

ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ CdS В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Татьяна ГОГЛИДЗЕ, Татьяна ГУЦУЛ, Игорь ДЕМЕНТЬЕВ, Александру ЗАДОРЖНЫЙ, Андрей КОВАЛЬ, Пётр ГАШИН, Александр ТАРАБУКИН**

Молдавский государственный университет

**Академия наук Молдовы*

Представлены результаты синтеза сульфида кадмия из стеарата кадмия и тиомочевины в полимерной матрице. Исследованы люминесцентные свойства полученных материалов. Показано, что разработанный метод позволяет успешно синтезировать полупроводниковые соединения A_2B_6 и A_4B_6 с наноразмерными частицами в различных органических средах, включая биополимеры.

Ключевые слова: *комбинированный синтез, наночастицы сульфида кадмия, наноккомпозит, спектрально-люминесцентные свойства.*

METODĂ CHIMICĂ DE PRODUCERE A SEMICONDUCTORILOR COMPUȘI CdS LA SCARĂ NANOMETRICĂ ÎNTR-O MATRICE POLIMERICĂ

Sunt prezentate rezultatele lucrărilor efectuate privind sintetizarea sulfurii de cadmiu în matrice polimeră în volum închis din stearat de cadmiu și tiouree. Au fost cercetate proprietățile luminescente ale materialelor obținute. Se arată că metoda elaborată permite sintetizarea efectivă a compușilor semiconductori A_2B_6 și A_4B_6 cu particule nanodimensionale în diferite medii organice, inclusiv biopolimerii.

Cuvinte-cheie: *sinteză combinată, nanoparticule sulfurat de cadmiu, nanocompozit, proprietăți spectrale luminescente.*

CHEMICAL METHOD FOR PRODUCING NANOSCALE SEMICONDUCTOR COMPOUND CdS IN A POLYMER MATRIX

The results of cadmium sulfide synthesis in a polymer matrix from cadmium stearate and thiourea are given. Luminescent properties of the obtained materials were studied. It was shown that the elaborated method allows to efficiently synthesize 2-6 semiconductor compounds with the nano-granulated particles in various organic media including biopolymers.

Keywords: *combined synthesis, cadmium sulfide nanoparticles, nanocomposite, spectral-luminescent properties.*

В настоящее время большое внимание уделяется получению и исследованию свойств наноразмерных объектов с целью создания новых материалов на их основе. Наночастицы, содержащиеся в этих материалах, обеспечивают их уникальные свойства, в частности – огромную поверхность раздела фаз. Такие материалы, по сравнению с обычными, обладают избыточной поверхностной энергией.

Анализ литературных данных показывает, что интерес исследователей направлен чаще всего на материалы, в которых наночастицы стабилизированы в растворе [1]. Жидкости исследовать проще, однако возможности их практического применения ограничены. Введение нанокристаллов в оптически прозрачный полимер (полимерную матрицу) [2-6] позволяет получать новые материалы, которые легче поддаются обработке и могут найти применение в оптоэлектронике.

В качестве полупроводникового материала в электронике широко используется сульфид кадмия. Он является, в частности, активной средой в полупроводниковых лазерах, материалом для изготовления фотоэлементов, солнечных батарей, фото- и светодиодов. В связи с этим, следует ожидать, что композитные материалы, представляющие собой полимеры с включенными в них наночастицами сульфида кадмия, найдут применение в создании оптических устройств нового поколения. Такие материалы обладают новыми свойствами, одним из которых является проявление размерного эффекта в оптическом диапазоне [7].

Ранее [8, 9] была описана технология синтеза в полимерной матрице, которая позволяет синтезировать ультрадисперсные соединения ZnS и CdS с размером зерна от единицы до десятков нанометров и эффективной люминесценцией в спектральной области 400-600 нм. Однако данная технология

требует специального оборудования (шприц-пресс) и является достаточно энергоёмкой. В связи этим, перед нами стояла задача модифицировать этот метод таким образом, чтобы, не снижая уровня дисперсности синтезируемого компонента, свести к минимуму энергозатраты и максимально упростить применяемое оборудование. Для решения этой задачи мы предложили комбинированный метод, объединивший в себе принципы сольвотермального синтеза [10] и синтеза в полимерной матрице. В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при проведении синтеза CdS по предложенному методу.

Реактор для синтеза представлял собой фторопластовый сосуд цилиндрической формы ёмкостью 4 см³, снабженный фторопластовой крышкой. В ходе работы реактор помещали в металлический кожух с плотно завинчивающейся крышкой для обеспечения герметичности и создания повышенного давления внутри него в процессе синтеза.

Рабочую смесь для загрузки в реактор готовили по нижеприведенной методике.

Сополимер стирола с бутилметакрилатом растворяли в бензоле и к раствору добавляли рассчитанные количества стеарата кадмия (C₁₇H₃₅COO)₂Cd, стеарата меди (C₁₇H₃₅COO)₂Cu и тиомочевины CS(NH₂)₂. Смесь перемешивали до полного растворения компонентов и растворитель удаляли испарением на воздухе. Полученный полуфабрикат представлял собой полупрозрачную пленку, которая может храниться длительное время и использоваться по мере надобности.

Порцию полуфабриката загружали в реактор, который плотно закупоривали и помещали в термостат, предварительно разогретый до 50-70°C, после чего температуру поднимали до 180°C, и при этой температуре реактор со смесью выдерживали в течение 20-25 минут.

Конечный продукт представлял собой полупрозрачный бледно-желтый стеклообразный слиток.

При засветке УФ-лазером наблюдалось желтое свечение CdS композита (рис.1).



Рис.1. Свечение нанокompозита на основе CdS при УФ-засветке.

Исследование спектров фотолюминесценции полученных слоев проводилось при температурах 300 К и 77 К. Люминесценция возбуждалась излучением азотного лазера ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм. Излучение анализировали с помощью монохроматора МДР-23 и регистрировали по стандартной системе синхронного детектирования.

Исследования спектральных характеристик фотолюминесценции нанокompозитов на основе сульфида кадмия показали, что при T=300 К максимум фотолюминесценции наблюдается при E=2,15 эВ (λ=575 нм) (рис.3-1), а с понижением температуры до 77 К смещается от 2,15 эВ до 2,48 эВ (рис.3-2), что является характерным для сульфида кадмия.

Подтверждением этого служит хорошее совпадение спектров люминесценции монокристаллического сульфида кадмия и наноразмерного композита при $T=77$ К (рис.2-3).

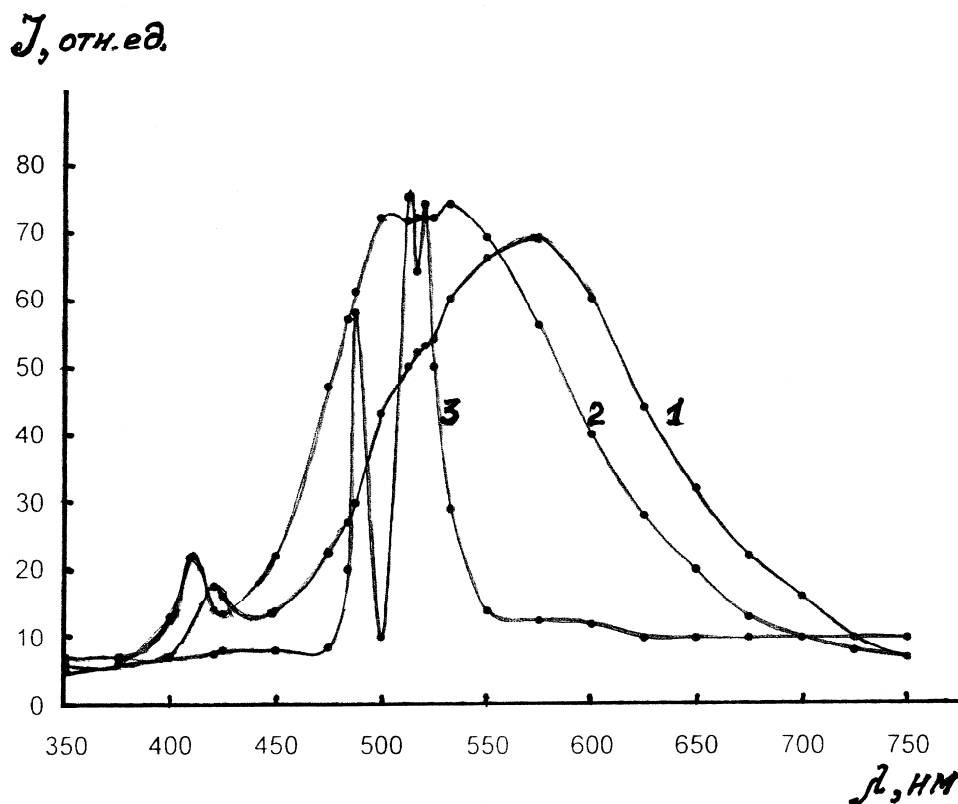


Рис.2. Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции нанокompозита на основе CdS: 1 – $T=300$ К, 2 – $T=77$ К, 3 – кристалл CdS, $T=77$ К.

Обращает на себя внимание тот факт, что широты полос фотолюминесценции на уровне 0,5 от максимума весьма мало изменяются в интервале температур 77-300 К. Это, вероятно, объясняется физико-химическими свойствами сополимера, использованного при синтезе.

Люминесцентные композиты на основе CdS, полученные в виде монокристаллических блоков, растворяли в органических растворителях (толуол, ацетон и др.) и наносили в виде тонких слоев на твердые и гибкие подложки. На рис.3 представлены результаты измерения оптических и люминесцентных свойств слоя нанокompозита, нанесенного на стеклянную подложку методом полива из раствора в толуоле, при концентрации композита 20%. Толщина слоя составляла 3,5 мкм. Как видно из графика, интенсивное оптическое поглощение частицами CdS наблюдается в диапазоне энергий от 3 до 3,5 эВ (кривая 1). Спектр люминесценции охватывает область энергий от 3,2 до 1,6 эВ с максимумами свечения при 3 эВ и 2,25 эВ.

Наличие коротковолнового пика излучения ($E = 3$ эВ) может быть связано с люминесценцией наноразмерных частиц CdS в композите [7]. Более длинноволновый ($E = 2,25$ эВ), очевидно, обусловлен вакансиями серы, что является характерным для CdS [11, 12].

Таким образом, разработанный нами комбинированный метод синтеза в полимерной матрице, осуществляемый в обычном лабораторном термостате с максимальной температурной нагрева не выше 200°C , позволяет снизить финансовые и энергозатраты при получении люминесцентных нанокompозитов.

Полученные в виде монокристаллических блоков люминесцентные композиты на основе CdS легко растворяются в органических растворителях, что позволяет наносить их различными методами в виде тонких слоев на жесткие и гибкие подложки для различных технологических и научных целей.

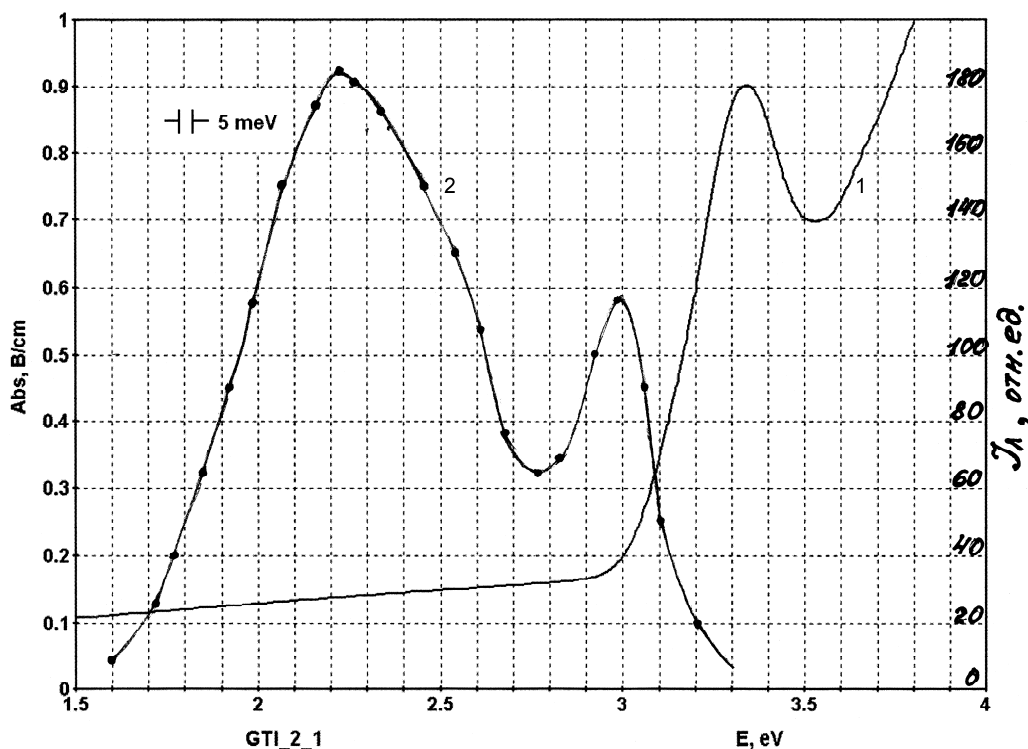


Рис.3. Спектральное распределение оптического поглощения (1) и интенсивности фотолуминесценции (2) слоя нанокompозита на основе CdS, T=300 К.

Перспективным является использование этого комбинированного метода для получения люминесцентных наноразмерных частиц CdS в биополимере, что позволит применять их в качестве люминесцентных меток в биологии и медицине.

Литература:

1. Журавлёва М.Н. Новые композиционные материалы для оптики и радиоэлектроники: наночастицы CdS и Cu/Cu₂O в матрице полиэтилена высокого давления: Автореферат диссертации. - Саратов, 2006.
2. Marzia Pentimali, Francesco Antolini, Elvira Maria Bauer and other. A solid state nuclear magnetic resonance study on the thermolytic synthesis of CdS nanoparticles in polystyrene matrix. *Materials Letters* (2006) 2657-2661.
3. Зайцев Б.Д., Кузнецова И.Е., Шихабудинов Ф.М., Разумов К.А. Влияние температуры формования на свойства нанокompозитных пленок на основе полиэтилена высокого давления // *Письма в ЖТФ*, 2008, том 34, вып. 12, с.67-73.
4. Кособудский И.Д., Кошкина Л.В., Губин С.П. и др. Высокомолекулярные соединения. Серия А, 1983, т.27, №4, с.689-694.
5. Козинкик А.В., Власенко В.Г., Губин С.П. и др. Неорганические материалы, 1996, т.32, №4, с.422-428.
6. Manjunatha Pattaby, B. Sarasuathi Amma, K. Manzoor. Photoluminescence of PVP capped CdS nanoparticles embedded in PVA matrix. *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 828-835.
7. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю. Синтез и свойства композиционных материалов на основе наночастиц CdS и оптически прозрачного полимера // *Известия вузов*, 2009, №12, с.2.
8. Способ получения нанокompозитного сульфида кадмия в полимерной матрице. МД. АС 20080281 от 17.11.2008.
9. Goglidze T.I., Gutsul T.D., Dementiev I.V. and Petrenco P.A. Preparation of Nanocomposite Cadmium Sulfide in Polymer Matrix // *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2010, v.9, no.2.
10. Мескин П.Е. Гидротермальный синтез нанодисперсных неорганических материалов // *Ж-л неорг. химии*, 2007, т.52, №11, с.1755-1764.
11. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. - Москва: Иностранная литература, 1962.
12. Физика и химия А2В6. - Москва: Мир, 1970.