

УДК 54.057 + 538.958: 544.25:54-38: 546.48:5465 / .24(-022.532)

Т.А.Мирная, В.Н.Асаула, Г.Г.Яремчук, С.В.Волков

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ ЦИНКА И СВИНЦА В РАСПЛАВАХ МЕЗОГЕННЫХ КАПРИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Представлены результаты по получению, оптическим и флуоресцентным свойствам нанокompозитов на основе сульфидов и селенидов цинка и свинца в каприлатной матрице. Морфология наночастиц исследована методом электронной просвечивающей микроскопии. Показано влияние природы матрицы на спектральные свойства синтезированных нанокompозитов.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, наночастицы халькогенидных полупроводников, оптические свойства, нанокompозиты, алканоаты металлов, флуоресценция.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы интенсивно исследуются композитные материалы, содержащие ультрадисперсные частицы или квантовые точки халькогенидных полупроводников (ZnSe, ZnS, CdSe, CdS, PbSe, PbS). В таких наночастицах проявляются эффекты размерного квантования, позволяющие создавать нанокompозиты для применения в нанопотонике и оптоэлектронике в качестве светодиодов, лазеров и сенсоров [1–4].

Среди широкозонных полупроводников особое место занимают наночастицы селенида цинка, поскольку они являются превосходными эмиттерами в УФ-голубой области спектра и поэтому подходят для создания коротковолновых приложений, например, низковольтных электролюминесцентных устройств или голубых диодных лазеров [1]. Ультрамалые наночастицы сульфида цинка можно использовать как компоненты преобразования солнечной энергии [3], а наночастицы селенидов и сульфидов кадмия и свинца перспективны для создания нового поколения элементов нанопотоники ближнего ИК-диапазона и оптически активных материалов [4–7].

Несмотря на разнообразие методов получения халькогенидных наночастиц (мицеллярный, гидротермический, ультразвуковой, микроволновой, золь–гель метод), еще не предложен простой метод получения нанокompозитов с монодисперсными наночастицами полупроводниковых халькогенидов металлов [1]. Для этих целей успешно применяются расплавы алканоатов металлов, поскольку они не только позволяют син-

тезировать различные наночастицы заданного размера и формы, но и, вследствие их выраженной склонности к формированию мезоморфных стекол, создавать новые оптические материалы [8–10].

Данная работа посвящена синтезу монодисперсных наночастиц сульфидов и селенидов цинка, кадмия и свинца в расплавах каприлатов цинка, кадмия и свинца, созданию стекловидных нанокompозитов на основе каприлатной матрицы с квантовыми точками халькогенидов металлов, а также исследованию оптических и флуоресцентных свойств полученных нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Наночастицы халькогенидов цинка и свинца синтезируются в расплавах каприлатов цинка и свинца соответственно. Каприлат цинка $(C_7H_{15}COO)_2Zn$ плавится при $140^\circ C$ с переходом в вязкую изотропную жидкость. Каприлат свинца $(C_7H_{15}COO)_2Pb$ обнаруживает твердофазный переход при $79^\circ C$ и плавится с образованием смектической мезофазы при $81^\circ C$, которая имеет температуру просветления $107^\circ C$ [11].

Способ получения нанокompозитов с халькогенидами металлов заключается в следующем. Для синтеза наночастиц халькогенидов цинка или свинца реакционную смесь каприлата металла (Zn или Pb) с тио- или селеномочевинной в течение 1 ч выдерживали в их расплавах при 145 или $85^\circ C$. Ранее [12, 13] нами было установлено, что именно указанное время является оптимальным для полного завершения реакции между матричными катионами металла и халькогенидсодержа-

щими прекурсорами. Суммарная концентрация тимо- или селеномочевин для всех экспериментов составляла 4 % мол. Гомогенизация реакционной смеси осуществлялась барботированием аргона. Затем расплав охлаждали до комнатной температуры. При этом получали стекло с общим содержанием халькогенидных наночастиц ~4 % мол. Окраска нанокомпозитов изменялась от белого (ZnS) до серого (ZnSe, PbSe) и черного (PbS).

Морфологию наночастиц изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1230 ($U = 100$ кВ). Электронные спектры поглощения регистрировали в диапазоне 250–800 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Использовали кварцевые кюветы толщиной 40 мкм. Спектры флуоресценции записывали в интервале 300–700 нм (Perkin Elmer LS 55). Источником света являлась ксеноновая (Xe) дуговая лампа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рост полупроводниковых нанокристаллитов принято описывать по механизму оствальдовского созревания [14]. Но в большинстве случаев этот механизм применим для больших наночастиц, размер которых соответствует радиусу Бора экситонов. Ультрамалые наночастицы и/или наночастицы иррегулярной или анизотропной формы могут образовываться в соответствии с так называемыми неклассическими механизмами роста – согласованным ростом [15,16] или ориентированным прикреплением [17]. Согласованный рост нанокристаллитов включает в себя дробление частиц на более мелкие фрагменты или отслаивание со временем, он, вероятно, обусловлен структурированностью реакционной среды и зависит от природы растворителя, кислотности и полярности среды, природы лиганда [16]. Рост по механизму ориентированного прикреплении вызван самоорганизацией и сращиванием частиц в отдельные кристаллы через общие кристаллографические плоскости и/или рекристаллизацию. При этом значительное увеличение дискретности наночастиц приводит к сильному голубому смещению положения максимума полосы поглощения [17].

Ранее нами получены стеклообразные оптические композиты на основе каприлата кадмия с наночастицами CdS и CdSe и изучены их оптические свойства (оптическое поглощение и флуоресценция), а также морфология наночастиц методом электронной просвечивающей микроско-

пии [9, 10]. Было показано, что образуются сферические наночастицы CdS [9] и пластинчатые наночастицы CdSe [10] ультрамалых размеров (1–2 нм), рост которых происходит по механизму ориентированного прикреплении.

Поскольку расплавы на основе каприлатов цинка и свинца имеют такое же мезоморфное бислоевое строение, как и матрица на основе каприлата кадмия, ожидалось формирование в них ультрамалых наночастиц сульфидов и селенидов цинка и свинца. На рис 1, а представлены спектры поглощения застеклованных каприлатных нанокомпозитов с наночастицами сульфидов цинка и свинца. Как видно из рисунка, полоса поглощения нанокомпозита с наночастицами ZnS (кривая 1) характеризуется наличием максимума при λ 287 нм и краем поглощения при 322 нм. Относительно узкая полоса экситонного поглощения наночастиц свидетельствует об их практической монодисперсности. В то же время малая интенсивность полосы поглощения – об аморфности образца. Размер наночастиц ZnS был оценен согласно формуле [3] и составляет ~1.7–2.0 нм.

Спектр поглощения каприлатного нанокомпозита с наночастицами PbS (рис. 1, а, кривая 2) характеризуется наличием широкой полосы экситонного поглощения с максимумом при 345–355 нм и краем поглощения при 422 нм. Размер наночастиц был оценен согласно формуле [4, 18] и составляет приблизительно 2.0–7.0 нм. Широкая полоса поглощения свидетельствует о значительно большем разбросе размеров полученных наночастиц PbS, чем наночастиц ZnS.

Спектры флуоресценции каприлатных нанокомпозитов с наночастицами ZnS и PbS показаны на рис. 1, б. Спектр характеризуется широкой полосой эмиссии с двумя максимумами при λ 320 и 405 нм. Первый небольшой максимум связан с экситонной флуоресценцией, а второй интенсивный широкий максимум можно объяснить рекомбинацией носителей заряда на поверхности наночастицы. Такой характер спектров флуоресценции свидетельствует, с одной стороны, о малом размере наночастиц, а с другой – об их аморфной природе. На полосе эмиссии композитов с наночастицами PbS наблюдаются несколько четко выраженных полос с максимумами при 385, 420, 460, 485 нм. Положение полосы эмиссии совпадает с полосой поглощения, что позволяет отнести ее к экситонной флуоресцен-

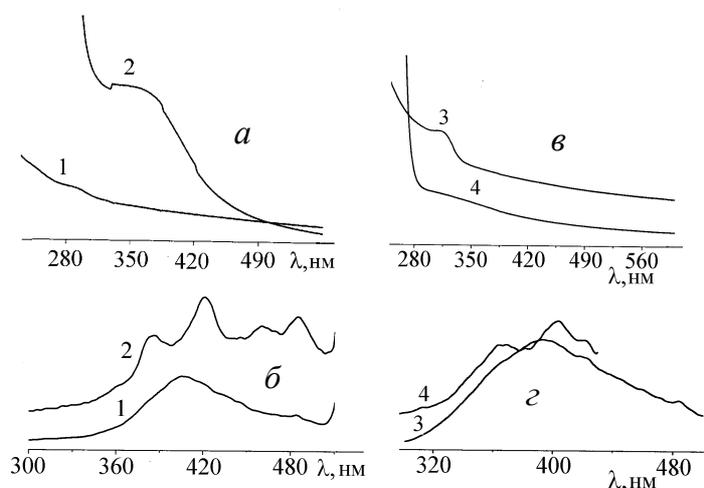


Рис. 1. Спектры поглощения (*а, в*) и флуоресценции (*б, г*) нанокompозитов на основе каприлата цинка с наночастицами ZnS (1), ZnSe (3) и каприлата свинца с наночастицами PbS (2), PbSe (4). Длина волны возбуждения — 270 нм (*а, б*).

ции наночастиц разных размеров. Отсутствие широких полос эмиссии может свидетельствовать о кристалличности образцов.

Спектры поглощения каприлатных нанокompозитов с наночастицами селенидов цинка и свинца приведены на рис. 1, *в*. Как видно, полоса поглощения нанокompозита с наночастицами ZnSe (кривая 3) характеризуется наличием максимума при λ 311 нм и края поглощения при 332 нм. Относительно узкая полоса говорит о малом разбросе размеров наночастиц, а незначительная интенсивность пика может свидетельствовать об аморфности образца. Размер наночастиц ZnSe оценен по формуле согласно [16] и составляет приблизительно 2.0–3.0 нм. Кривая 4 отображает полосу поглощения нанокompозита с наночастицами PbSe, которая имеет широкий максимум при λ 315–355 нм и край полосы поглощения при λ 440 нм. Широкая полоса экситонного поглощения соответствует большому разбросу размеров наночастиц PbSe по сравнению с ZnSe. Размер наночастиц PbSe оценен по значению края полосы поглощения согласно [19, 20] и составляет приблизительно 2.0–4.0 нм. В работе [20] утверждается о так называемой мультиэкситонной генерации ультрамалыми наночастицами PbSe. Согласно приведенным данным, уменьшение размера наночастиц PbSe приблизительно до 5 нм приводит к резкому голу-

бому сдвигу с области видимого спектра в ультрафиолетовую, что и наблюдается в наших исследованиях.

Спектр флуоресценции каприлатного композита с наночастицами ZnSe (рис. 1, *г*, кривая 3) отличается широкой полосой эмиссии с двумя максимумами при 360 и 400 нм: первый, слабовыраженный, можно отнести к экситонной флуоресценции, а второй широкий — к рекомбинации носителей заряда на поверхности наночастицы, свидетельствующей о малом размере и аморфности наночастиц. В случае композитов с наночастицами PbSe наблюдаются несколько четко выраженных полос эмиссии с максимумами при λ 360, 402, 418 нм. Положения максимумов полос эмиссии накладываются на положения полос поглощения, что позволяет отнести их к экситонной флуоресценции наночастиц разных размеров.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучена морфология синтезированных наночастиц. На рис. 2 представлены микрофотографии и диаграммы распределения наночастиц ZnS и PbS по размеру. Видно, что диаметр наночастиц ZnS \approx 2 нм, распределение практически монодисперсное. Гало на картине дифракции (рис. 2, *а*) свидетельствует об аморфном состоянии исследуемого вещества, что подтверждает результаты абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Средний диаметр наночастиц PbS 3–4 нм, но варьируется в диапазоне малых размеров от 2 до 8 нм. Вместе с тем вид дифракции на рис. 2, *б* (а именно, тонкие кольца) указывает на наличие кристалличности в исследуемых наночастицах.

Как видно из рис. 2, *в*, размер наночастиц ZnSe составляет \approx 3 нм, распределение их практически монодисперсное. Картина дифракции показывает, что в исследуемом образце есть как аморфное вещество, так и поликристаллы, что может быть связано с малым размером кристаллитов и соотносится с результатами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Из диаграммы распределения наночастиц PbSe по размерам (рис. 2, *г*) следует, что средний диаметр наночастиц составляет 3 нм, но варьируется в диапазоне малых размеров от 1 до 5 нм. Тонкие кольца на фоне гало свидетельствуют о сосущес-

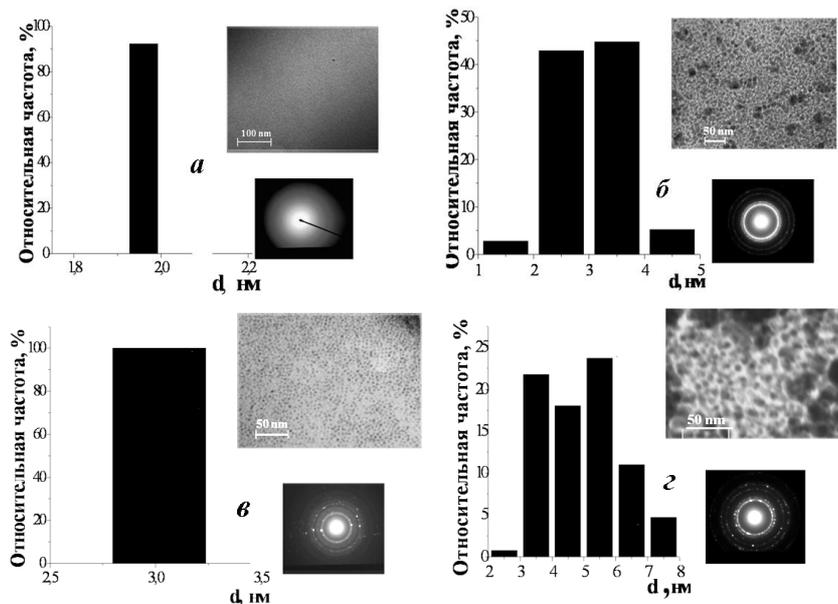


Рис. 2 ПЭМ-микрофотографии и диаграммы распределения размеров наночастиц сульфидов (*а, б*) и селенидов (*в, з*) цинка и свинца в наноконкомпозитах на основе каприлата цинка с наночастицами сульфида (*а*) и селенида (*в*) цинка и каприлата свинца с наночастицами сульфида (*б*) и селенида (*з*) свинца.

твом аморфного вещества и поликристаллов, что согласуется с уширенными спектрами эмиссии, приведенными на рис. 1, 2.

Для всех изученных наноконкомпозитов установлено, что наночастицы халькогенидов металлов характеризуются сферической формой.

Изложенные и некоторые ранее полученные результаты позволяют сделать вывод о влиянии структурированности и полярности среды на синтез и спектральные свойства наночастиц халькогенидов кадмия. В работе [16] показано, что при pH 4 формируются наночастицы ZnS меньшего размера, чем при pH 11, и при этом спектр эмиссии для pH 4 более уширенный, чем для pH 11.

В ряду металлов Zn – Cd – Pb с увеличением радиуса иона возрастает ионная сила каприлатных матриц и уменьшаются их кислотные свойства. При этом растет кристалличность наночастиц халькогенидов металлов, синтезированных в этих матрицах, что приводит к переходу от значительной поверхностной (ZnS, ZnSe) к четко структурированной экситонной эмиссии (PbS, PbSe). Для наночастиц CdS, CdSe характерны четкие полосы как экситонной, так и поверхнос-

тной эмиссии, но с преобладанием первой [9, 10].

В ряду металлов Zn – Cd – Pb изменяется структурированность ионного расплава каприлатной матрицы: от изотропного расплава каприлата цинка до анизотропных жидкокристаллических каприлатов кадмия и свинца. Также в этом ряду снижается температура плавления каприлатов металлов: 140–100–85 °С. С увеличением структурированности расплава повышается кристалличность синтезируемых в нем наночастиц халькогенидов металлов, при этом уменьшается их монодисперсность.

На основании изложенного можно утверждать, что повышение полярности и структурированности алканоатной среды приводит к повышению кристалличности синтезируемых в ней наночастиц и улучшению люминесцентных свойств наноконкомпозитов, содержащих эти наночастицы. Такая закономерность, вероятно, связана с указанными выше механизмами роста наночастиц (согласованный рост или ориентированное прикрепление [15, 16]). С повышением ионности расплава-матрицы уменьшается энергетический барьер для движения наночастиц, то есть увеличивается возможность обмена и перестройки наночастиц, а с усилением структурированности среды возрастает возможность более упорядоченной реорганизации наночастиц, то есть усиления их кристалличности.

Таким образом, получены оптические наноконкомпозиты с ультрамалыми наночастицами, то есть квантовыми точками, халькогенидов цинка и свинца на основе застеклованной каприлатной матрицы. Показано, что катионный состав матрицы влияет на строение и размер синтезируемых наночастиц, а соответственно, и на спектральные свойства наноконкомпозитов.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати з одержання, оптичних і флуоресцентних властивостей наноконкомпозитів на основі сульфідів і селенідів цинку і свинцю

в каприлатній матриці. Морфологію наночастинок досліджено методом електронної просвічуючої мікроскопії. Показано вплив природи матриці на спектральні властивості синтезованих наноккомпозитів.

Ключові слова: рідкі кристали, наночастинок халькогенідних напівпровідників, оптичні властивості, наноккомпозити, алканоати металів, флуоресценція.

SUMMARY. Results for obtaining, optical and fluorescence properties of nanocomposites based on zinc and lead sulfide and selenide nanoparticles into caprylate matrix have been represented. Nanoparticle morphology has been investigated by transmission electron microscopy. The matrix nature was shown to affect the spectral properties of nanocomposites synthesized.

Keywords: liquid crystals, semiconductor chalcogenides nanoparticles, optical properties, nanocomposites, alkanates of metals, fluorescence.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang L., Han H. // *Materials Lett.* -2010. -**64**. -P. 1099—1101.
2. Oluwafemi O.S., Adeyemi O.O. // *Ibid.* -2010. -**64**. -P. 2310—2313.
3. El-Kemary M., El-Shamy H. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* -2009. -**205**. -P. 151—155.
4. Chakraborty I., Moulik S.P. // *J. Nanoparticle Res.* -2005. -**7**. -P. 237—247.
5. Xu Y., Sun W., Liu Ch., Chu Y. // *Materials Res. Bull.* -2014. -**50**. -P. 1—6.
6. Goncalves L., Silva C.J.R., Kanodarwala F.K. et al. //

- Material Chem. Phys.* -2014. -**147**, № 1–2. -P. 86—94.
7. Kim H.S., Yoon K.B. // *Coord. Chem. Rev.* -2014. -**263–264**. -P. 239—256.
8. Mimaya T.A., Volkov S.V. // *Green industrial application of ionic liquids* / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.V.Volkov. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer publ., 2002. -P. 439—456.
9. Mimaya T.A., Asaula V.N., Volkov S.V. et al. // *Physics and Chemistry of Solid State.* -2012. -**13**, № 1. -P. 131—136.
10. Lyashchova A., Dmytruk A., Dmitruk I. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* -2014. -**9**, № 1. -P. 88—91.
11. Мирная Т.А., Яремчук Г.Г., Токменко И.И., Асаула В.Н. // *Укр. хим. журн.* -2013. -**79**, № 9. -С. 10—13.
12. Асаула В.М., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г. // *Там же.* -2011. -**77**, № 1. -С. 24—27.
13. Пат. №58140, Україна, у 2010 03708. -Опубл. 11.04.2011. -Бюл. № 7.
14. Henglein A. // *Ber. Bunsenges. Phys.Chem.* -1982. -**86**. -P. 301—305.
15. Green M., Harwood H., Barrowman C. et al. // *J. Materials Chem.* -2007. -**17**. -P. 1989.
16. Oluwafemi O.S., Revaprasadu N., Adeyemi O.O. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* -2010. -**79**. -P. 126—130.
17. Akhtar J., Azad Malik M., O'Brien P., Revaprasadu N. // *Mater. Lett.* -2012. -**77**. -P. 78—81.
18. Behboudnia M., Habibi-Yangjeh A., Jafari-Tarzanag Y., Khodayari A. // *Bull. Korean Chem. Soc.* -2008. -**29**, № 1. -P. 53—56.
19. Schaller R.D., Petruska M.A., Klimova V.I. // *Appl. Phys. Lett.* -2005. -**87**. -V. 253102-1 – 253102-3.
20. Su W.A., Shen W.Z. // *Solid State Commun.* -2012. -**152**. -P. 798—801.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 21.04.2015