

УДК 54.057 + 538.958: 544.25:54-38:546.48:5465./1.24(-022.532)

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

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ КАПРИЛАТА КАДМИЯ С ГЕТЕРОНАНОЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА И СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Представлены результаты по получению оптических нанокompозитных стекол каприлата кадмия с гетеронаночастицами CdS+CdSe типа ядро/оболочка, синтезированных путем соосаждения серо- и селенсодержащих прекурсоров непосредственно в ионном жидкокристаллическом расплаве каприлата кадмия. Морфология наночастиц исследована методом электронной просвечивающей микроскопии. Методами оптической и флуоресцентной спектроскопии изучено влияние состава халькогенидных гетеронаночастиц на оптические свойства нанокompозитов.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время большое внимание исследователей уделяется созданию оптических нанокompозитных материалов с гетеронаночастицами полупроводниковых халькогенидов металлов типа ядро/оболочка [1]. Контролируя строение сложных полупроводниковых наночастиц, можно изменять их электронную структуру, и, тем самым, регулировать их оптические свойства, например, смещая положение края полосы поглощения. Так, при увеличении толщины оболочки гетеронаночастицы относительно её ядра происходит сдвиг полос поглощения и эмиссии в красную область спектра [2]. Создание композитов с гетеронаночастицами позволяет значительно улучшить эффективность и стабильность их люминесценции. Это может иметь практическое значение для создания лазерных светодиодов и элементов солнечных батарей [3], а также оптически активных материалов [4].

Для синтеза композитов, содержащих полупроводниковые гетеронаночастицы состава CdS+CdSe, в последнее время активно используют разные структурированные среды, в частности, и жидкокристаллические (ЖК) матрицы [5, 6]. Особый интерес представляют ионные жидкие кристаллы алканоев металлов, поскольку они не только позволяют синтезировать различные наночастицы заданного размера и формы, но и, вследствие их выраженной склонности к формированию мезоморфных стекол, создавать новые оптические материалы [7].

Данная работа посвящена синтезу гетеронаночастиц типа ядро/оболочка состава CdS+

+CdSe в термотропном жидкокристаллическом расплаве каприлата кадмия, созданию нанокompозитных стекол на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами CdS+CdSe, а также исследованию оптических и флуоресцентных свойств полученных нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез гетеронаночастиц халькогенидов кадмия осуществлялся в мезофазе каприлата кадмия одно- или двухстадийными способами. Каприлат кадмия формирует мезофазу (смектик А) в интервале температур 98—165 °С и способен к переохлаждению с образованием при комнатной температуре стекла, имеющего смектическую бислоистую структуру [8].

Одностадийный способ получения нанокompозитов с гетеронаночастицами CdSe+CdS заключается в следующем. Реакционную смесь каприлата кадмия с тио- и селеномочевинной выдерживали при 100 °С (температуре существования мезофазы) в течение 1 ч. Как было показано ранее [9, 10], это время является оптимальным для завершения реакции между матричными катионами кадмия и халькогенид-содержащими прекурсорами. Суммарная концентрация тио- и селеномочевины составляла 4 % мол., но варьировалось их соотношение, а, следовательно, и соотношение сульфид- и селенид-ионов ($xS^{-2} + (4-x)Se^{-2} = 4\%$ мол.). Гомогенизация реакционной смеси осуществлялась барботированием аргона. Затем расплав охлаждали до комнатной температуры. При этом получали стеклообразный мезоморфный композит с общим содержанием халь-

когенидных наночастиц $\sim 4\%$ мол. С увеличением содержания CdSe относительно содержания CdS изменялась окраска стекол от светло-желтой до светло-оранжевой.

Другим вариантом синтеза гетеронаночастиц CdSe + CdS является двухстадийный способ, заключающийся в получении сначала нанокompозита каприлата кадмия с CdS согласно методике [9], а затем введением в расплав этого нанокompозита селеномочевины. Далее полученная смесь выдерживалась при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Гомогенизация реакционной смеси осуществлялась барботированием аргона. При охлаждении до комнатной температуры получали стеклообразный мезоморфный композит с содержанием наночастиц CdS ~ 2 и CdSe $\sim 2\%$ мол.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В случае образования полупроводниковых наночастиц ядро/оболочка возникают электронные гетеропереходы с соответствующей пространственной локализацией носителей заряда, которая зависит от размера наноструктур. Варьируя размер ядра или оболочки, можно контролировать тип пространственной локализации [1]. Для структур состава CdS/CdSe увеличение толщины CdSe-оболочки сопровождается сжатием CdS-ядра, при этом происходит уменьшение эффективной ширины запрещенной зоны, что приводит к длинноволновому сдвигу максимума полосы экситонного поглощения. Для наночастиц типа ядро/оболочка основные деформации приходится на область ядра. Сжатие ядра на несколько процентов вызывает изменение электронной структуры материала на десятки и даже сотни миллиэлектронвольт, при этом наблюдается длинноволновый сдвиг полосы экситонного поглощения от нескольких до десятков нанометров.

В тех случаях, когда происходит частичное покрытие одного полупроводника атомами другого, на спектрах поглощения возможно при-

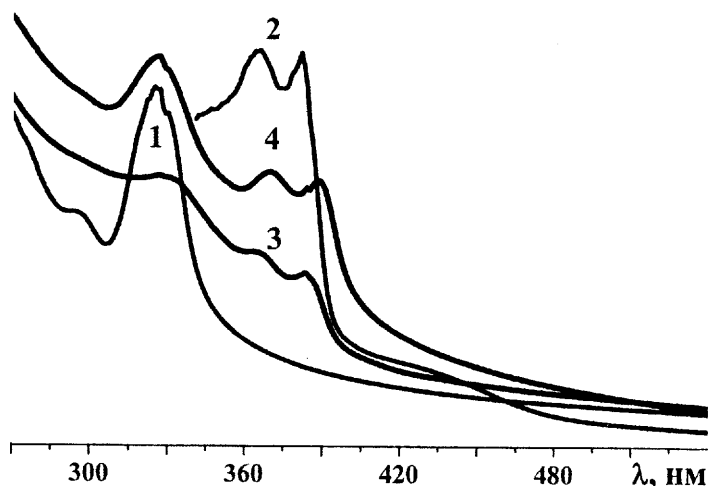


Рис. 1. Спектры поглощения мезоморфных стеклообразных композитов на основе каприлата кадмия с индивидуальными наночастицами CdS (1), CdSe (2) и гетеронаночастицами CdSe/CdS (3) и CdS/CdSe (4).

сутствие нескольких полос поглощения, которые относятся к разным компонентам гетеронаночастицы [11].

Ранее нами получены и изучены оптические свойства (оптическое поглощение и флуоресценция) нанокompозитов с индивидуальными наночастицами CdS и CdSe. Было показано, что образуются сфероподобные наночастицы CdS [12] и пластинчатые наночастицы CdSe [13].

На рис. 1 представлены спектры поглощения мезоморфных стеклообразных композитов на основе каприлата кадмия с индивидуальными наночастицами CdS и CdSe, а также с гетеронаночастицами CdS + CdSe, полученными разными способами. Как видно из рисунка, нанокompозиты с индивидуальными наночастицами CdS сферической формы [12] характеризуются экситонным поглощением при 326 нм , а нанокompозиты с наночастицами CdSe анизотропной пластинчатой формы [13—15] имеют двоякую полосу поглощения с максимумами при 365 и 382 нм .

Независимо от способа синтеза нанокompозитов с гетеронаночастицами CdS + CdSe, их спектры экситонного поглощения характеризуются наличием выраженного коротковолнового одиночного максимума и менее выраженного длинноволнового двойного максимума (рис. 1). При этом первый максимум можно отнести к поглощению экситонов наночастицами CdS, а другой — наночастицами CdSe.

В случае одностадийного синтеза происходит образование гетеронаноструктур CdSe/CdS

(I), где в качестве ядра выступают нанопластинки CdSe, а покрытием — наночастицы CdS.

Длина волны максимума экситонного поглощения (λ) индивидуальных и смешанных наночастиц CdS и CdSe типа ядро/оболочка, синтезированных одностадийным (I) и двухстадийным (II) способами, приведена ниже:

Тип наночастиц	I. CdSe/CdS			II. CdS/CdSe		
	CdS	CdS	CdSe	CdS	CdSe	CdSe
Длина волны, нм	326	330	364, 384	326	370, 388	365, 382

Как следует из приведенного выше и рис. 1 (кривая 3), все полосы спектра поглощения гетеронаночастиц обнаруживают сдвиги их максимумов и значительное уширение относительно полос спектров поглощения индивидуальных наночастиц. Соотношение полос двойного максимума изменяется, что является следствием уменьшения силы осциллятора. Это происходит из-за уменьшения поверхностной энергии в результате модификации поверхности наночастиц CdSe наночастицами CdS. Но покрытие это, по-видимому, неполное, что приводит к возникновению полосы с максимумом при 330 нм. Такой формой спектра поглощения может характеризоваться гетероструктура типа ядро/корона, где в роли ядра выступают нанопластинки селенида кадмия, а наночастицы сульфида кадмия покрывают нанопластинки только в латеральном направлении [11, 16].

Из представленных данных и рис. 1 (кривая 4) видно, что для композитов с гетеро- и наночастицами (II), полученных двухстадийным способом, происходит длинноволновый сдвиг максимумов сдвоенной полосы поглощения относительно их положения для нанокомпозитов, содержащих индивидуальные наночастицы CdSe. При этом в целом сохраняется форма и соотношение интенсивностей максимумов полосы поглощения, характерной для наночастиц CdSe. Кроме того, можно наблюдать сохранение положения и незначительное уширение полосы первого максимума полосы поглощения нанокомпозита с гетеронаночастицами CdS/CdSe относительно полосы поглощения нанокомпозита с индивидуальными наночастицами CdS. На основании изложенного можно сделать предположение, что предварительно сформированные наночастицы CdS покрываются наночастицами CdSe, в

результате чего появляются полосы в области 370, 388 нм. Поскольку покрытие неполное, это приводит к возникновению полосы, характерной для индивидуальных наночастиц CdS.

Спектр возбуждения флуоресценции гетеронаночастиц I (рис. 2) характеризуется полосой с двумя максимумами при $\lambda \approx 340$ и 375 нм, первый из которых связан с экситонами CdS, а второй — с CdSe, что соответствует структуре гетеронаночастицы, когда ядром выступают нанопластинки CdSe, а покрытием — CdS. В то же время полоса на спектре возбуждения флуоресценции гетеронаночастиц II имеет только один максимум при $\lambda = 380$ нм, что подтверждает образование гетеронаночастиц с ядром из CdS и оболочки из CdSe в случае двухстадийного синтеза.

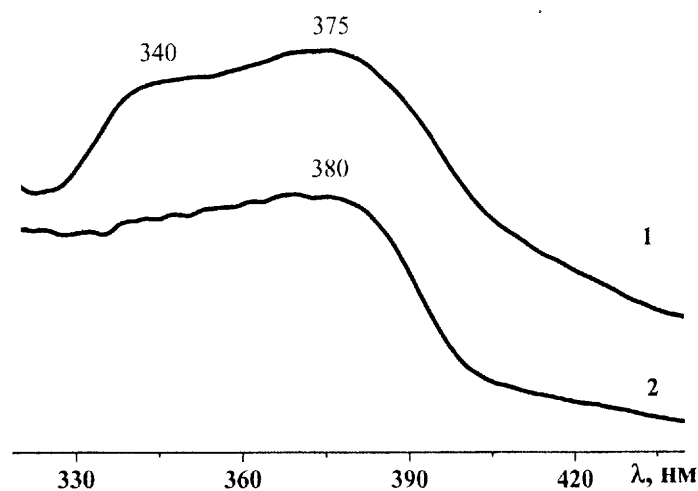


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции мезоморфных стеклообразных композитов на основе капиллата кадмия с гетеронаночастицами CdSe/CdS (1) и CdS/CdSe (2).

Изучение спектров флуоресценции нанокомпозитов с гетеронаночастицами I и II показало следующее. Как и в случае с индивидуальными наночастицами CdSe, спектры эмиссии композитов с гетеронаночастицами характеризуются коротковолновой и длинноволновой флуоресценцией (рис. 3). Максимум узкой экситонной полосы для индивидуальных наночастиц наблюдается при $\lambda = 390$ нм, максимумы коротковолновой области эмиссии для гетеронаночастиц I и II равны 393 и 398 нм, при этом Стоксов сдвиг составляет 3 и 8 нм, что соответствует сдвигам максимумов полос поглощения. Как видно из рис. 3, коротковолновые полосы 2 и 3 практически идентичны по форме, тогда как кривая 1 не симметрична, при этом полуширина полос составляет

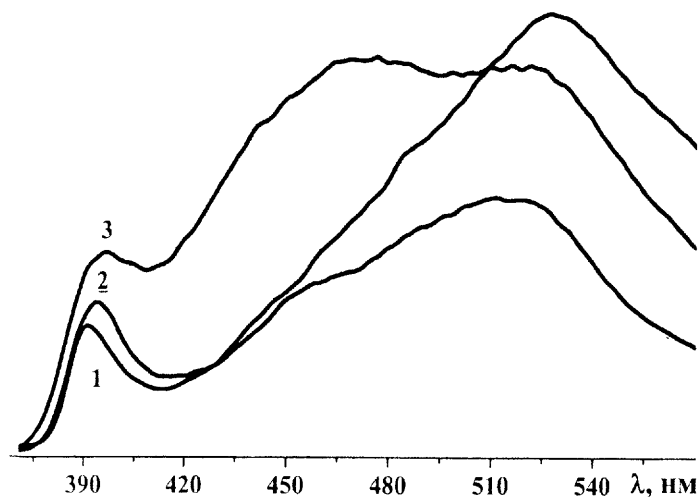


Рис. 3. Спектры флуоресценции мезоморфных стеклообразных композитов на основе каприлата кадмия с индивидуальными наночастицами CdSe (1) и гетеронаночастицами CdSe/CdS (2), CdS/CdSe (3).

12, 16 и 21 нм соответственно. Незначительное уширение полосы экситонной флуоресценции для гетеронаночастиц I и значительное — для гетеронаночастиц II свидетельствуют о том, что в первом случае наночастицы CdSe выступают в роли ядра, а во втором — оболочки. Широкая область длинноволновой эмиссии для нанокompозитов с наночастицами CdSe (рис. 3, кривая 1) соответствует рекомбинации носителей заряда на поверхности наночастицы. Наличие длинноволновых участков эмиссии для нанокompозитов с гетеронаночастицами обусловлено обменными взаимодействиями между оболочкой и ядром (рис. 3, кривые 2 и 3).

Интенсивная экситонная полоса для гетеронаночастиц I (CdSe/CdS) обусловлена локализацией дырок в ядре гетероструктуры. Поскольку энергия связывания экситона в таких ультрамалых частицах очень велика, электрон следует за дыркой в ядро CdSe, где и происходит электрон-дырочная рекомбинация. В работах [11, 16] отмечено, что для структур CdSe/CdS флуоресценция характеризуется слабым красным смещением эмиссии (< 10 нм), в то же время для структур CdS/CdSe флуоресценция характеризуется сильным красным смещением (≥ 10 нм) [2, 4].

Таким образом, можно утверждать, что в зависимости от условий

синтеза (одно- или двухстадийный способ) в жидкокристаллических матрицах на основе каприлата кадмия можно осуществлять синтез разных наноструктур, где наночастицы CdSe могут выступать в роли как ядра, так и оболочки, при этом внося основной вклад в эмиссию гетеронаночастиц.

Композиты на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами I и II, CdSe/CdS и CdS/CdSe, были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4). Как видно на рис. 4,а, частички имеют неправильную сплюснутую форму с однородной тональностью. На рис. 4,б показаны частички неправильной сферической формы с более контрастной тональностью — темным центром и светлой окружностью.

В первом случае форма и окраска могут быть объяснены превалирующим латеральным ростом оболочки CdS на пластинчатых CdSe, при этом неправильность формы обусловлена как неоднородностью роста самой оболочки, так и, возможно, неправильной формой самой пластинки CdSe вследствие неоднородности ее формирования. Во втором случае форма и окраска, вероятно, обусловлены ростом оболочки CdSe на сферических CdS, при этом неправильность формы вызвана неоднородностью роста оболочки, а контрастность возникает из-за наложения частичек.

Нами было изучено влияние состава (мольного соотношения компонентов) на спектральные характеристики полученных гетеронаночастиц. На рис. 5 представлены спектры поглощения мезоморфных композитов с гетеронаночастицами CdSe/CdS в зависимости от соотноше-

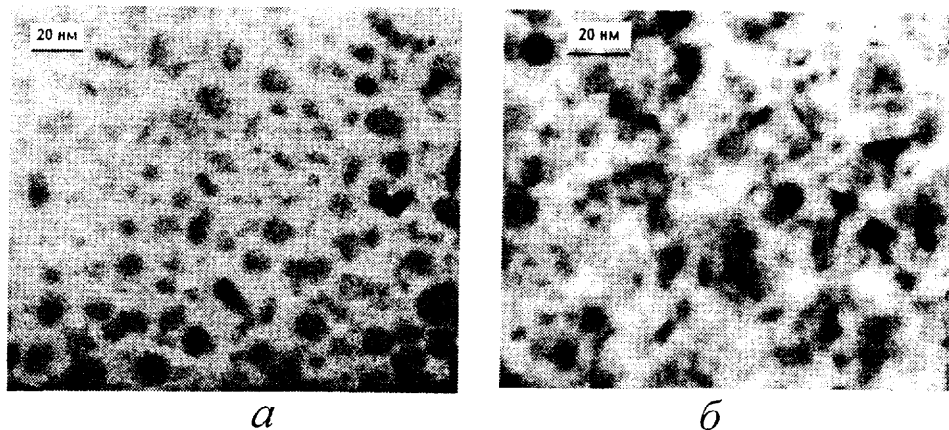


Рис. 4. ПЭМ-изображения мезоморфных стеклообразных композитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами CdSe/CdS (а) и CdS/CdSe (б).

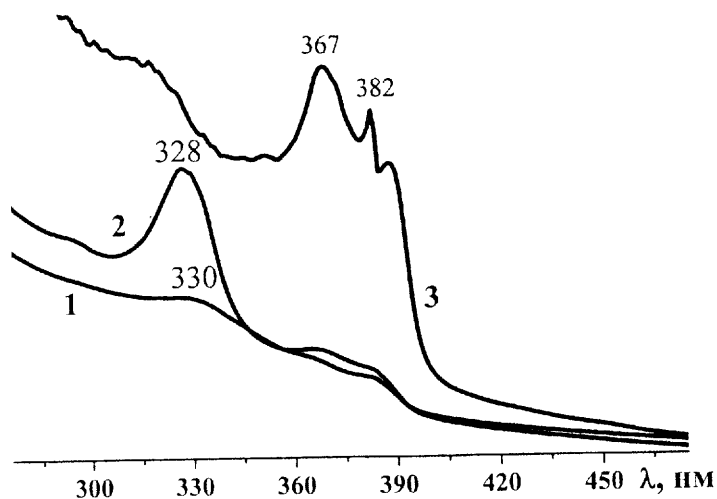


Рис. 5. Спектры поглощения стеклообразных мезоморфных нанокompозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами CdSe/CdS в зависимости от мольного соотношения S/Se: 1 — 3/1; 2 — 2/1; 3 — 1/3. Здесь и на рис. 6 общая концентрация халькогенид-ионов — 4 % мол.

ния мольных концентраций халькогенид-ионов S/Se. Как видно из рисунка, с увеличением доли наночастиц CdS в оболочке гетеронаночастиц CdSe/CdS растет интенсивность характерной для CdS полосы экситонного поглощения с небольшим голубым сдвигом (с 330 до 328 нм). С ростом в составе ядра гетеронаночастиц доли CdSe (кривая 3) резко возрастает интенсивность полосы экситонного поглощения наночастиц CdSe. Таким образом, варьируя состав гетеронаночастицы, можно изменять соотношение толщин ядро/оболочка и тем самым регулировать край полосы поглощения.

На рис. 6 представлены спектры эмиссии и возбуждения флуоресценции мезоморфных композитов каприлата кадмия с гетеронаночастицами халькогенидов кадмия в зависимости от их состава.

Все полученные нанокompозиты с гетеронаночастицами характеризуются более интенсивной полосой экситонной флуоресценции, чем композиты с индивидуальными CdSe наночастицами. При этом положение максимума полосы флуоресценции для гетеронаночастиц с большим содержанием CdS (кривые 2,3) не смещается, а для гетеронаночастиц с большим содержанием CdSe наблюдается слабый красный сдвиг (~3 нм). Самая интенсивная полоса экситонной эмиссии зафиксирована для состава S/Se = 2/1. Дальнейшее увеличение соотношения S/Se

приводит к падению интенсивности экситонной эмиссии, что, вероятно, обусловлено тем, что с ростом толщины оболочки CdS уменьшается число электронов, переходящих в ядро CdSe, что приводит к локализации электронов в CdS-оболочке.

Об увеличении толщины CdS-оболочки и сжатию CdSe-ядра свидетельствуют спектры возбуждения флуоресценции. Так, с ростом содержания CdS происходит голубой сдвиг максимума полосы возбуждения наночастиц CdSe с λ от 376 до 368 нм. Для гетеронаночастицы с наибольшим содержанием CdS на спектре возбуждения (рис. 6, кривая 1) появляется максимум при $\lambda=330$ нм, характерный для возбуждения наночастиц CdS.

Кроме того, с ростом количества наночастиц CdS в гетеронаночастицах CdSe/CdS сначала происходит некоторое сужение длинноволновой области эмиссии, которую можно отнести к рекомбинации захваченных на поверхности экситонов, а затем, при большом содержании CdS, — уширение длинноволновой области эмиссии

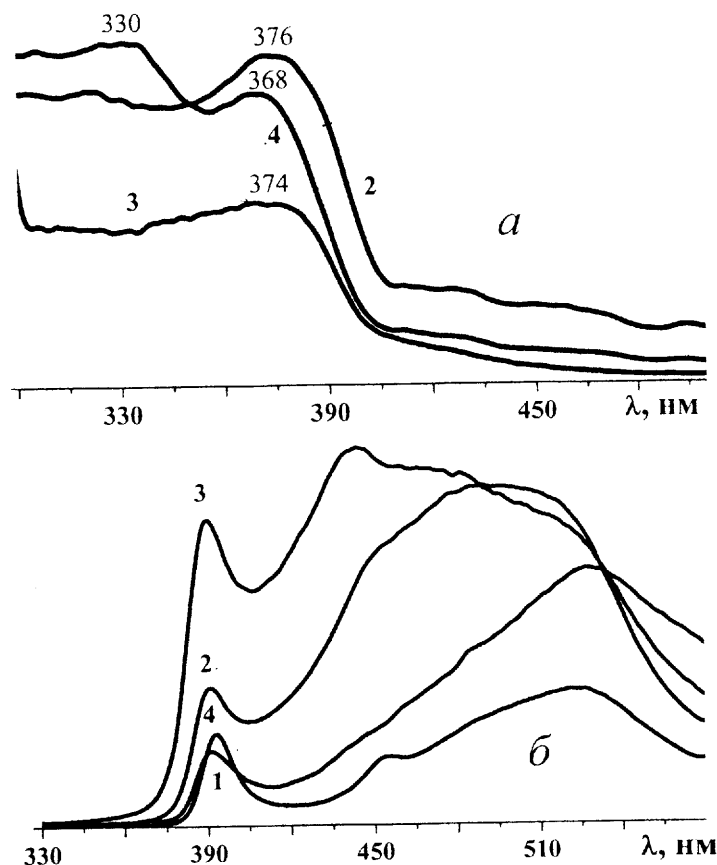


Рис. 6. Спектры возбуждения (а) и флуоресценции (б) стеклообразных мезоморфных нанокompозитов на основе каприлата кадмия с наночастицами CdSe (1) и гетеронаночастицами CdSe/CdS в зависимости от мольного соотношения S/Se: 2 — 3/1; 3 — 2/1; 4 — 1/3.

за счет развитой поверхности CdS.

Следовательно, основной вклад в экситонную флуоресценцию нанокompозитов с гетеронаночастицами CdSe/CdS дают наночастицы селенида кадмия ($\lambda \approx 390$ нм), а наночастицы сульфида кадмия, по-видимому, вызывают усиление экситонной флуоресценции, в том числе за счет снижения поверхностной эмиссии.

Таким образом, жидкокристаллический расплав каприлата кадмия позволяет создавать новые оптические композиты и с индивидуальными наночастицами CdSe и CdS, и с гетеронаночастицами типа ядро/оболочка CdSe/CdS и CdS/CdSe с регулируемыми оптическими свойствами путем изменения состава жидкокристаллической матрицы и условий синтеза.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати з одержання оптичних нанокompозитних стекел каприлату кадмію з гетеронаночастинками CdS+CdSe типу ядро/оболонка, які синтезовані шляхом співосадження сірко- і селенвмісних прекурсорів безпосередньо в йонному рідкокристалічному розплаві каприлату кадмію. Морфологію наночастинок досліджено методом електронної просвічуючої мікроскопії. Методами оптичної та флуоресцентної спектроскопії вивчено вплив складу халькогенідних гетеронаночастинок на оптичні властивості нанокompозитів.

SUMMARY. Results for obtaining of optical nanocomposite glasses of the cadmium caprylate with core/shell heteronanoparticles CdS+CdSe, which are synthesized via codeposition sulfur- and thiosubstanced precursors immediately into ionic liquid-crystalline melt of cadmium caprylate, are presented in work. Nanoparticle morphology has been investigated by transmission elec-

tron microscopy. It was studied effects of chalcogenide nanoparticles composition on optical properties nanocomposites by optical and fluorescence spectroscopies.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев П.Б., Дурин Д.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. -2011. -80, № 12. -С. 1190—1210.
2. Pan D., Wang Q., Pang J. et al. // Chem. Mater. -2006. -18. -P. 4253—4258.
3. Reiss P., Protie're M., Li L. // Small. -2009. -5, № 2. -P. 154—168.
4. Wang J., Zhou X., Tao G. // Spectrochim. Acta Pt A. -2011. -81. -P. 178—183.
5. Petti L., Ripa M., Fiore A. et al. // Optical Materials. -2010. -32. -P. 1011—1016.
6. Carbone L., Nobile C., De Giorg M. et al. // Nano Lett. -2007. -7. -P. 2942—2950.
7. Mirnaya 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.
8. Асаула В.М., Мирна Т.А., Яремчук Г.Г. // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 1. -С. 24—27.
9. Пат. №58140, Україна, у 2010 03708. -Опубл. 11.04.2011. -Бюл. № 7.
10. Пат. № 69609, Україна, у 2011. -Опубл. 10.05.2012. -Бюл. № 9.
11. Tessier D., Spinicelli P., Dupont D. et al. // Nano Lett. -2014. -14. -P. 207—213.
12. Mirnaya T.A., Asaula V.N., Volkov S.V. et al. // Physics and Chemistry of Solid State. -2012. -13, № 1. -P. 131—136.
13. Lyashchova A., Dmytruk A., Dmitruk I. et al. // Nanoscale Res. Lett. -2014. -9: 88; doi:10.1186/1556-276X-9-88.
14. Ithurria S., Dubertret S. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -130. -P. 16504—16505.
15. Ithurria S., Tessier M., Mahler B. et al. // Nat Mater. -2011. -10. -P. 936—941.
16. Ithurria S., Talapin D. // J. Amer. Chem. Soc. -2012. -134. -P. 18585—18590.

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

Поступила 28.07.2014