

УДК 532.783:541.48

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, Т.А. Мирная, В.Н. Асаула, Г.Г. Яремчук

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ CdSe МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА

Методом электросинтеза получены коллоидные растворы и порошки с наночастицами CdSe величиной 1—5 нм. Показано, что режим проведения электролиза и соотношение концентраций Cd^{2+} и SeO_3^{2-} в исходном электролите влияют на структуру и размер нанокристаллов CdSe.

ВВЕДЕНИЕ. Полупроводниковые наночастицы халькогенидов металлов обладают оптическими свойствами, отличными от таковых для объемного материала, что отражается в зависимости их спектров поглощения и люминесценции от размеров частиц. Нанокристаллы CdSe и композитные наногетероструктуры на основе селенида кадмия являются перспективными материалами для оптических и оптоэлектронных приборов, солнечных батарей, флуоресцентных меток в биофизических процессах [1].

Существует ряд методов получения наночастиц селенида кадмия. К ним относятся электрохимическое осаждение из растворов, молекулярная лучевая эпитаксия, фотохимические, звукохимические, микроволновые, сольвотермические и другие способы [1—3]. Перспективным направлением является также получение наноструктурированных композитов, содержащих полупроводниковые наночастицы, например CdSe, для использования их как оптически активных материалов.

Жидкокристаллические матрицы особенно интересны для создания наноструктурированных материалов, так как жидкокристаллическое состояние объединяет упорядоченность и подвижность на молекулярном уровне. Нанокластеры, оптически подобные сфероидным частицам, могут влиять на ориентационное упорядочение анизотропного материала. Поскольку пропускание и поглощение таких систем можно регулировать, прикладывая электрическое поле или контролируя поверхностные взаимодействия между нанокластерами полупроводника и жидкого кристалла, такие допированные наночастицами жидкокристаллические композиты могут формировать базу для новых электрооптических материалов [4].

Цель настоящей работы — разработка условий электрохимического синтеза наночастиц CdSe

в водном растворе для последующего создания нанокompозитной оптической среды на основе лиотропного ионного жидкого кристалла каприлата калия путем внесения полученных наночастиц CdSe в жидкокристаллическую матрицу. Размер и структура наночастиц были изучены методами электронной спектроскопии и флуоресценции, рентгенофазового анализа (ДРОН-2), а также с помощью электронно-сканирующей микроскопии, на основании чего были сделаны выводы о размерах и структуре наночастиц CdSe в этих нанокompозитах.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Наночастицы CdSe в виде коллоидных растворов, пленок и порошков были получены непрерывным и импульсным электролизом из кислого электролита, содержащего 0.1 моль/л H_2SeO_3 , 1 моль/л H_2SO_4 и CdSO_4 , с концентрацией от 0.75 до 0.15 моль/л, и аммиачного водного электролита состава 0.1 моль/л H_2SeO_3 , 0.1 моль/л CdSO_4 и 3 моль/л NH_4OH . Исследовали влияние состава электролита, концентрации ионов кадмия, длительности и скважности катодных импульсов тока на оптические свойства полученных наночастиц CdSe. Используя методику, описанную в работе [5], размер наночастиц CdSe определяли по спектрам поглощения и люминесценции их коллоидных растворов. Полученные коллоидные растворы применяли для приготовления жидкокристаллических лиотропных композиций, в которых компонентом матрицы для наночастиц CdSe был каприлат калия. Электронные спектры поглощения регистрировали в диапазоне 250—1000 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35, спектры флуоресценции — в диапазоне 300—700 нм на спектрофотометре Perkin Elmer LS 55. Источником света являлась ксеноновая дуговая лампа.

Импульсный и непрерывный электролиз кис-

© С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, Т.А. Мирная, В.Н. Асаула, Г.Г. Яремчук, 2011

рых и аммиачных водных электролитов проводили при температуре 90 °С, плотности тока 285 мА/см², длительности импульсов 1.5 с и пауз от 1.5 с до 21 с, с использованием катодов из титана и слоя SnO₂, нанесенного на стекло. Анализ рентгенограмм пленок и порошков, полученных этим методом из кислого электролита, показал, что, кроме наночастиц CdSe, в них имеются также наночастицы аморфного селена. Удаление селена проводили, выдерживая эти пленки и порошки в концентрированном растворе NaOH при 100 °С, с последующей промывкой в дистиллированной воде. Согласно спектрам поглощения и рентгенограммам пленок и порошков, полученных после удаления селена, увеличение при электролизе длительности пауз от 5 до 20 с и уменьшение концентрации ионов Cd²⁺ от 0.75 до 0.15 моль/л способствует образованию более мелкодисперсных частиц CdSe, размер которых, определенный из полуширины рефлексов на дифрактограммах по формуле Шерера, уменьшался от 20 нм (при концентрации CdSO₄ 0.75 моль/л и длительности пауз 5 с) до 5—7 нм (при концентрации CdSO₄ 0.15 моль/л и длительности пауз 20 с). Данные рентгенофазового анализа подтверждаются микрофотографией поверхности высушенного коллоидного раствора наночастиц CdSe (рис. 1, вставка), полученного методом импульсного электросинтеза (при концентрации CdSO₄ 0.15 моль/л и длительности пауз 5 с). На вставке видно, что наночастицы CdSe имеют вид шарообразных фрагментов с диаметром от 2 до 10 нм, при учете размеров молекул антикоагулянта (поливинилового спирта со средней длиной молекул около 8 нм).

По дифрактограммам, представленным на рис. 1, был также проведен анализ структуры порошков, полученных импульсным электросинтезом (током 285 мА/см² длительностью импульса 1.5 и пауз 21 с) из сернокислых электролитов с разным соотношением концентраций сульфата кадмия и селенистой кислоты. Расшифровка пиков дифрактограммы на рис. 1, б показала, что при соотношении концентраций ионов Cd²⁺ к SeO₃²⁻ как 5:2 электросинтез при данных параметрах приводит к появлению нанокристаллов с вюрцитовой структурой. Пики кубической модификации селенида кадмия (рис. 1, а,в) появляются при откло-

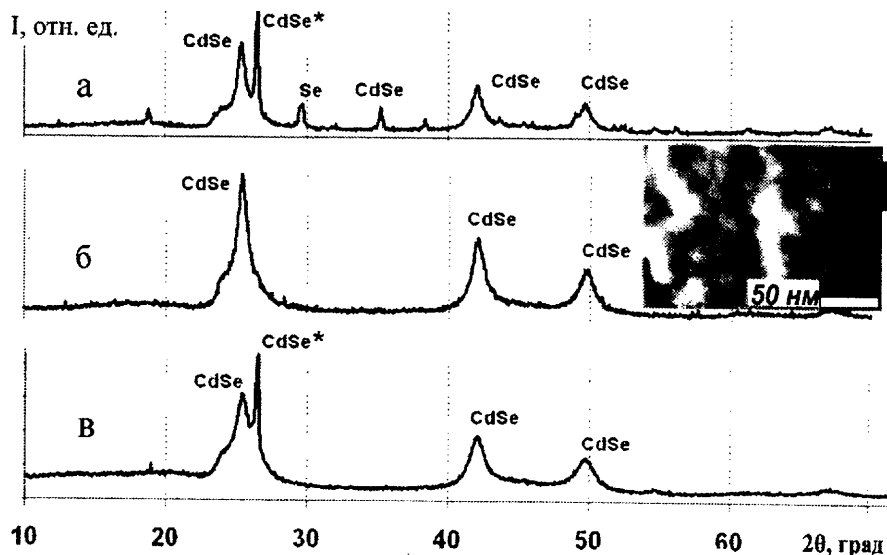
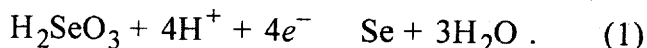


Рис. 1. Рентгенограммы порошков CdSe, полученных методом импульсного электросинтеза на титановых катодах, из растворов, содержащих разное количество соли CdSO₄ и одинаковое количество H₂SO₄ (1 моль/л) и SeO₂ (0.1 моль/л). Концентрация CdSO₄: 0.75 (а), 0.25 (б) и 0.15 (в). CdSe* — кубическая модификация, CdSe — модификация типа вюрцит, остальные пики принадлежат орторомбическому CdSeO₃. На вставке — микрофотография высушенного коллоидного раствора наночастиц CdSe.

нению в большую или меньшую сторону от соотношения концентраций Cd²⁺ к SeO₃²⁻ как 5:2. Порошки с наименьшими размерами наночастиц CdSe были помещены в раствор каприлата калия в ацетоне и доведены до коллоидного раствора на ультразвуковом диспергаторе UD-11. После испарения ацетона была получена жидкокристаллическая лиотропная композиция с высоким (более 6 % мол.) содержанием наночастиц CdSe.

Исследование влияния состава электролита на оптические свойства и размер полученных наночастиц CdSe при электролизе в непрерывном режиме из кислого электролита с 0.1 моль/л H₂SeO₃ при температуре 90 °С, плотности тока 270 мА/см² в течение 25 мин показали, что в таких условиях образуются наночастицы размером ~1.2 нм. В полученном коллоидном растворе, как это показано на рис. 2, максимум полосы оптического поглощения этих наночастиц CdSe приходится приблизительно на 410, а максимум люминесценции — на 450 нм. В аммиачном электролите при тех же параметрах электролиза были получены более крупные (размером ~3 нм) наночастицы CdSe, с максимумом полосы поглощения 530 нм и широким пиком фотолюминесценции в области 570 нм (рис. 2). Отличие размеров наночастиц CdSe, полученных из кислого и аммиачного электролитов одинакового состава, объясняют данные вольт-ам-

перометрических исследований и рентгенофазового анализа. Известно, что в кислых электролитах, помимо селенида кадмия, происходит также образование и селена как побочного продукта [6]:



Вольт-амперная характеристика, снятая в кислом электролите, имеет волны восстановления и окисления селена (рис. 3, кривые 1,2), вольт-амперная характеристика аммиачного электролита (рис. 3, кривые 3,4) не имеет таких волн. Рентгенофазовый анализ порошков, полученных из кислых электролитов, также показал наличие пиков селена. На основании этих сведений и данных, представленных на рис. 2, можно сделать вывод, что образование селена препятствует росту наночастиц селенида кадмия, образуя, как мы считаем, вокруг них тонкую оболочку.

Проведение электролиза в непрерывном режиме в кислом или аммиачном электролите за время, большее, чем 30 мин, сопровождалось по-

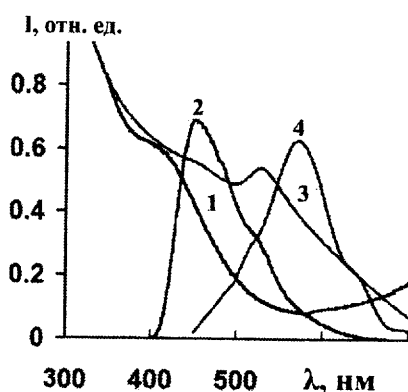


Рис. 2. Спектры оптического поглощения (1, 3) и фотолюминесценции (2, 4) коллоидных растворов наночастиц CdSe, полученных электрохимическим синтезом из кислого (1, 2) и аммиачного (3, 4) электролитов при одинаковых условиях электролиза.

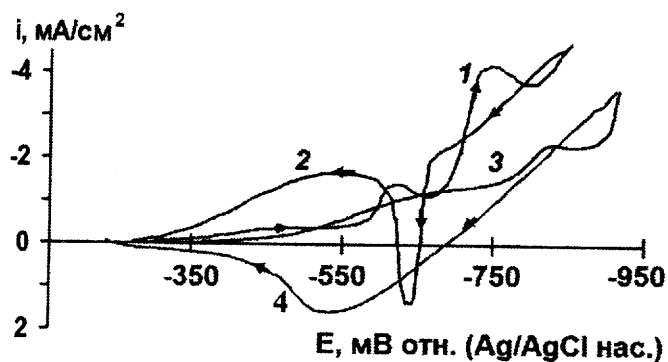


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики процессов осаждения CdSe из кислого (1, 2) и аммиачного (3, 4) электролитов.

степенной коагуляцией полученных наночастиц CdSe, с образованием более крупных частиц. При этом наблюдалось увеличение интенсивности поглощения коллоидного раствора в видимой области спектра и смещение максимума полосы экситонного поглощения наночастиц в область 600 нм.

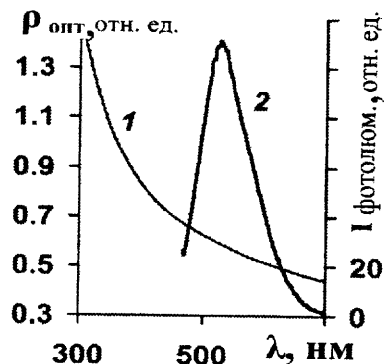


Рис. 4. Спектры оптического поглощения (1) и фотолюминесценции (2) наночастиц CdSe в растворе каприлата калия, полученных электрохимическим синтезом из аммиачного электролита.

Для предотвращения коагуляции образованных наночастиц CdSe исходный аммиачный раствор смешивали с насыщенным водным раствором каприлата калия. Суммарное количество полученных наночастиц CdSe определяли гравиметрически, взвешивая упаренный и промытый от солей осадок, с учетом веса частиц, размер которых соответствует положению максимума полосы экситонного поглощения в оптическом спектре. Наибольшая концентрация наночастиц CdSe размером ~3 нм (~0.03 моль/л) была получена нами из аммиачного электролита с добавлением каприлата калия в непрерывном режиме электролиза в течение 25 мин при токе 270 мА/см² и температуре электролита 90 °С. Наличие наночастиц данного размера определяли по максимуму экситонной фотолюминесценции (рис. 4) коллоидного раствора наночастиц CdSe с добавкой каприлата калия как основного компонента жидкокристаллической матрицы.

Методами оптической и люминесцентной спектроскопии исследовали также коллоидные растворы наночастиц CdSe, полученные импульсным электросинтезом из аммиачного электролита с применением добавки поливинилового спирта как антикоагулянта. В ходе исследований влияния длительности импульсов на рост наночастиц селенида кадмия выяснилось, что уменьшение длительности импульсов тока приводит к увеличению в этих коллоидных растворах концентрации нано-

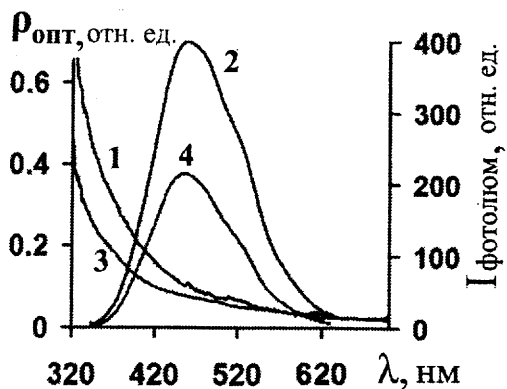


Рис. 5. Спектры поглощения (1, 3) и фотолюминесценции (2, 4) коллоидных растворов наночастиц CdSe, полученных импульсным электролизом в аммиачном электролите при интервале импульсов тока 1 (1, 2) и 5 с (3, 4).

частиц малого размера (1—2 нм). Из рис. 5 видно, что уменьшение длительности импульсов катодного тока плотностью 300 мА/см² приводит к повышению оптического поглощения в области ультрафиолетового света (спектр 1) и увеличению экситонной фотолюминесценции (спектр 2).

Таким образом, методом электрохимического синтеза, в зависимости от условий проведения электролиза и исходного состава электролита, были получены коллоидные растворы и порошки наночастиц селенида кадмия размерами от 1.2 до 5 нм. Эти наночастицы представляют интерес для даль-

нейшего синтеза оптического нанокompозита на основе жидкокристаллической матрицы.

РЕЗЮМЕ. Методом электросинтезу отримано коллоїдні розчини та порошки з наночастками CdSe з розмірами 1—5 нм. Показано, що режим проведення електролізу та співвідношення концентрацій Cd²⁺ і SeO₃²⁻ у вихідному розчині електроліту впливають на розмір та структуру нанокристалів CdSe.

SUMMARY. Colloidal solutions and powders of CdSe nanoparticles with size from 1 to 5 nm were obtained by the electrosynthesis. It has been shown that regime of the electrolysis and the concentration ratio of Cd²⁺ and SeO₃²⁻ in the initial electrolyte affect on the structure and size of CdSe nanocrystals.

1. Trindade Tito, O'Brien Paul, Pickett Nigel L. // Chem. of Materials. -2001. -13, № 11. - P. 3843—3858.
2. Raevskaya A.E., Stroyuk A L., Kuchmiy S.Ya. // J. Colloid and Interface Science. -2006. -302. -P. 133—141.
3. Sun-Ki Min, Oh-Sim Joo, Kwang-Deog Jung et al. // Electrochem. Communications. -2006. -8. -P. 223—226.
4. Torsten Hegmann, Hao Qi, Vanessa M. Marx // J. Inorg. and Organomet. Polymers and Materials. -2007. -17, № 3. -P. 483—508.
5. Bacherikov Yu.Yu., Davydenko M.O., Dmytruk A.M. et al. // Semiconductor Phys., Quantum Electronics & Optoelectronics. -2006. -9, № 2. -P. 75—79.
6. Pawar S.M., Moholkar A.V., Bhosale C.H. // Materials Lett. -2007. -61. -P. 1034—1038.