; 538.975; 535.343; 535.37

ВПЛИВ рН РОЗЧИНУ НА СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛІВ СУЛЬФІДУ КАДМІЮ ТА ЇХНІ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

В. Сминтина, В. Бошерніцан, В. Скобеєва, М. Малущин

*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026 Одеса, Україна
vallerchic@mail.ru*

Досліджено вплив рН розчину на формування нанокристалів та їхній розмір у процесі синтезу. Нанокристали сульфїду кадмію отримано за допомогою золь-гель технології в желатиновому розчині, який має різні значення рН (6–10). Зафіксовано зменшення середнього розміру НК від 8 до 3,5 нм зі зменшенням значення рН від 10 до 6. Проаналізовано спектри оптичного поглинання та люмінесценції колоїдних розчинів НК CdS. Доведено залежність контуру спектрів люмінесценції від рН розчину.

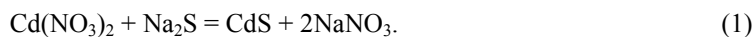
Ключові слова: нанокристали, колоїдний розчин, рН розчину, оптичне поглинання, люмінесценція, сульфід кадмію.

Унікальні властивості нанокристалів (НК) напівпровідникових сполук A_2B_6 роблять перспективним їх застосування в оптоелектронних і фотовольтаїчних пристроях, засобах оптичного підсилення для телекомунікаційних технологій, у фотокаталізі, в аналітичній хімії. Напівпровідникові нанокристали використовують в елементах пристроїв наноелектроніки, оптики, сонячних елементів, а також для молекулярної та клітинної біології в медичній діагностиці [1]. Напівпровідникові нанокристали мають високий рівень фотостабільності люмінесцентних та оптичних властивостей, що зумовлює значний інтерес у багатьох галузях досліджень.

Серед різних методів синтезу нанокристалів найбільш технологічними є методи колоїдної хімії. Проте властивості отриманих наночастинок у цьому методі залежать від багатьох параметрів синтезу (температури, типу стабілізатора, концентрації вихідних компонентів і їх співвідношення, рН розчину тощо).

Наша мета – виявлення впливу різних значень рН розчину на формування нанокристалів сульфїду кадмію в желатиновій матриці в процесі синтезу та на спектри оптичного поглинання і люмінесценції.

Досліджувані нанокристали сульфїду кадмію були отримані хімічним методом [2] з розчинів солей кадмію (нітрат кадмію) і сірки (сульфід сірки) в колоїдному розчині желатини. Утворення частинок CdS відбувалось унаслідок обмінних реакцій:



Значення рН розчинів змінювали додаванням у водний розчин желатини з нітратом кадмію розчину лугу (NaOH) або соляної кислоти до отримання необхідних значень рН (6–10) та вимірювали за допомогою іонометра И-160МИ.

На рис. 1 зображено зовнішній вигляд колоїдних розчинів нанокристалів CdS за різного значення рН: 6, 8, 10. Розчини мали колір від світло-жовтого (для рН = 6) до темно-жовтого (для рН = 10).

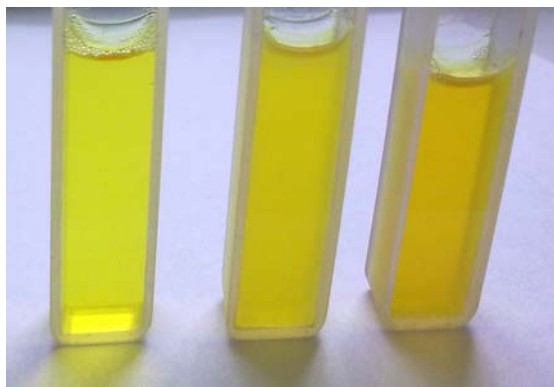


Рис. 1. Зовнішній вигляд колоїдних розчинів нанокристалів CdS за різного значення рН: 6, 8, 10 (зліва направо).

Після закінчення процесу синтезу розчин, що містив зважені в желатині наночастинки CdS, поливали на скляні підкладки та висушували до завершення процесу полімеризації желатини.

Середні радіуси отриманих нанокристалів сульфід кадмію r оцінювали зі спектрів оптичного поглинання за допомогою виразів для порогового значення енергії міжзонного поглинання [3].

Згідно з теорією міжзонного поглинання, ефективна ширина забороненої зони нанокристала E_g^* (енергія переходу між верхнім дірковим і нижнім електронним рівнями) збільшується зі зменшенням радіусу частинки за законом

$$\hbar\omega = E_g^* + E_{l,n}^{e,h}, \quad (2)$$

де E_g^* – оптична ширина забороненої зони об'ємного кристала; $E_{l,n}^{e,h}$ – енергія розмірного квантування, обернено пропорційна до квадрата радіуса наночастинки; l, n – орбітальне та головне квантові числа. Енергію розмірного квантування визначають як різницю між ефективною шириною забороненої зони нанокристала та монокристала. Її можна обчислити за формулою [4]

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \varphi_{l,n}^2}{2m_{e,h} r^2}, \quad (3)$$

де $m_{e,h}$ – ефективні маси електрона та дірки; r – середній радіус наночастинки; $\varphi_{l,n}$ – корені функції Бесселя (для квантових чисел $l = 0$ і $n = 1$, $\varphi_{01} = 3,142$).

Спектри оптичного поглинання вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 в інтервалі довжин хвиль від 320 до 600 нм. Для зменшення похибки, пов'язаної з впливом розсіювання світла, у короткохвильовій ділянці (320–360 нм) використовували світлофільтр УСФ-2, що відсікав видиму ділянку спектра. Похибка вимірювання не перевищувала $\pm 1\%$. Люмінесценцію збуджували імпульсним лазером LCS-DTL-374QT з довжиною хвилі світла 355 нм. Максимальна потужність лазера – 35 мВт.

Спектри поглинання нанокристалів CdS за різних значень рН розчину показані на рис. 2. У всіх випадках простежується зсув краю поглинання в бік більших енергій, ніж ширина забороненої зони об'ємного монокристала сульфїду кадмію ($E_g = 2,5$ eV). Згідно з виразом (3), у разі зміни значення рН від 10 до 6 середній розмір синтезованих нанокристалів зменшується з 8,0 до 3,5 нм.

Спостережувані особливості поведінки спектрів поглинання НК CdS можна пояснити так. У синтезі використовують водні розчини всіх компонентів реакції, які реагують. У цьому разі відбувається гідроліз солей кадмію і сірки, причому розподіл продуктів гідролізу залежить від рН середовища [5]. Наприклад, при рН < 6 у розчині наявні у великій кількості йони кадмію Cd^{2+} та в незначній кількості йони HS^- . Розмір нанокристалів у цьому разі обмежений кількістю іонів сірководню. В інтервалі рН 7–8 кількості йонів кадмію та йонів сірководню зрівнюються, унаслідок чого розмір нанокристалів збільшується. При рН > 8 відбувається зменшення кількості йонів кадмію, проте збільшується концентрація йонів гідроксиду кадмію $CdOH^-$ та йонів HS^- , що приводить до подальшого росту нанокристалів. Це й простежується в спектрах поглинання, тобто відбувається зсув краю поглинання в бік більших енергій (див. рис. 2).

Ми вивчали вплив молярного складу розчину на спектр випромінювання НК. З літературних даних відомо, що в нанокристалах сульфїду кадмію люмінесценція у видимій ділянці спектра має короткохвильову смугу, природу якої пов'язують із зона-зонною або екситонною рекомбінацією. Природу довгохвильових смуг світіння пов'язують з дефектами, які можуть бути локалізовані в об'ємі й на поверхні. До таких належать власні дефекти (вакансії кадмію і сірки) й асоціації цих дефектів з можливими їхніми домішками [6]. Змінюючи вміст іонів кадмію і сірки в розчині, можна досягнути стану, коли поверхня НК міститиме в надлишку той чи інший іон.

На рис. 3 зображено спектри люмінесценції досліджуваних колоїдних розчинів нанокристалів, отриманих за різного значення рН (6, 8, 10). У всіх зразках у спектрі світіння переважає широка довгохвильова смуга люмінесценції з максимумом, локалізованим близько 600 нм. Помітно, що ця смуга є складною і контур спектрів люмінесценції змінюється відповідно до значень рН. Зі збільшенням рН у контурі смуги люмінесценції проявляється більш довгохвильова смуга ($\lambda_1 \approx 700$ нм). Цей факт свідчить про зміну концентрації дефектів, відповідальних за випромінювальну рекомбінацію з λ_1 . Крім того, помічено, що зі збільшенням значення рН від 6 (крива 1) до 10 (крива 3) інтегральна інтенсивність люмінесценції зменшується.

Отже, зміна кислотно-лужного балансу зумовлює як формування нанокристалів різного розміру, так і стехіометрію атомів на їхній поверхні. У кислотних середовищах утворюватимуться нанокристали з надлишком кадмію на поверхні, а в лужних – з надлишком сірки. Крім того, при рН > 8 у розчині утворюватиметься продукт гідролізу – гідроксид кадмію, концентрація якого збільшуватиметься зі збільшенням рН.

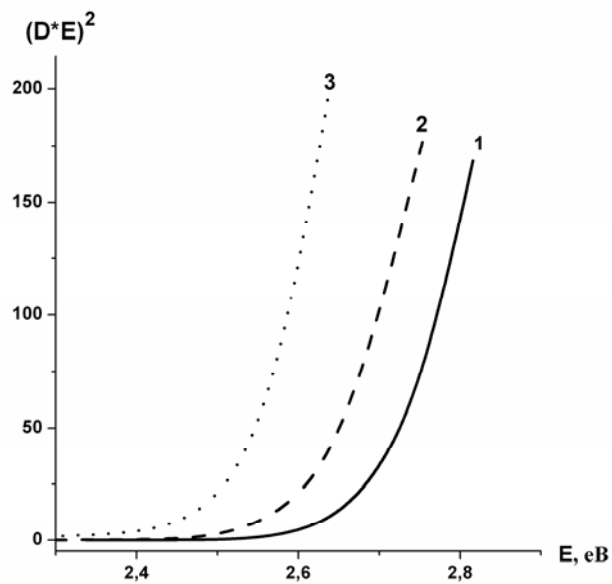


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання нанокристалів CdS, що отримані за значень рН розчинів 6 (1), 8 (2), 10 (3).

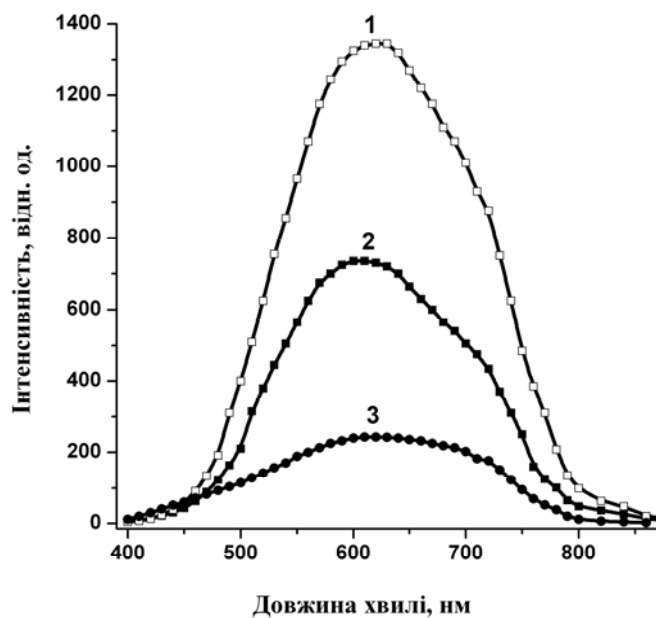


Рис. 3. Спектри люмінесценції нанокристалів CdS, що отримані при значеннях рН розчинів: 6 (1), 8 (2), 10 (3).

Той факт, що зі збільшенням рН середовища, тобто зі збільшенням кількості сірки в розчині й на поверхні НК, інтенсивність люмінесценції зменшується, свідчить про те, що сірка гасить люмінесценцію в НК сульфїду кадмію, тобто за довгохвильове світіння можуть бути відповідальними вакансії сірки [7].

Для ідентифікації складових компонентів довгохвильової люмінесценції проведено її розкладання на гаусові криві (рис. 4). Положення максимумів складових смуг люмінесценції наведені в таблиці.

За значень рН = 6 та рН = 8 у спектрах люмінесценції колоїдних розчинів простежуються дві (див. таблицю, рис. 4, а, б), а в зразках з рН = 10 – три смуги люмінесценції (див. рис. 4, в). В останньому випадку виявляється додаткова короткохвильова смуга з $\lambda = 470$ нм, локалізована на краю спектра поглинання.

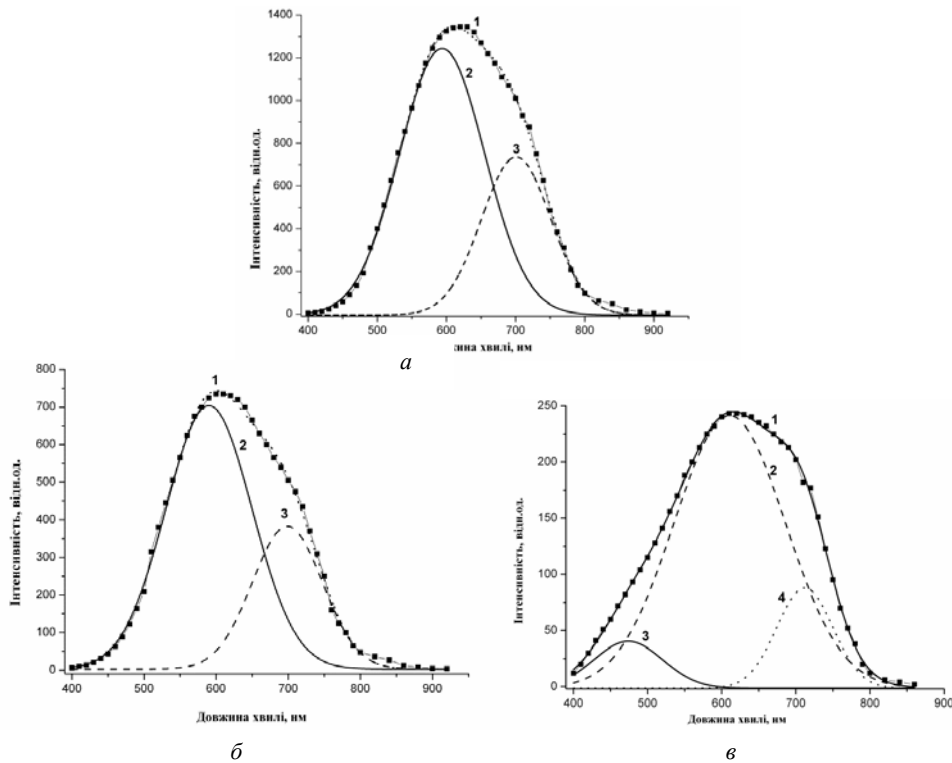


Рис. 4. Апроксимація кривими Гаусса спектрів люмінесценції нанокристалів CdS, що отримані за значень рН розчинів 6 (а), 8 (б), 10 (в).

Крайову люмінесценцію в нанокристалах CdS зазвичай реєструють у зразках з модифікованою поверхнею, причому, як відомо з літературних даних, така модифікація поверхні може відбуватися за відповідних умов синтезу завдяки оболонці з гідроксиду кадмію [7]. Збільшення лужності розчину при рН > 8 сприяє утворенню гідроксиду оболонки, є вірогідність осадження цієї сполуки на поверхні нанокристалів, що забезпечує пасивацію поверхневих станів.

Залежність положення розрахункових максимумів люмінесценції НК
від значення рН розчину

рН	λ_1	λ_2	λ_3	$I_{\lambda_2}/I_{\lambda_3}$
6	-	593	701	1,7
8	-	590	700	1,83
10	470	608	711	2,74

Привертає увагу те, що співвідношення інтенсивностей складових смуг $I_{\lambda_2}/I_{\lambda_3}$ (див. таблицю 1) зі збільшенням лужності розчину зменшується, що підтверджує припущення щодо природи довгохвильової компоненти, а саме: що смуга люмінесценції з довжиною хвилі $\lambda = 700\text{--}720$ нм пов'язана з вакансією сірки.

Отже, отримані результати досліджень свідчать про таке:

методом колоїдної хімії можна отримувати нанокристали CdS в желатиновому розчині, який має різні значення рН (6–10);

рН розчину впливає на формування нанокристалів та їхній розмір у процесі синтезу, а саме: простежується збільшення ефективної ширини забороненої зони та зменшення середнього розміру НК від 8,0 до 3,5 нм зі зменшенням значення рН від 10 до 6;

формування нанокристалів різного розміру зумовлене зміною кислотно-лужного балансу в процесі гідролізу солей компонентів;

простежується яскрава люмінесценція у довгохвильовій ділянці спектра, яка пов'язана з дефектами на поверхні нанокристалів CdS;

природа смуги люмінесценції з довжиною хвилі $\lambda = 720$ нм пов'язана з вакансією сірки;

зміна контуру люмінесценції залежно від значення рН розчину відбувається завдяки зміні співвідношення між концентраціями дефектів, відповідальних за випромінювальну рекомбінацію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Salata O. Preparation of nanoparticulate CdS films suitable for opto-electronic device applications / O. Salata, P. Dobson, S. Sabesan, J. Hutchison // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 371 – P. 235–238.
2. Сминтина В. А. Спосіб одержання наночастинок сульфїду кадмію / В. А. Сминтина, В. М. Скобєєва, М. В. Малущин. Патент № 29 893. Бюл. № 2, 25.01.2008. Україна.
3. Кунець В. П. Особливості крайового поглинання квазінульвимірних напівпровідникових структур з нанокристалами A_2B_6 вюрцитної модифікації / В. П. Кунець, М. Р. Куліш, М. П. Лисиця, М. І. Малиш // Доп. НАН України. – 2000. – № 9. – С. 86–91.
4. Эфрос Ал. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре / Ал. Л. Эфрос, А. Л. Эфрос // Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16, вып. 7. – С. 1209–1214.
5. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, В. М. Невская. – М. : Атомиздат, 1979. – С. 46.
6. Груздков Ю. А. Фотолюминесценция и морфологические особенности строения малых частиц сульфида кадмия, внедренных в сульфированный фторопласт / Ю. А. Груздков, Е. Н. Савинов, В. Н. Коломийчук, В. Н. Пармон // Хим. физика. – 1998. – Т. 7, № 9. – С. 1222–1230.

7. *Xiao Q.* Surface-defect-states photoluminescence in CdS nanocrystals prepared by one-step aqueous synthesis method / Q. Xiao, C. Xiao [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.032>

Стаття: надійшла до редакції 18.11.2013,
доопрацьована 11.12.2013,
прийнята до друку 27.12.2013.

THE INFLUENCE OF pH VALUES ON THE SYNTHESIS OF CdS NANOCRYSTALS AND THEIR OPTICAL PROPERTIES

V. Smyntyna, V. Boshernitsan, V. Skobeeva, N. Malushin

*I.I. Mechnikov National University of Odessa
2 Dvoryanskaya St., UA-65026 Odessa, Ukraine
vallerchic@mail.ru*

We have investigated the influence of solution pH on the formation of nanocrystals and their size in the process of synthesis. We have analyzed the optical absorption spectra and luminescence of colloidal solutions of NC CdS. Nanocrystals of cadmium sulphide were obtained by sol-gel technology in gelatin solution which has different pH values (6–10). There has been established the dependence of the contour of luminescence spectra from pH values. A decrease was observed in the average size of the nanocrystals from 8 till 3.5 nm while reducing pH from 10 to 6.

Key words: nanocrystals, colloidal solution, the solution pH, optical absorption, luminescence, cadmium sulphide.

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В. Смынтына, В. Бошерницан, В. Скобеева, Н. Малущин

*Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026 Одесса, Украина
vallerchic@mail.ru*

Исследовано влияние pH раствора на формирование нанокристаллов и их размер в процессе синтеза. Проведено анализ спектров оптического поглощения и люминесценции коллоидных растворов НК CdS. Нанокристаллы сульфида кадмия были получены с помощью золь-гель технологии в желатиновом растворе, который имеет различные значения pH (6–10). Показано зависимость контура спектров люминесценции от pH раствора. Установлено уменьшение среднего размера НК от 8 до 3,5 нм при уменьшении значения pH от 10 до 6.

Ключевые слова: нанокристаллы, коллоидный раствор, pH раствора, оптическое поглощение, люминесценция, сульфид кадмия.