

УДК 543:546.48

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Игнатов Е.В., студент гр. 682, IV курс

Научный руководитель: Смагин В.П., д.х.н., профессор

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

г. Барнаул

Известно, что уменьшение размеров частиц вещества до наноуровня вызывает изменение некоторых свойств системы, таких как оптические, магнитные, химические и некоторые другие [1]. При достижении наноразмеров большую роль начинает играть поверхность частиц, что связано с ростом доли поверхностных атомов с нескомпенсированными химическими связями. Это может приводить к изменению кристаллического строения наноразмерного вещества по сравнению с его крупнокристаллическим состоянием.

Интерес к изучению наноразмерных полупроводниковых структур вызван перспективами применения таких соединений в оптоэлектронике, лазерной технике, в биологии и медицине [2]. Высокая фотостабильность, широкая полоса поглощения, узкая полоса эмиссии определяют основные преимущества наноразмерных флуорофоров.

Для полупроводниковых кристаллов, к которым относится и сульфид кадмия CdS, электронное возбуждение приводит к образованию электронно-дырочной пары - экситона. Область делокализации экситона может значительно превышать период кристаллической решетки полупроводникового кристалла. Вследствие этого наноразмерные кристаллы полупроводниковых материалов, размеры которых сравнимы с размерами экситона, проявляют особые интересные свойства [3].

Важную роль в изучении наноразмерных полупроводниковых кристаллов играет зависимость люминесцентных, структурных и некоторых других свойств системы от размера частиц, известная как размерно-зависимый эффект. Это позволяет регулировать свойства вещества (ширина запрещенной зоны, «цвет» люминесценции и др.), изменяя размер частиц.

Размерная зависимость и основные закономерности фотolumинесценции нанокристаллов сульфида кадмия довольно широко обсуждаются в литературе [4]. Известно, что фотolumинесценция CdS проявляется в коротковолновой и длинноволновой видимой областях спектра и обусловлена экситонным механизмом рекомбинации электронов и дырок и дефектными состояниями кристаллов, соответственно. Однако особенности кристаллической структуры CdS в наноразмерном состоянии, вызванные нескомпенсированно-

стью химических связей поверхностных атомов, изучены недостаточно, хотя имеют большое значение для практического применения.

Крупнокристаллический сульфид кадмия имеет структуру сфалерита и вюрцита [5]. Структура сфалерита представляет собой плотнейшую кубическую упаковку, в которой слои располагаются нормально к четырем полярным направлениям гранецентрированной кубической решетки. Структура вюрцита описывается гексагональной плотнейшей упаковкой, в которой слои расположены нормально к единичному полярному направлению.

В некоторых работах обсуждаются особенности кристаллического строения наноразмерного CdS [6]. Если рентгенограммы нанокристаллов имеют ярко выраженные черты фаз сфалерита и вюрцита, то наиболее часто результат представляется в виде аппроксимации суммой спектров от обеих фаз с учетом их парциального содержания.

Однако высказывается сомнение о принадлежности наноразмерного CdS к смеси его крупнокристаллических фаз [7]. Авторы предполагают, что структура наноразмерного сульфида кадмия является особой политипной неупорядоченной структурой, лишенной трансляционной симметрии.

Так, в работе [7] наноразмерный CdS был получен методом химического осаждения из водных растворов солей кадмия. С помощью алгоритмизации кинематической формулы Дебая предложен метод расчета дифракционных спектров нанопорошков CdS. Структура сульфида кадмия описывается авторами как разупорядоченная структура, отличная от структур сфалерита и вюрцита. Данная структура является неупорядоченной без трансляционной симметрии и имеет «средний» дальний порядок. Этой структуре сопоставляют пространственную группу Р6, где атомы кадмия и серы занимают однократные позиции [8].

Однако при описании неупорядоченности кристаллической структуры не учитывается возможное протекание параллельных реакций гидролиза, образования аквакомплексов кадмия в процессе синтеза из водных растворов солей кадмия, а также их влияние на формирование особой неупорядоченной структуры. Не ясна роль конкурирующих реакций в водной среде при формировании «средней» решетки.

В связи с этим целью данной работы был неводный синтез наноразмерных полупроводниковых кристаллов сульфида кадмия, позволяющий исключить возможные конкурирующие реакции, протекающие в водной среде, и исследование особенностей их кристаллического строения путем анализа профиля дифрактограмм полученных нанопорошков сульфида кадмия.

Наночастицы CdS были получены взаимодействием тригалогенацетатов кадмия с тиоацетамидом в среде ацетонитрила и этилацетата. Регистрация ИК-спектров проводилась на ИК-Фурье-спектрометре «Инфраком ФТ-801» в диапазоне частот 4000-500 см⁻¹. В полученном спектре наблюдаются полосы поглощения в областях 1680 см⁻¹ и 1434 см⁻¹, отвечающие антисимметричным и симметричным колебаниям карбоксильных групп, соответственно (рисунок 1).

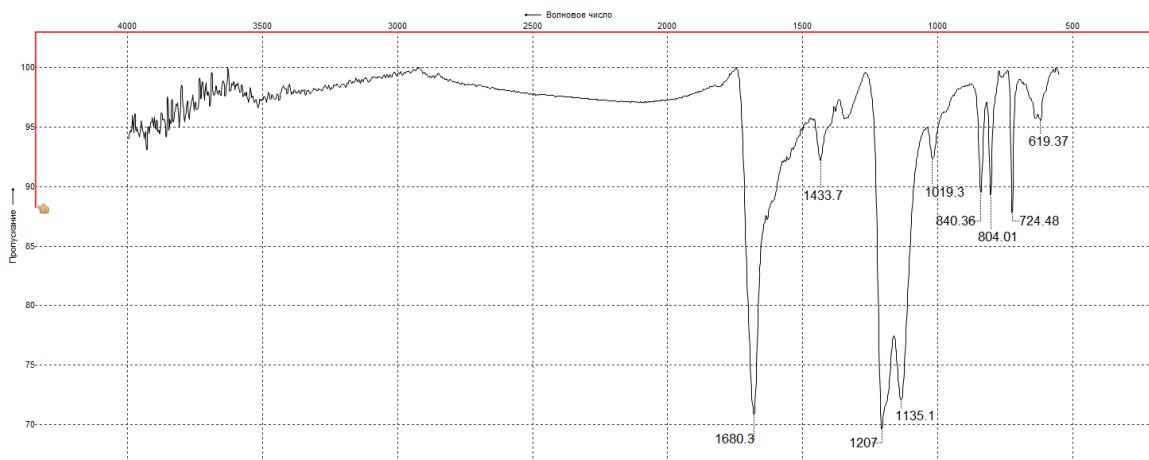


Рисунок 1- ИК-спектр сульфида кадмия, полученного в неводной среде (таблетка KBr)

Интенсивные полосы поглощения при 1207 см⁻¹ и 1135 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связей C-Hal. Содержание воды в образце крайне низкое, что указывает на участие молекул кристаллизационной воды в процессе взаимодействия с сульфидизатором в ходе реакции. Присутствие в спектре полос поглощения, отвечающим валентным колебаниям связи C-Hal можно объяснить адсорбцией тригалогенат-анионов на агрегате сульфида металла.

Дифрактограммы полученных образцов сульфида кадмия были зарегистрированы методом Дебая-Шеррера на дифрактометре XRD-6000 с использованием CuK_α-излучения (длина волны 1,54 Å). Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных JCPDS, а также программы полно-профильного анализа POWDER CELL 2.4. Размер полученных наночастиц оценивался по величине области когерентного рассеяния (OKР), которая составила 10 нм.

Исследование профиля дифрактограмм полученных наноразмерных частиц сульфида кадмия позволило выделить некоторые особенности (рисунок 2): максимум интенсивности рефлексов на дифрактограмме находится на значении угла 2Θ=26°, менее интенсивные рефлексы находятся на углах 44° и 52°, что не соответствует дифракционным картинам крупнокристаллических фаз CdS и полностью соответствует результатам работ [7,8].

Возможно несколько интерпретаций наблюдаемой дифракционной картины: наблюдается смесь кристаллитов со структурой сфалерита и вюрцита; структура наноразмерных частиц является случайной неупорядоченной упаковкой вследствие разупорядочения расположения слоев атомов.

Недостаток первой интерпретации заключается в том, что на дифрактограмме наноструктурированного сульфида кадмия отсутствует ряд рефлексов, характерных для структур сфалерита и вюрцита. Представления о полигиппизме, как о множественности вариаций чередования последовательности слоев атомов в кристаллической решетке, также не объясняет наблюдаемые особенности дифрактограмм нанопорошков CdS. Это связано с тем, что полигиппизм не характерен для крупнокристаллического сульфида кадмия, а в

наноструктурированной форме не возникают новые варианты чередования слоев атомов. В связи с этим, представления об образовании случайной разупорядоченной упаковки, как предполагают авторы работы [7], заслуживают дальнейшего рассмотрения.

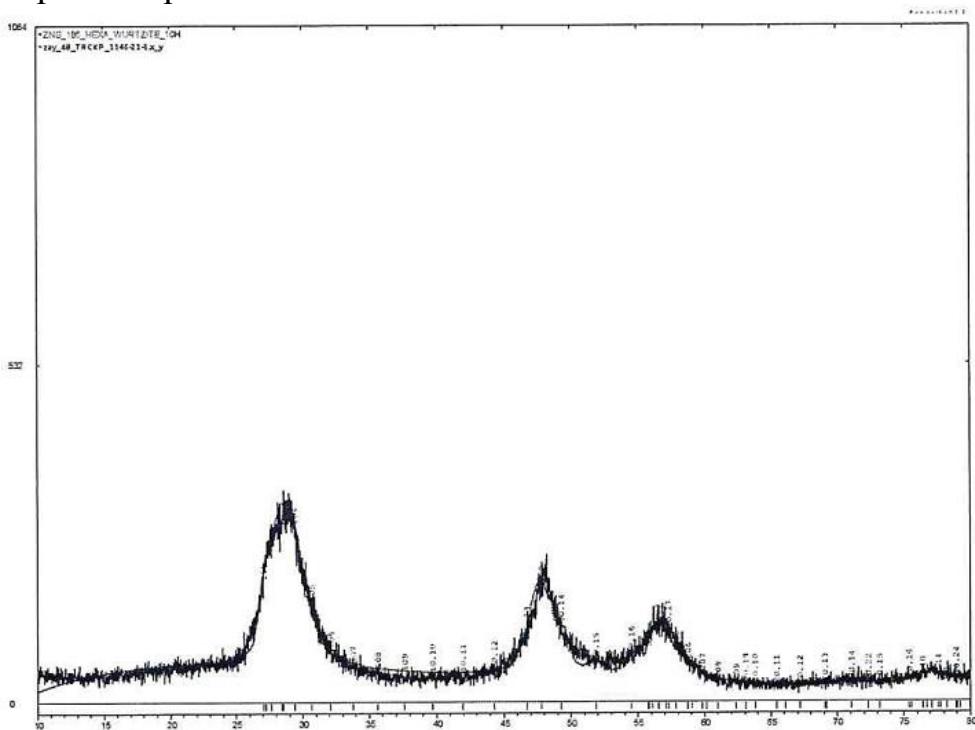


Рисунок 2- Дифрактограмма сульфида кадмия, полученного в неводной среде

Очевидно, что имеется корреляция между размерами наночастиц и их кристаллической структурой. Отмечено, что при среднем размере наночастиц CdS 5-10 нм они имеют неупорядоченную структуру [8], при больших размерах наблюдается преобладание структуры вюрцита, что отражается на дифрактограммах, имеющих соответствующие рефлексы гексагональной структуры.

Несмотря на наличие неупорядоченной структуры, наночастицы CdS стабильны при нагревании до 500К. Выше данной температуры происходит упорядочение чередования слоев и постепенная перестройка кристаллической решетки в структуру вюрцита, что также проявляется на дифрактограммах.

Образующаяся особенная случайная плотнейшая упаковка характеризуется неким «средним» дальним порядком атомов. Это подтверждается рефлексами дифрактограмм нанопорошков сульфида кадмия, на которых не наблюдается информации о последовательности чередования слоев. Можно предположить, что атомные слои могут занимать любое из трех координатных положений с равной вероятностью 1/3.

Таким образом, образование неупорядоченной структуры является особым свойством наноразмерного сульфида кадмия, не зависящим от способа его синтеза. Показано, что проведение процесса синтеза нанокристаллов CdS в водной и неводной средах дают одинаковые рефлексы на дифрактограммах

полученных соединений. Это подтверждает образование наноразмерных частиц CdS в неводной среде с особой неупорядоченной структурой без трансляционной симметрии.

Результаты работы подтверждают, что кристаллическая структура сульфида кадмия является размерно-зависимым свойством, так как определяется размером частиц. При размере частиц 5-10 нм формируется особая структура, в которой тетраэдрическое окружение атомов кадмия и серы приводит к нарушению последовательности чередования слоев атомов и их случайному чередованию.

Список литературы:

1. De la Cruz Terrazas, E.C. A simple method for the synthesis of CdS nanoparticles using a novel surfactant [Текст] / E.C. De la Cruz Terrazas, R.C. Ambrosio Lázaro, M.L. Mota González, P.A. Luque, S.J. Castillo, A. Carrillo-Castillo // Chalcogenide Letters. –2015. – № 4. – P. 147–153.
2. Medintz, I.L. Quantum dot bioconjugates for imaging, labeling and sensing [Текст] / I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattoussi // Nature Materials. – 2005. – № 6. – P. 435 – 446.
3. Васильев, Р.Б. Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы с пространственным разделением носителей заряда: рост и оптические свойства [Текст] / Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин, А.М. Гаськов // Успехи химии. – 2011. – № 12. – С. 1190–1210.
4. Kuznetsova, Yu.V. Greatly enhanced luminescence efficiency of CdS nanoparticles in aqueous solution [Текст] / Yu.V. Kuznetsova, I. Letofsky-Papst, B. Sochor, B. Schummer, A.A. Sergeev, F. Hofer, A.A. Rempel // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects. – 2019. – № 581. – P.123814.
5. Smagin, V.P Synthesis and Spectral Properties of Colloidal Solutions of Metal Sulfides [Текст] / V.P. Smagin, D.A. Davydov, N.M. Unzhakova, A.A. Biryukov // Russ. J. Inorgan. Chem. – 2015. – № 12. – P. 1588–1593.
6. Badawi, M.H. Physical Properties of Chemically Deposited CdS Films for Solar Cells [Текст] / M.H. Badawi, S. Aboul-Enein, M. Ghali, G. Hassan // Renewable energy. – 1998. – № 1-4. – P. 107–112.
7. Ворох, А.С. Атомная структура наночастиц сульфида кадмия [Текст] / А.С. Ворох, А.А. Ремпель // Физика твердого тела. – 2007. – № 49. – С. 143–148.
8. Кожевникова, Н.С. Наночастицы сульфида кадмия, полученные методом химического осаждения из растворов [Текст] / Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Урицкая // Успехи химии. – 2015. – № 84. – С. 225–250.