

УДК 538.958

PACS number(s): 36.40.Vz, 61.46

ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕТЕРОНАНОЧАСТИНОК “ЯДРО–ОБОЛОНКА” SiO_2/PbS

Ю. Єрмолаєва, Н. Матвєєвська, О. Толмачов

*НТК “Інститут монокристалів”, Інститут монокристалів НАН України
пр. Леніна, 60, 61001 Харків, Україна
e-mail: yermolayeva@isc.kharkov.ua*

Досліджено процес адсорбції наночастинок напівпровідника PbS на поверхні наночастинок SiO_2 різного розміру. Отримані колоїдні розчини гетеронаночастинок типу “ядро–оболонка” на основі діоксиду кремнію з різним заповненням внутрішнього непровідного (SiO_2) шару нанокристалів напівпровідника. Досліджено фазовий й елементний склад нанокристалів PbS, які формують оболонку складних гетеронаноструктур SiO_2/PbS . Вивчено спектри, поглинання отриманих наноструктур, визначено наявність розмірного ефекту в спектрах поглинання колоїдних розчинів. Показано вплив розміру ядра й густини його заповнення напівпровідником на оптичні властивості гетеронаноструктур.

Ключові слова: наночастинок “ядро–оболонка”, напівпровідники, колоїдний розчин, оптичні властивості.

Останніми десятиліттями різко зріс інтерес до нанооб’єктів різної природи з огляду на можливість створення матеріалів з новими унікальними властивостями. Серед різних типів наноматеріалів широко досліджено напівпровідникові наночастинок, тому що завдяки прояву квантово-розмірних ефектів вони можуть знайти застосування як компоненти перспективних матеріалів для лазерної техніки, оптоелектроніки, біології та медицини [1, 2].

Одержання наночастинок заданого розміру та ступеня дисперсності є складним завданням, рішення якого присвячені численні дослідження. Розроблено різні методи одержання наночастинок [3–6], однак головний недолік майже всіх цих методів – складність керування розміром одержуваних наночастинок, унаслідок чого простежено широкий розподіл часток за розмірами. Методи колоїдного синтезу є простими й екологічно безпечними, ці методи дають змогу контролювати розміри синтезованих наночастинок та одержувати наночастинок з вузьким розподілом за розмірами.

Однак існує проблема пошуку відтворених методів витягу наночастинок із розчинів та їхнього структурування зі збереженням нанорозмірних властивостей для створення матеріалів із заданими характеристиками. Ефективне рішення було знайдено створенням гетеронаночастинок типу “ядро–оболонка” з діелектричним

ядром і адсорбованими на ньому наночастинками напівпровідників, де ядро використовують як рухливий носій [7, 8]. Контролюючи розмір ядра й густину його заповнення наночастинками напівпровідників, можна регулювати структурні й оптичні властивості гетеронаночастинок. Створення таких гетеронаноструктур розширює можливості їхнього використання як нових ефективних каталізаторів, компонентів під час виготовлення плоских дисплеїв, світловипромінювальних діодів і сенсорів [9].

З огляду на це, метою роботи було вивчення умов формування гетеронаночастинок типу “ядро–оболонка” на основі диоксиду кремнію із зовнішньою напівпровідниковою оболонкою з нанокристалів PbS з різним діаметром діелектричного ядра й ступенем його заповнення наночастинками PbS, а також вивчення впливу складу напівпровідникової оболонки й розміру ядра на оптичні властивості гетеронаноструктур.

Наночастинки PbS одержували методом колоїдного синтезу в водних розчинах за наявності стабілізатора – поліакрилової кислоти (35% водн. розчин, Aldrich), як прекурсори використали солі нітрату свинцю (чистий для аналізу) і сульфід натрію (чистий для аналізу). Монодисперсні сферичної форми наночастинки диоксиду кремнію з малим ступенем дисперсності (< 10%) отримані гідролізом тетраетилортосилікату (особливо чистий, СУРЭЛ, Санкт-Петербург) модифікованим методом Stober [10]. Розмір одержуваних наночастинок регулювали співвідношенням реагентів, температурою й швидкістю ведення процесу.

Для отримання гетеронаночастинок поверхню діелектричного ядра – наночастинок SiO₂ модифікували за допомогою біфункціональних органічних молекул триамінопропілтриетоксисилану (99,8%, Aldrich), які утворюють із силанольними групами ядраковалентний хімічний зв'язок і за рахунок аміногрупи забезпечують приєднання до ядра напівпровідникової оболонки [11].

Синтез складних гетеронаночастинок типу “ядро–оболонка” з діелектричним ядром SiO₂ і напівпровідниковою оболонкою PbS проводили, варіюючи діаметр ядра (40 нм, 115 нм, 350 нм) і ступінь заповнення його напівпровідниковою оболонкою. Синтез ґрунтується на реакції функціоналізованих часток диоксиду кремнію й напівпровідникових наночастинок PbS, стабілізованих поліакриловою кислотою. Для цього колоїдний розчин наночастинок перемішували з водною суспензією часток SiO₂ у співвідношенні 1:1. Згодом осад гетеронаночастинок відокремлювали та диспергували ультразвуком у невеликій кількості води. З метою одержання більшого заповнення ядра SiO₂ напівпровідниковими наночастинками процедуру повторювали.

Електронно-мікроскопічні дослідження отриманих наноструктур проводили на просвічувальному електронному мікроскопі ЭМ-125 із прискорювальною напругою 100 кВ. Зразки готували за стандартною методикою, нанесенням водних розчинів наночастинок на мідні плівки, вкриті плівкою вуглецю й видаленням надлишку розчину фільтрувальним папером.

Сpektри поглинання колоїдних розчинів наноструктур реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 у діапазоні довжин хвиль від 200 до 900 нм у кварцовій кюветі завтовшки 1 см. Як розчин порівняння використовували воду.

Дослідження елементного складу зразків наночастинок PbS проводили методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на спектрофотометрі XPS-800 Kratos. Фотоелектрони збуджувалися MgK_α-випромінюванням

($h\nu=1253,6$ eV). Зразки для досліджень були нанесені на поверхню підкладки з титану (марка VT1-0). Товщина аналізованого шару ~ 5 нм.

Аналізували фазовий склад зразків наночастинок PbS методом рентгенівської дифракції на приладі ДРОН-2,0 (Fe_α -випромінювання, $\lambda = 1,93728$ Å, область сканування $2\theta = 20 - 110^\circ$).

Колоїдний синтез гетеронаночастинок типу “ядро–оболонка” з діелектричним ядром й адсорбованими на ньому напівпровідниковими наночастинами дає змогу одночасно одержувати й закріплювати напівпровідникові нанокристали на наночастинках діоксиду кремнію, уникаючи складності процесу синтезу наноструктур. Використовуючи цей метод, були отримані ізольовані наночастинки PbS заданого розміру з малою дисперсією по розмірах ($< 15\%$). Отримано колоїдні розчини гетеронаночастинок SiO_2/PbS з різним діаметром діелектричного ядра SiO_2 і різною густиною заповнення поверхні ядра наночастинами напівпровідника.

Як видно з електронно-мікроскопічних зображень (рис. 1), напівпровідникові наночастинки рівномірно розподілені по поверхні аморфного діоксиду кремнію. Отримані нами гетеронаночастинки у розчині не коагулюють і зберігають агрегативну стійкість протягом декількох тижнів для гетеронаночастинок із розміром ядра до 100 нм.

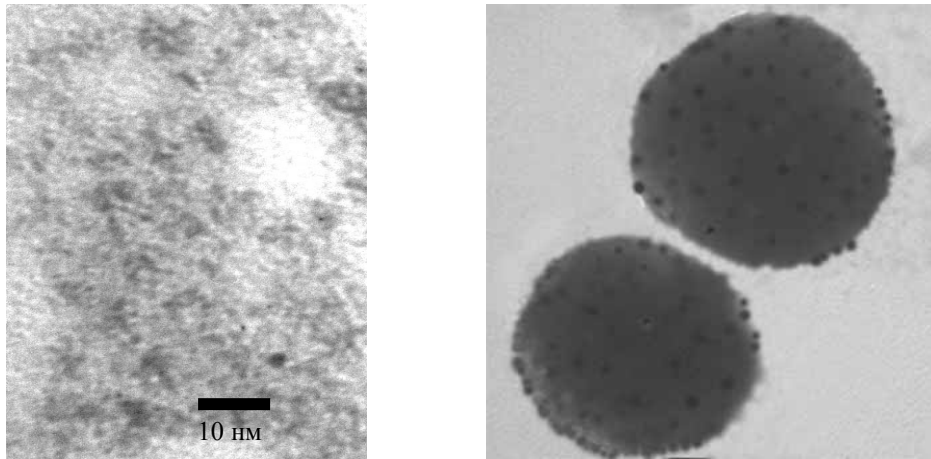


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення наночастинок PbS (1) і гетеронаночастинок SiO_2/PbS з розміром SiO_2 115 нм (2)

Фазовий склад зразків отриманих напівпровідникових наночастинок PbS був досліджений методом рентгенівської дифракції. На рис. 2 показано дифрактограму зразків нанокристалів PbS. На дифрактограмі виявляється система дифракційних ліній, що належать нанокристалам PbS з кубічною ґраткою й періодом $5,95$ Å. Усі піки на дифрактограмі схожі до описаних у наукових джерелах для кристалів з кубічною ґраткою. Уширення піків указує на малий розмір наночастинок. Область когерентного розсіювання (розмір нанокристалів) оцінювали за рівнянням Селякова–Шерера [12].

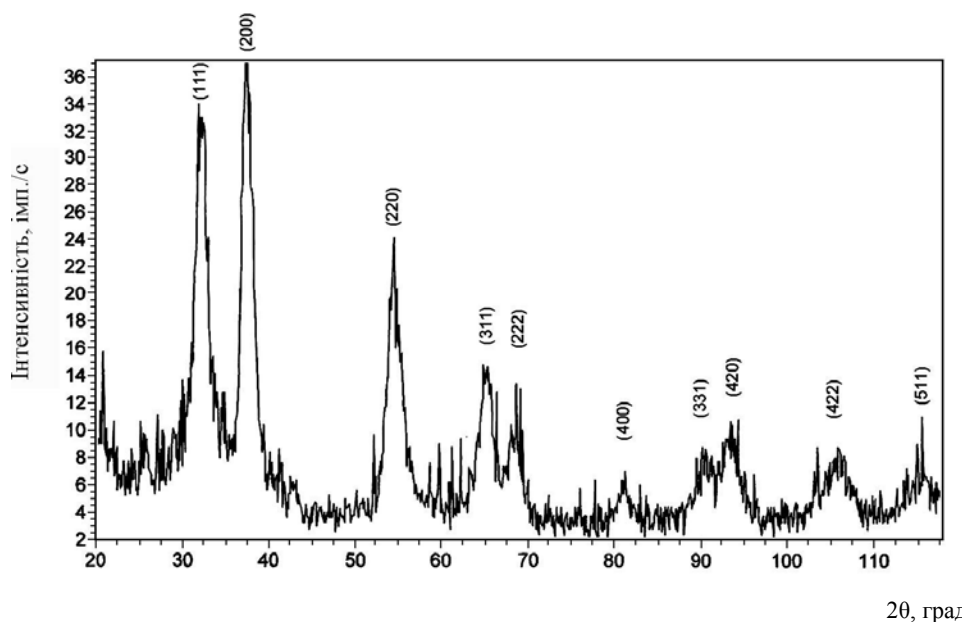


Рис. 2. Дифрактограма зразка PbS

Ці дослідження зразків нанокристалів PbS методом фотоелектронної спектроскопії свідчать про утворення сполуки PbS. Лінії свинцю й сірки засвідчили наявність чистої сполуки PbS у зразках, продукти окиснення є у малих кількостях (табл. 1).

Таблиця 1

Атомарні концентрації елементів, виявлених на поверхні зразків наночастинок PbS

зразок \ $C_{ат.,\%}$	C	O	Ti	Pb	S
PbS	80,4	16,3	0	0,8	2,4

Відомо [13], що поглинання світла колоїдними напівпровідниками спричинює утворення, поряд з вільними носіями заряду, екситонів – пар електрон–дірка, пов'язаних кулонівською взаємодією. Унаслідок малого розміру колоїдних часток напівпровідників перекривання хвильових функцій фотогенерованих електрона й дірки у наночастинках суттєво зростає порівняно з масивними кристалами, що зумовлене збільшенням енергії зв'язку носіїв заряду в екситоні й до прояву характерних піків у спектрах поглинання напівпровідників.

Для ізольованих наночастинок PbS, якщо керуватися спектрами поглинання, були розраховані ширина забороненої зони й розмір наночастинок [14, 15].

Розміри наночастинок PbS, що формують оболонку гетеронаночастинок, розраховані зі спектрів поглинання практично збігаються з величинами, розрахованими за даними електронної мікроскопії й метода рентгенівської дифракції (табл. 2).

Таблиця 2

Величини ширини забороненої зони та розмір нанокристалів PbS

E_g , eV для наночастинок	E_g , eV для масивних зразків (літературні дані)	R, нм, розраховано зі спектрів поглинання	R, нм, розраховано по рівнянню Селякова–Шерера	R, нм отримано зі знімків електронної мікроскопії
3,00	2,05	5,1	8,0	5,0

Знайдено, що величина ширини забороненої зони отриманих нанокристалів значно більша порівняно з масивним зразком. Зі зменшенням розміру часток величина ширини забороненої зони збільшується, що свідчить про наявність квантово-розмірних ефектів, описаних Брюсом [16].

Були досліджені оптичні властивості гетеронаноструктур SiO₂/PbS з різним діаметром ядра й густиною його заповнення нанокристаллами напівпровідника. На рис. 3 подано спектри поглинання досліджених гетеронаночастинок SiO₂/PbS із різним заповненням поверхні діелектричного ядра напівпровідниковими наночастинами.

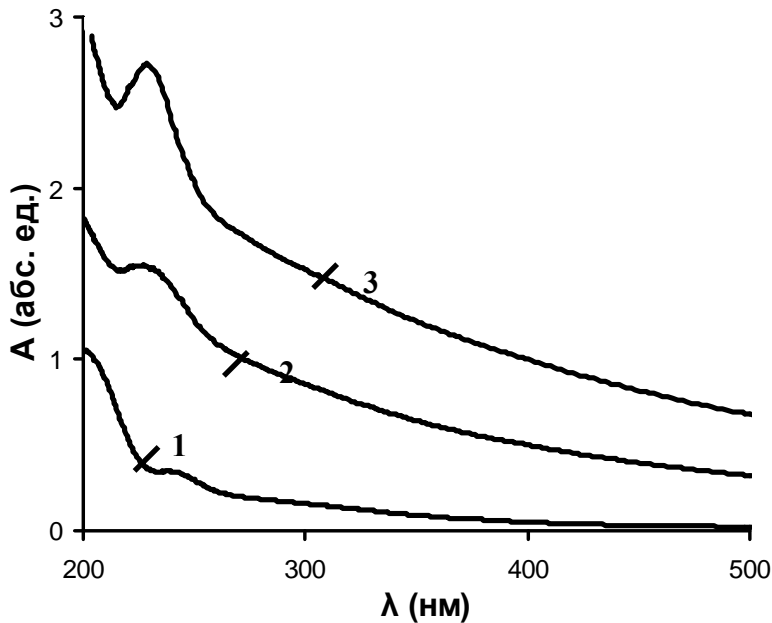


Рис. 3. Спектри поглинання ізолюваних наночастинок PbS (1), гетеронаночастинок SiO₂/PbS з малим ступенем (2) і великим ступенем (3) заповнення його напівпровідниковою оболонкою, діаметр ядра 350 нм

Спектри поглинання свідчать про те, що максимум екситонного піку, характерний для ізольованих наночастинок, проявляється і для гетеронаноструктур, хоча трохи зсувається у короткохвильову область порівняно зі спектром поглинання ізольованих наночастинок PbS і перебуває в області 240 нм. Зі збільшенням густини покриття напівпровідником ядра положення піка зберігається, однак, спостерігається підвищення інтенсивності максимуму. У разі збільшення густини напівпровідникової оболонки гетеронаноструктури починають проявляти індивідуальні оптичні властивості, чого немає в окремих напівпровідникових наночастинках.

Проаналізовано вплив розміру діелектричного ядра на оптичні властивості наноструктур. Екситонні піки зберігаються у всіх діаметрах ядра, а їхня інтенсивність залежить лише від густини заповнення ядра напівпровідниковими наночастинками (рис. 4).

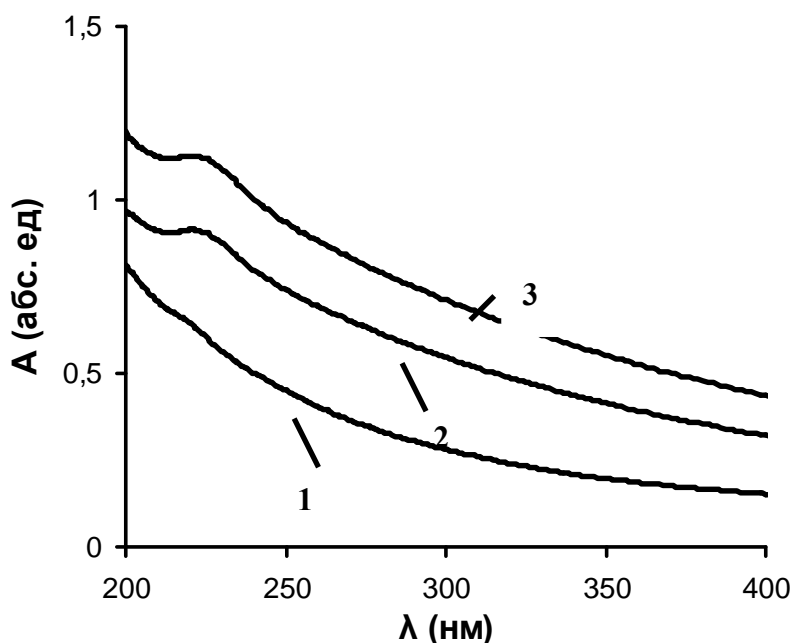


Рис. 4. Спектри поглинання гетеронаночастинок SiO_2/PbS з діаметром діелектричного ядра 40 нм (1), 120 нм (2), 350 нм (3)

Вивчено процес формування гетеронаночастинок типу “ядро–оболонка” SiO_2/PbS з діелектричним ядром диоксиду кремнію діаметром 40 нм, 120 нм, 350 нм і напівпровідниковою оболонкою з наночастинок PbS різного ступеня заповнення. Досліджені фазовий та елементний склад нанокристалів PbS, що становлять оболонку гетеронаноструктур SiO_2/PbS .

Досліджено оптичні властивості отриманих гетеронаноструктур, показано вплив розміру діелектричного ядра й різного ступеня його заповнення напівпровідниковою оболонкою на оптичні властивості. З’ясовано, що інтенсивність піка екситону залежить від густини заповнення діелектричного ядра напівпровідниковими наночастинками і не залежить від розміру ядра.

1. *Nisman R.* // J. of Histochemistry and Cytochemistry 2004. Vol. 52(1). P. 13–18.
2. *Marcel Bruchez Jr., Mario Moronne, Peter Gin.* // Science 1998. Vol. 281 № 5385. P. 2013–2016.
3. *Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G.* // Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. Vol. 30. P. 545–610.
4. *Grieve K., Grieser F., Furlong N.* // Surfactant Science Series 2001. Vol. 100. N 4. P. 639–665.
5. *Bansal M., Ashtaputre S., Marathe S.* et al. // Hyperfine Interactions 2005. N 160. P. 81–94.
6. *Lu X., Gao H., Chen J.* et al. // Nanotechnology 2005. N 16. P. 113–116.
7. *Hiramatsu H., Osterloh F.E.* // Langmuir 2003. N 19. P. 7003–7011.
8. *Hebalkar N., Kharrazi S., Ethiraj A.* // J. of Colloid and Interface Science. 2004. N 278. P. 107–114.
9. *Hirai T., Bando J., Komasaawa I.* // J. Phys. Chem. 2002. N 106. P. 8967–8970.
10. *Stober W., Fink A.* // J. Colloid and Interface Science. 1968. Vol. 26. P. 62–69.
11. *Matveevskaya N.A., Tolmachev A.V., Pazura Yu.I.* et al. // Functional Materials. 2005. Vol. 12. N 2. P. 244–249.
12. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высш. школа, 1984. 376 с.
13. *Фистуль В.И.* Введение в физику полупроводников. М.: Высш. школа, 1984. С. 149–150.
14. *Khiew P.S.* et al. // J. Cryst. Growth. 2003. N 254. P. 235–243.
15. *Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д.* // Теоретическая и экспериментальная химия. 2000. Т. 36. №2. С. 69–88.
16. *Steigerwald M.L., Brus L.E.* // Structure and Reactivity of Reverse Micelles (11) Elsevier Science. 1989.

OBTAINING AND INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF "CORE-SHELL" NANOPARTICLES SiO₂/ PbS

Yu. Yermolayeva, N. Matveevska, O. Tolmachov

SSI "Institute for Single Crystals" NAS of Ukraine

60 Lenin Ave, Kharkov 61001, Ukraine

e-mail: yermolayeva@isc.kharkov.ua

Process of adsorption semiconductor nanoparticles PbS on a surface of functionalized silica particles with the various size has been investigated. The colloidal solutions of core-shell heteronanoparticles on a basis of silica particles and semiconductor shell with a different density of covering have been obtained. The phase and element structure of nanocrystals PbS has been investigated. Absorption spectra of received nanostructures have been analyzed; presence of dimensional effect in absorption spectra of colloidal solutions has been established. Influence of the core size a degree of its covering by semiconductors on optical properties has been shown.

Key words: core-shell nanoparticles, semiconductor, colloidal solutions, optical properties.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2006

Прийнята до друку 09.06.2008