

4. СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СВИНЦА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Лукашин А. В., Елисеев А. А.

1. Введение.....	102
2. Теоретическая часть.....	104
2.1. Особенности веществ в нанокристаллическом состоянии.....	104
2.2. Оптические свойства наносистем.....	105
2.3. Методы получения нанокристаллических полупроводниковых материалов.....	111
2.3.1. Классификация методов синтеза наноматериалов.....	111
2.3.2. Получение коллоидных нанокластеров. Реакции контролируемого осаждения.....	113
2.3.3. Синтез в полимерах.....	114
2.3.4. Синтез в цеолитах.....	115
2.3.5. Синтез в обращенных мицеллах.....	115
2.3.6. Использование молекулярных прекурсоров.....	116
2.3.7. Твердофазный синтез в стеклах.....	117
3. Экспериментальная часть.....	120
3.1. Поиск литературы в электронной библиотеке.....	120
3.2. Методика синтеза нанокристаллических PbS [CdS] в растворах поливинилового спирта (ПВС).....	120
3.3. Методика синтеза нанокристаллического PbS с использованием триоктилфосфиноксида (trioctylphosphine oxide, TOPO).....	121
3.4. Исследование полученных образцов нанокристаллических PbS и CdS методом спектрофотометрии.....	123
3.5. Исследование полученных образцов нанокристаллических PbS и CdS методом электронной микроскопии и электронной дифракции.....	123
3.6. Оформление отчета по проделанной работе.....	123
4. Контрольные вопросы.....	125
5. Рекомендуемая литература.....	126

6. Приложение.....	127
6.1. Синтез нанокристаллического PbS в растворах ПВС с различным размером глобул.....	127
6.2. Синтез нанокристаллического PbS в растворах поливинилового спирта с варьированием концентрации Pb ²⁺	130

1. Введение

Приставка «нано» (что означает «одна миллиардная часть»), а вместе с ней термины «наночастицы», «наноматериалы» и «нанотехнологии» появились в научной литературе сравнительно недавно. Тем не менее, многие из давно используемых человечеством материалов являются именно нанообъектами. Во многих широко известных процессах (например, фотография и катализ) традиционно используются случайно обнаруженные наноструктуры и наноконпозиты, хотя в некоторых случаях их роль остается неясной до сих пор.

Так что же такое «наноструктуры» и «наноматериалы»? В чем причина огромного интереса к ним и значительного финансирования исследований по этой теме во всем мире? При переходе вещества от макроразмеров к размерам, всего на один - два порядка больше молекулярных, резко меняются его свойства – с увеличением поверхностной энергии изменяется его поверхностное натяжение, температуры плавления и структурных переходов, может измениться сама структура, электронные и оптические характеристики – то есть весь спектр физико-химических свойств.

Полупроводниковые нанокристаллы, или квантовые точки – яркий пример подобных объектов. В них наблюдается размерный эффект, выражающийся в зависимости электронных и оптических свойств, а точнее, ширины запрещенной зоны и формы энергетического спектра, от линейных размеров наночастиц. Квантовые точки из-за своих уникальных свойств имеют большое значение как для науки, так и в практическом смысле. Например, уже сейчас их применяют как эффективные метки в биохимии, есть работы по созданию электролюминесцентных дисплеев и лазеров на основе квантовых точек, также их используют как источники одиночных фотонов и элементы квантовой логики.

Основная причина лавинообразного нарастания количества работ в этой области – появление уникальных методов химического синтеза наночастиц с чрезвычайно узким распределением по размерам, например, синтез в обращенных мицеллах, коллоидных нанореакторах, в полимерных матрицах и т.д.

Целью данной задачи спецпрактикума является ознакомление с различными методами синтеза и стабилизации наночастиц полупроводниковых соединений. Объектами исследования являются коллоидные растворы наночастиц халькогенидов свинца и кадмия, а также наноконпозиты на их основе.

Работа включает следующие этапы:

1. поиск литературы по теме, работа с электронной библиотекой (на примере www.e-library.ru и ISI Web of Science);
2. изучение методов синтеза и анализа наночастиц, выбор метода синтеза;
3. ознакомление с правилами техники безопасности и оборудованием;
4. синтез наночастиц выбранными методами;
5. исследование полученных систем (UV-Vis спектрофотометрия, люминесцентная спектроскопия);
6. обсуждение результатов, подготовка и сдача отчета по проделанной работе.

2. Теоретическая часть

2.1. Особенности веществ в нанокристаллическом состоянии

Термин “наночастица”, или “наноразмерная частица”, появился в литературе более 20 лет назад, однако до сих пор в научных кругах постоянно ведутся споры о том, частицы какого размера следует относить к наночастицам. Известно, что уменьшение размеров частиц вещества до нанометровых приводит к изменению практически всех его свойств: параметров (а иногда и типа) кристаллической решетки, температуры плавления, теплоемкости, электропроводности и т.д. Кроме этого, возникают новые оптические, магнитные и электронные эффекты, изменяются каталитические и реакционные свойства. Причем эти изменения и эффекты проявляются тем сильнее, чем меньше размеры наночастиц. Итак, частицу какой величины можно уже назвать «наночастицей»?

Считается, что эта величина должна быть соизмерима с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы и др.). В этом случае частицы характеризуются уже квантоворазмерными эффектами, т.е. классические физические законы заменяются правилами квантовой механики. Однако значение этой величины может значительно отличаться как для разных веществ, так и при рассмотрении различных свойств одного и того же вещества. Как правило, это значение не превышает 100 нм, и в настоящее время большинство исследователей используют эту величину как границу максимального размера наночастиц. Необходимо отметить, однако, что для некоторых веществ многие свойства претерпевают наибольшие изменения при уменьшении размеров частиц ниже 5-10 нм. Кроме того, очевидно, что свойства нанокластеров, состоящих из нескольких атомов, будут отличаться от свойств образований из нескольких тысяч атомов, и тогда приходится говорить уже не о верхнем, а о нижнем пределе «нанообласти». Разумеется, все эти величины являются чисто условными и необходимы только для формальной классификации.

Благодаря наличию у наночастиц и наноструктур многих уникальных физико-химических свойств, большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе. В последнее время особое внимание уделяется магнитным и полупроводниковым наноматериалам, причем интерес к ним постоянно возрастает. Это связано с огромной практической значимостью этих классов материалов для развития информационных технологий. Так, суперпарамагнитные материалы на основе нанокристаллических переходных металлов (например, Fe, Co, Ni) находят применение в устройствах памяти со сверхвысокой плотностью записи информации, наноматериалы на

основе полупроводников (например, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$) обладают уникальными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для активных элементов нелинейной оптики и устройств наноэлектроники. Так как в рамках данной задачи спецпрактикума предлагается синтезировать полупроводниковые наночастицы и исследовать их оптические свойства, в следующем разделе будут более подробно рассмотрены оптические свойства нанообъектов.

2.2. Оптические свойства наносистем

Одним из наиболее интересных свойств наносистем являются их необычные оптические характеристики, которые зависят не только от природы вещества, но и от размеров наночастиц и их концентрации. В ряде случаев описание свойств нанокompозитного материала можно провести в рамках приближения сплошной среды. Например, при рассмотрении оптических свойств стекол, окрашенных металлами, используется приближение монодисперсных сферически симметричных частиц, равномерно распределенных в стеклянной матрице. Тогда эффективная диэлектрическая постоянная для рассматриваемой системы может быть вычислена в предположении, что размер частиц много меньше среднего расстояния между частицами, которое, в свою очередь, много меньше длины волны видимого света. Считая, что каждая частица включения ведет себя как точечный диполь со средним дипольным моментом \mathbf{p} , поляризация среды \mathbf{P} может быть определена как:

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p}, \quad (1)$$

где N - число включений в единичном объеме. Средний дипольный момент может быть рассчитан по формуле:

$$\mathbf{p} = a^3 \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \mathbf{E}_{loc}, \quad (2)$$

где a – размер частицы включения, ε_i и ε_h – диэлектрические проницаемости частицы и матрицы соответственно, \mathbf{E}_{loc} - локальное поле, действующее на наночастицу. Для системы случайно распределенных диполей локальное поле определяется соотношением Лоренца:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \frac{4\pi}{3\varepsilon_h} \mathbf{P}. \quad (3)$$

Исходя из (3), можно получить следующее выражение для эффективной диэлектрической проницаемости среды $\varepsilon_{эфф}$:

$$\frac{\varepsilon_{эфф} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{эфф} + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}, \quad (4)$$

где f – объемная доля нановключений в композите.

Видно, что в случае металлических включений, для которых действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, знаменатель в правой части (4) может обращаться в ноль, что означает существование резонанса. Этот резонанс связан с плазмонными колебаниями электронов и отвечает за окраску металлических наночастиц. Было показано, что для образцов стекол, строение которых удовлетворяет сделанным предположениям, наблюдается великолепное согласие между теорией и экспериментом.

Однако точно описать процессы поглощения электромагнитного излучения в более сложных наносистемах по сравнению со стеклами, допированными металлами, далеко не всегда удается при использовании таких подходов. Основная причина этого – наличие эффектов размерного квантования, заключающихся в ограничении длины свободного пробега электрона и в появлении дискретных энергетических полос в валентной зоне и зоне проводимости. Это приводит к значительному изменению энергетического спектра наночастиц, причем для полупроводниковых наноструктур квантоворазмерный эффект выражен гораздо сильнее, чем для металлов и диэлектриков. Кроме этого, для полупроводников большое значение имеет еще и их размерность.

Для того чтобы объяснить такое отличие свойств полупроводников, было изучено влияние размера частиц на зонную структуру твердого тела. Как уже отмечалось выше, при образовании частицы из отдельных атомов атомарные уровни формируют обобщенные молекулярные орбитали, которые затем делокализуются в зонную структуру, свойственную твердому телу. При этом делокализация всегда начинается с центра энергетической зоны, и при малом размере частиц только центры зон имеют непрерывную электронную плотность, в то время как их края состоят из дискретных уровней. Таким образом, уменьшение размеров частиц металлов (уровень Ферми которых лежит в центре зоны) вплоть до 3-5 нм при температуре выше нескольких градусов Кельвина не приводит к изменению их электрических и оптических свойств по сравнению с объемными металлами. С другой стороны, у полупроводников уровень Ферми лежит между энергетическими зонами, и именно края зон определяют оптические и электрические свойства. Таким образом, оптические переходы между зонами очень сильно зависят от размеров частиц полупроводника вплоть до 20-30 нм, после чего зоны имеют уже полностью непрерывный энергетический спектр. Этим же объясняется и сильная анизотропия свойств полупроводниковых частиц, когда зонная структура оказывается анизотропной. В этом случае возникает эффект квантовой размерности, при котором электрические и оптические свойства наночастиц различной геометрии значительно отличаются друг от друга. На рис.1. представлена схематическая диаграмма, иллюстрирующая различие в плотности состояний

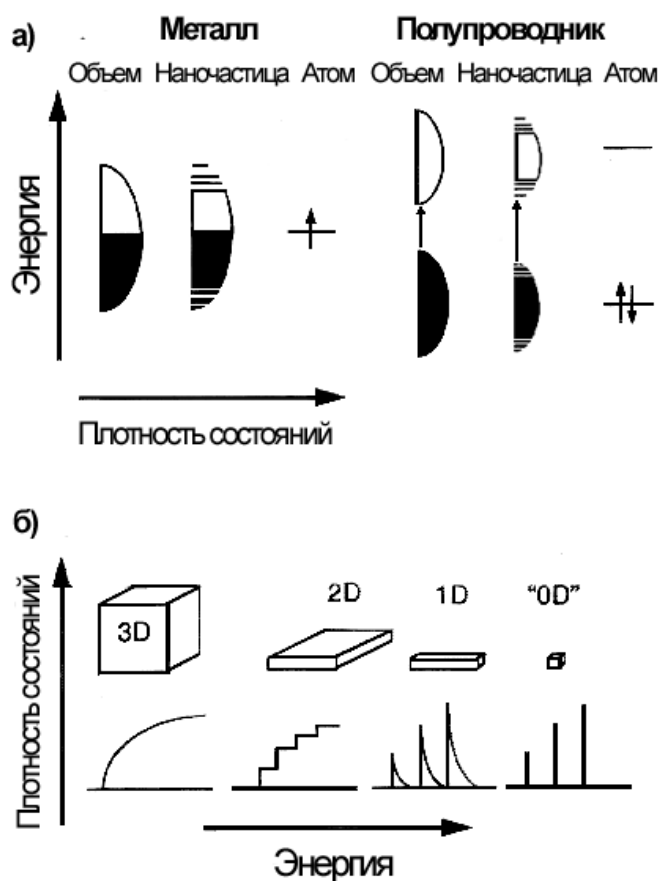


Рис. 1. Схематическая иллюстрация плотности состояний электронов в металле и полупроводнике (а), плотность состояний полупроводника как функция размерности (б).

для полупроводников и металлов, а также влияние размерности полупроводниковых наночастиц на плотность состояний электронов.

Ширина электронных и дырочных зон уменьшается с уменьшением размера нанокристалла, что приводит к росту общей энергии оптических переходов. В этом состоит **одно из основных проявлений квантоворазмерного эффекта для полупроводников - так называемый “синий сдвиг”, смещение края полосы поглощения и пика люминесценции в коротковолновую область при уменьшении размера частиц.** Возрастание ширины запрещенной зоны у наночастиц по сравнению с объемным материалом может достигать очень больших значений. Например, для нанокристаллов CdS эта величина составляет 1,3 эВ. Изменяя размер частиц от 200 до 20 Å, мы можем варьировать ширину запрещенной зоны сульфида кадмия от 1,7 эВ (объемный материал) до 3 эВ, т.е. фактически в пределах всего оптического спектра.

Кроме того, кулоновское взаимодействие между парой электрон-дырка (экситоном), возникшей в результате оптического перехода, довольно сильно влияет на оптический спектр наночастиц. Это взаимодействие нельзя выпускать из рассмотрения, так как обе частицы ограничены небольшим объемом нанокристалла. Кулоновская энергия электрон-

дырочного взаимодействия является величиной порядка e^2/ka , где k – диэлектрическая константа полупроводника. Поскольку энергия квантования возрастает с уменьшением размера как $1/a^2$, а кулоновская энергия растет только как $1/a$, в малых кристаллах возникает лишь небольшая поправка к энергии квантования электронов и дырок, что приводит к незначительному уменьшению энергии оптических переходов. С другой стороны, в крупных нанокристаллах вклад кулоновской энергии более значителен, чем вклад энергии квантования. Теоретический анализ показал, что оптические свойства нанокристаллов сильно зависят от отношения их радиуса к Боровскому радиусу экситона объемного материала $a_B = \hbar^2 k / \mu e^2$, где μ – приведенная масса экситона. При анализе экспериментальных данных необходимо рассматривать три случая: $a \gg a_B$, $a \sim a_B$, $a \ll a_B$.

Если размер кристаллита a много больше эффективного Боровского радиуса a_B , то энергия связи экситона E_{ex} больше энергии квантования электронов и дырок, вследствие чего оптические спектры таких нанокристаллов определяются размерным квантованием центра масс экситона. Т.е. в этом случае поведение электронно-дырочной пары аналогично поведению экситона в потенциальной яме. Энергия основного состояния экситона в этом случае будет определяться выражением:

$$E = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2}, \quad (5)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны для объемного кристалла, E_{ex} – экситонная энергия объемного кристалла, $M = m_e + m_h$ – масса экситона. Такое поведение характерно для довольно крупных наночастиц с небольшим Боровским радиусом, например, CuCl, для которого $a_B = 0,68$ нм.

На рис.2. показано изменение спектра поглощения для наночастиц CuCl в зависимости от их размера. Эти спектры содержат два экситонных пика, связанных с двумя дырочными подуровнями. Низший дырочный подуровень является параболическим, вследствие чего размерная зависимость очень хорошо описывается выражением (5).

Интересная ситуация возникает в полупроводниках с различными значениями эффективной массы электронов и дырок в промежуточной области, когда $a_e > a > a_h$, где $a_e = \hbar^2 k / m_e e^2$ и $a_h = \hbar^2 k / m_h e^2$ – Боровские радиусы электронов и дырок соответственно. В этом случае дырка перемещается в потенциале более быстрых электронов и локализуется в центре нанокристалла. Так как область движения дырки вокруг центра наночастицы гораздо меньше ее радиуса, то размерная зависимость энергии основного состояния экситона может быть описана поведением локализованной донорной частицы в центре нанокристалла. Экситонный спектр в этом случае может быть описан как осцилляция дырки около центра

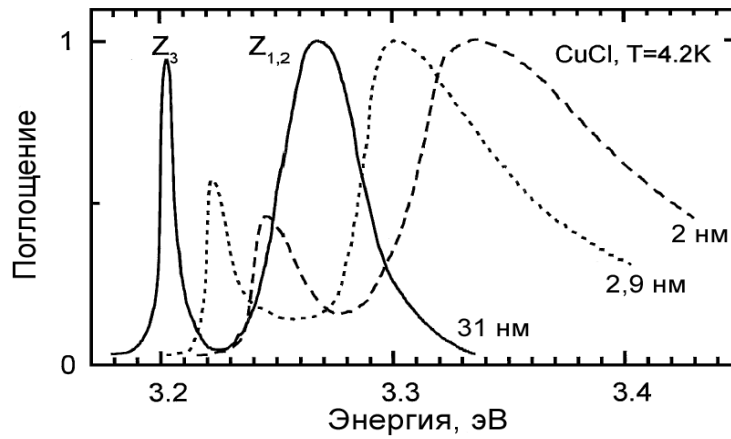


Рис. 2. Спектр поглощения наночастиц CuCl различного радиуса.

кристалла. Такой спектр со значительным смещением края полосы поглощения наблюдается при исследовании наночастиц CuBr различного размера (рис. 3).

В случае, когда $a \ll a_B$, движение и электрона, и дырки будет квантовано, а их поведение будет аналогично поведению невзаимодействующих частиц в потенциальной яме. Необходимо отметить, что вклад кулоновского электрон-дырочного взаимодействия будет достаточно мал, но иногда и его надо учитывать. Правила отбора для переходов между квантоворазмерными уровнями в этом случае достаточно простые: переходы являются разрешенными между уровнями с одинаковыми квантовыми числами, а ширина запрещенной зоны E составляет:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - 1,8 \frac{e^2}{ka}, \quad (6)$$

где μ - приведенная масса электрона и дырки. Этот случай реализуется для материалов со сравнительно низкой эффективной массой и достаточно большим радиусом Боровской орбиты, таких как CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe и т.д. **Увеличение ширины запрещенной зоны в этих материалах приводит к такому явлению, как смещение края полосы поглощения в сторону больших длин волн при уменьшении размеров частиц (рис. 4).**

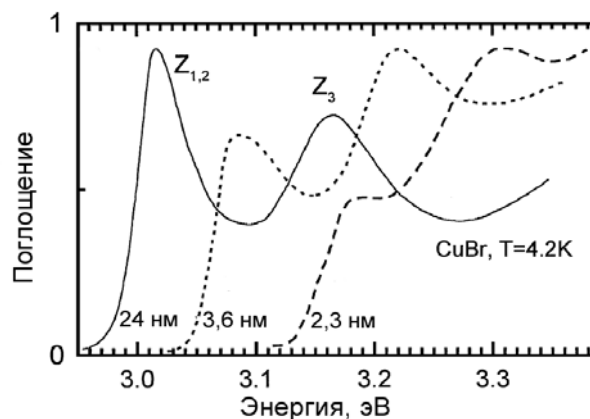


Рис. 3. Спектр поглощения наночастиц CuBr различного радиуса.

Как показывают исследования, наибольшим Боровским радиусом экситона обладают полупроводники типа $A^{IV}B^{VI}$. Например, для сульфида и селенида свинца эта величина составляет 2 и 4,6 нм соответственно (для сравнения, у CdS $a_B=0,6$ нм). Такие полупроводниковые наночастицы представляют наибольший интерес для исследований, так как для них удастся наблюдать максимальный квантоворазмерный эффект, и они проявляют сильные нелинейно-оптические свойства.

Необходимо отметить, что оптические свойства полупроводниковых наночастиц зависят не только от их состава, структуры и размера, но и от состояния поверхности. Было показано, что многие дефекты на поверхности наночастиц (например, посторонние адсорбированные атомы или точечные дефекты структуры) могут выступать в роли потенциальных ям или барьеров для дырок и электронов. Как правило, это приводит к изменению зонной структуры и деградации оптических свойств наносистемы, причем эти изменения тем чувствительнее к дефектам, чем меньше размер частиц. Для предотвращения этого явления обычно используют процесс пассивации, при котором поверхностные атомы оказываются связанными с атомами другого вещества, у которого ширина запрещенной зоны должна быть больше. Другими словами, частицы покрывают слоем другого соединения и получают так называемые “core-shell” (ядро в оболочке) наночастицы. Например, частицы сульфида кадмия покрывают слоем селенида кадмия, который является полупроводником с большей шириной запрещенной зоны, либо их внедряют в диэлектрическую полимерную органическую матрицу. Это значительно улучшает оптические свойства наночастиц, приближая их к свойствам изолированных нанокластеров. Особенно ярко этот эффект проявляется при рассмотрении люминесцентных свойств наносистем. Так, для покрытых оболочкой наночастиц сульфида или селенида кадмия удается значительно (почти на порядок) увеличить квантовый выход люминесценции по сравнению со свободными наночастицами.

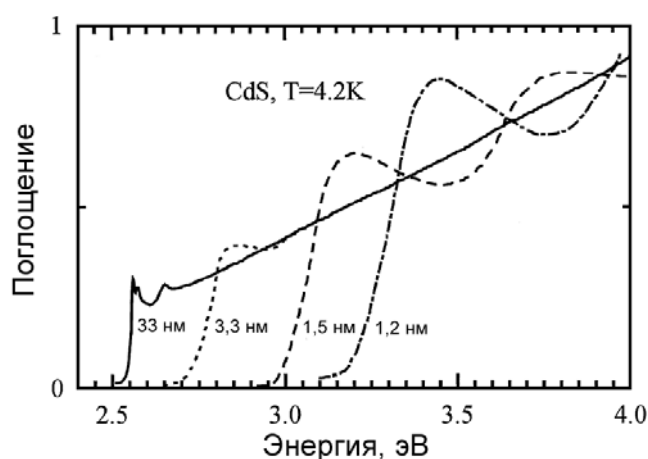


Рис. 4. Спектр поглощения наночастиц CdS различного радиуса.

2.3. Методы получения нанокристаллических полупроводниковых материалов

2.3.1. Классификация методов синтеза наноматериалов

В настоящее время разработаны методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде включений в пористые или монокристаллические матрицы. При этом в качестве наночастиц могут выступать ферро- и ферримагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и т.д.

Все методы получения наноматериалов можно разделить на две большие группы по типу формирования наноструктур: методы “Bottom-up” характеризуются ростом наночастиц или сборкой наночастиц из отдельных атомов; а методы “Top-down” основаны на “дроблении” частиц до наноразмеров (рис. 5).



Рис. 5. Методы получения наноматериалов.

Другая классификация предполагает деление методов синтеза по способу получения и стабилизации наночастиц. К первой группе относят т.н. высокоэнергетические методы, основанные на быстрой конденсации паров в условиях, исключающих агрегацию и рост образующихся частиц. Основные различия между методами этой группы состоят в способе испарения и стабилизации наночастиц. Испарение может проводиться плазменным возбуждением (plasma-ark), с помощью лазерного излучения (laser ablation), в вольтовой дуге

(carbon ark) или термическим воздействием. Конденсация осуществляется в присутствии ПАВ, адсорбция которого на поверхности частиц замедляет рост (vapor trapping), или на холодной подложке, когда рост частиц ограничен скоростью диффузии. В некоторых случаях конденсацию ведут в присутствии инертного компонента, что позволяет направленно получать нанокompозитные материалы с различной микроструктурой. Если компоненты взаимно нерастворимы, размер частиц получаемых композитов можно варьировать с помощью термической обработки.

Ко второй группе относят механохимические методы (ball-milling), позволяющие получать наносистемы при помолке взаимонерастворимых компонентов в планетарных мельницах или при распаде твердых растворов с образованием новых фаз под действием механических напряжений.

Третья группа методов основана на использовании пространственно-ограниченных систем – нанореакторов (мицелл, капель, пленок и т.д.). К числу таких методов относится синтез в обращенных мицеллах, в пленках Лэнгмюра-Блоджетт, адсорбционных слоях или твердофазных нанореакторах. Очевидно, что размер образующихся при этом частиц не может превосходить размера соответствующего нанореактора, и поэтому указанные методы позволяют получать монодисперсные системы. Кроме того, использование коллоидных нанореакторов позволяет получать наночастицы различной формы и анизотропии (в том числе и малоразмерные), а также частицы с покрытиями. Этот метод используется для получения практически всех классов наноструктур – от однокомпонентных металлических до многокомпонентных оксидных. Сюда же можно отнести методы, основанные на формировании в растворах ультрамикродисперсных и коллоидных частиц при поликонденсации в присутствии поверхностно-активных веществ, предотвращающих агрегацию. Важно, что именно этот метод, основанный на комплиментарности формируемой структуры исходному шаблону, используется живой природой для размножения и функционирования живых систем (например, синтез белков, репликация ДНК, РНК и т.д.).

В четвертую группу входят химические методы получения высокопористых и мелкодисперсных структур (Rieke metals, никель Ренея), основанные на удалении одного из компонентов микрогетерогенной системы в результате химической реакции или анодного растворения. К числу этих методов можно отнести также традиционный способ получения нанокompозитов путем закалки стеклянной или солевой матрицы с растворенным веществом, в результате чего происходит выделение нановключений этого вещества в матрице (метод кристаллизации стекла). При этом введение активного компонента в матрицу может осуществляться двумя способами: добавлением его в расплав с последующей закалкой и непосредственным введением в твердую матрицу с помощью ионной имплантации.

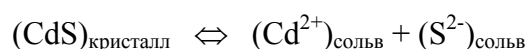
В следующих разделах будут более подробно описаны методы синтеза полупроводниковых наносистем.

2.3.2. Получение коллоидных нанокластеров. Реакции контролируемого осаждения

Получение коллоидных наночастиц имеет более чем столетнюю историю. В литературе можно найти примеры синтеза таких частиц, относящиеся к концу 19 века.

Для того чтобы получить коллоидные частицы с узким распределением по размеру, необходимо стабилизировать поверхность нанокластера и тем самым предотвратить его неконтролируемый рост. Поэтому реакции, используемые для получения коллоидных наночастиц, называются реакциями контролируемого осаждения.

Реакции контролируемого осаждения приводят к получению разбавленных суспензий квази-монодисперсных частиц. Этот метод синтеза, как правило, предполагает использование затравки из нескольких очень маленьких частиц для последующего роста более крупных частиц. Брюс (Brus) с коллегами описали способ синтеза наночастиц CdS, основанный на контролируемом зародышеобразовании CdS в смеси разбавленных водных растворов CdSO₄ и (NH₄)₂S. Стабильность образующихся кристаллитов обеспечивается следующим динамическим равновесием:



Маленькие кристаллиты менее стабильны, чем крупные, и стремятся распасться на соответствующие ионы. В свою очередь, ионы рекристаллизуются в более крупные и более термодинамически стабильные кристаллиты (Оствальдовское созревание). Использование в качестве растворителя ацетонитрила или добавление в реакционную смесь сополимера стирол/малеиновый ангидрид позволяет получить стабильные частицы CdS со средним размером соответственно 34 и 43 Å.

Более общим подходом для получения коллоидных частиц является использование полимерных поверхностно-активных стабилизаторов, которые используются для осаждения материала. Полимер присоединяется, обычно электростатически, к поверхности растущего кластера, предотвращая тем самым его дальнейший рост.

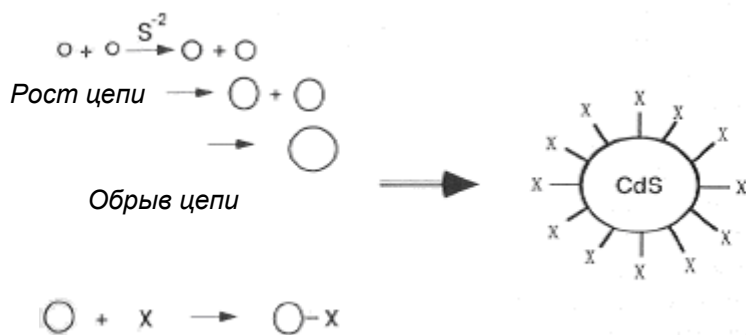


Рис. 6. Схема синтеза кластеров CdS, покрытых тиофенолатом. (X – тиофенолатный ион). Рост кластера CdS аналогичен росту полимерной цепи и происходит до тех пор, пока поверхность кластера не покрывается терминирующим агентом – X.

Еще один достаточно простой метод использует так называемые «capping»-агенты, т.е. «покрывающие», или обволакивающие, агенты, постепенно добавляемые в коллоидный раствор растущих кластеров. Эти «capping»-агенты, как правило, анионные, прерывают рост кластера путем ковалентного связывания с его поверхностью. Наиболее распространенными «capping»-агентами являются тиолаты, а сам метод весьма перспективен для получения монодисперсных кластеров. Этот подход можно рассматривать как аналог органических реакций полимеризации (стадий инициирования, роста и обрыва цепи). На рис. 6. представлено графическое изображение этого метода на примере образования кластеров CdS.

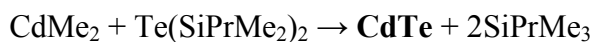
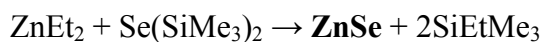
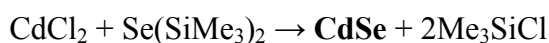
На первой стадии смешение сульфид-ионов с ионами кадмия инициирует образование кластера CdS. Затем, аналогично стадии роста полимерной цепи, происходит рост кластера, поддерживаемый добавлением в реакционную смесь сульфид-ионов и ионов кадмия. Ограничение роста кластера обеспечивается «capping»-агентом, в данном случае тиофенолатными ионами, которые обволакивают растущий кластер путем связывания с его поверхностью. Средний размер кластеров можно контролировать, регулируя отношение сульфид- и тиофенолат-ионов в растворе. Также было установлено, что покрытые тиофенолатом кластеры CdS могут продолжать расти, если добавить избыточное количество сульфид-ионов. Это свойство широко используется для получения узко распределенных по размеру кластеров.

2.3.3. Синтез в полимерах

Стабильные наночастицы PbS, имеющие кубическую решетку, были получены в полимерной матрице путём внедрения ионов Pb^{2+} в сополимер этилен/метакриловая кислота и последующей реакции с H_2S . Размер наночастиц PbS в этом методе синтеза зависит от начальной концентрации ионов Pb^{2+} и варьируется от 13 до 125 Å. Самые маленькие частицы (13 Å) могут рассматриваться как отдельные молекулы; в их оптическом спектре наблюдаются дискретные полосы поглощения.

2.3.4. Синтез в цеолитах

Ванг (Wang) и Херрон (Herron) изучали оптические свойства кластеров CdS и PbS, инкапсулированных в цеолиты. Нанокристаллиты были получены в двух различных цеолитах: морденит (однонаправленные каналы диаметром 7 Å) и цеолит Y (каналы диаметром 13 Å с полостями тетраэдральной симметрии, соединенными «окнами» размером 8 Å, и с полостями размером 5 Å, соединенными «окнами» размером 3 Å). Для получения CdS в цеолите Y вначале был произведен ионный обмен катионов натрия на катионы кадмия воздействием на цеолит водным раствором Cd(NO₃)₂ при pH = 5. Затем через образец пропускали сероводород. В зависимости от степени заполнения цеолита ионами кадмия были получены кластеры CdS различных размеров. При низких степенях заполнения (отношение металл/сульфид = 1:1) были получены кластеры CdS со средним размером менее 13 Å. Оптический спектр поглощения этих образцов имеет пик в районе 280 нм. При использовании избытка кадмия происходит агрегация индивидуальных кластеров в протяжённые структуры, имеющие форму, аналогичную форме внутренних пустот цеолита.



В оптическом спектре наблюдается экситонное плечо при длине волны 350 нм, что соответствует диаметру кластеров CdS около 28 Å. Такие малые размеры частиц типичны для нанокристаллитов, синтезированных с применением в качестве матрицы цеолитов.

2.3.5. Синтез в обращенных мицеллах

Штайгервальд (Steigerwald) с коллегами получили нанокристаллиты CdSe, ZnS, ZnS/CdSe и CdSe/ZnS синтезом в обращённых мицеллах. Для этого силилхалькогениды добавлялись в микроэмульсии, содержащие соответствующие ионы металлов. Затем поверхность частиц покрывалась фенильными группами или другими полупроводниками, например ZnS.

Органосилилхалькогениды взаимодействуют с солями или алкилами металлов, образуя связи металл-халькоген:

Похожим образом мицеллярно стабилизированные нанокристаллиты CdSe с поверхностью, обогащенной ионами Cd²⁺, реагируют с R[(CH₃)₃Si]₂Se с образованием более

крупных кристаллитов CdSe с оболочкой из слоя органических лигандов (R). Такие образцы могут быть приготовлены как порошки, растворимые в органических растворителях, например в пиридине. Были получены ЯМР-спектры ^{77}Se для покрытых органическим слоем частиц CdSe с тремя различными распределениями по размеру. Спектры всех трех распределений были различны, но каждый состоял из основных линий, соответствующих объёмному CdSe, и дополнительных пиков, появляющихся при более высоких полях. Интенсивность дополнительных пиков увеличивалась при уменьшении размера частиц.

2.3.6. Использование молекулярных прекурсоров

Новый способ получения полупроводниковых наночастиц был предложен Мурреем (Murray), Норрисом (Norris) и Бавенди (Bawendi). Растворы $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ и три-*n*-октилфосфинселенида (TOPSe) впрыскиваются в горячий три-*n*-октилфосфиноксид (ТОРО) при температуре 120 – 300 °С. Таким способом получают нанокристаллиты CdSe, чья поверхность покрыта ТОРО. Контроль размеров частиц осуществляется в основном варьированием температуры синтеза: при более высокой температуре образуются более крупные частицы. Метод с использованием ТОРО имеет значительные преимущества перед другими методами синтеза: это высокая монодисперсность получаемых частиц ($\sigma \sim 5\%$) и возможность получать достаточно большие количества вещества (несколько граммов за один синтез).

Поверхность нанокристаллитов CdSe/ТОРО была изучена методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. С помощью этих методов было установлено, что при уменьшении размера частиц от 60 до 18 Å доля поверхности CdSe, связанной с молекулами ТОРО, увеличивается с 30 до 60%. Такая зависимость степени связывания поверхности нанокластера от его размера может быть объяснена стерическими эффектами.

Было также установлено, что растущие поверхности нанокристаллитов имеют преимущественные направления роста, благодаря чему образуются несферические частицы, что, в свою очередь, позволяет получать полупроводники с уникальными физическими свойствами.

Недостаток метода с применением ТОРО состоит в необходимости использования ядовитых веществ, таких как диметилкадмий $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, особенно опасных при повышенных температурах. Для решения этой проблемы в качестве прекурсоров были использованы вещества, содержащие в себе все составные части нанокристаллита, такие как алкилдиселенидные или алкилдитиокарбаматные комплексы металла (рис. 7). Образование

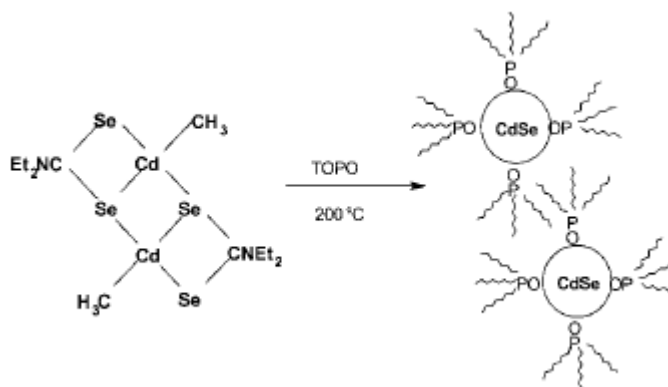
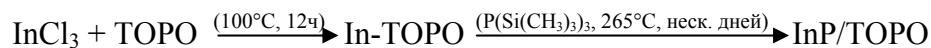


Рис. 7. Одностадийный синтез нанокристаллитов CdSe в TOPO

нанокристаллитов PbS или PbSe.

Активно изучалось использование молекулярных прекурсоров для получения тонких пленок полупроводниковых соединений методом MOCVD. Однако, подобные прекурсоры, такие как олигомерный $\text{Cd}(\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5))_2$ или диэтилдитиокарбаматы, могут быть использованы и для синтеза полупроводниковых частиц в растворах, например, в 4 – этилпиридине.

Метод с использованием TOPO был недавно применен Аливизатосом с коллегами для получения нанокристаллов InP диаметром 20 - 50 Å в матрице. Синтез состоит из следующих стадий: растворение InCl_3 в горячем TOPO, добавление $\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ и отжиг при 265 °C.



Ширина запрещенной зоны для объемного InP составляет 1.28 эВ, тогда как для синтезированных нанокристаллов E_g варьировалась от 1.7 до 2.4 эВ. Процент покрытия поверхности InP молекулами TOPO менялся, в зависимости от размеров частиц InP, от 30 до 70 %.

2.3.7. Твердофазный синтез в стеклах

Для получения нанокристаллических полупроводниковых материалов на основе халькогенидов свинца в качестве матрицы применяют также фосфатные или силикатные стекла, которые, как известно, имеют каркасную структуру с относительно большими размерами пустот. Наличие таких пустот облегчает начало кристаллизации получаемого вещества, но лимитирует размеры образующихся кристаллитов.

Для осуществления указанного синтеза первоначально отжигом при высокой температуре (бóльшей температуры плавления исходного стекла) получают раствор PbSe в стекле. Далее эту систему отжигают при температурах порядка 400 - 600 °C (ниже

полупроводникового нанокристаллита из такого прекурсора – одностадийный процесс, обычно осуществляемый при температурах 200 - 250 °C.

Похожий процесс, при котором происходит термическое разложение алкилдитиокарбамата или алкилдиселенокарбамата свинца, приводит соответственно к образованию кубических

температуры плавления обоих компонентов), что приводит к кристаллизации PbSe в наноразмерные кристаллиты. Поскольку в обычных стеклах PbSe растворим плохо, применяют стекла, в состав которых входит оксид бора. Кроме того, обычно используются стекла, содержащие оксид цинка, которые имеют относительно низкие температуры плавления.

Аналогичные схемы применяются также и для синтеза сульфида свинца и теллурида свинца.

В табл. 1 представлены методы синтеза нанокристаллических полупроводников, как обсуждавшиеся выше, так и не затрагивавшиеся в данном обзоре.

Таблица 1. Методы синтеза полупроводниковых нанокристаллитов

Полупроводник	Метод синтеза	Размер частиц, нм
CdS	Контролируемое осаждение внутри амфифильных систем (АОТ)	2 - 6
	Контролируемое осаждение в присутствии полифосфатов	2 - 3.5
	Термолиз молекулярных прекурсоров в ТОРО	3 - 7
	Электростатическое осаждение аэрозолей	4.5
	Рост в порах цеолитов	<1.5
	Формирование внутри пористого SiO ₂ с внутренними слоями из фосфатов металлов (IV)	2.5
	Формирование внутри полимерных матриц с использованием ионообменников	2
	Обработка ксерогельной матрицы (полисилсилосилксана) ионами Cd ²⁺ и S ²⁻	6 - 9
	Гидролиз P ₂ S ₅ в этанольном растворе Cd(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	6
	Контролируемое осаждение в метанольных средах	3
	CdSO ₄ + (NH ₄) ₂ S в водно/ацетонитрильных растворах, стабилизация сополимерами	2 - 7
	Контролируемое осаждение внутри полостей ПАВ (DODAC)	2 - 5
	Осаждение в неводных растворителях без добавления стабилизаторов	2 - 4
	CdMe ₂ + [(Me ₃ Si) ₂ S] в горячем ТОРО	2 - 3
	Реакция обмена между Cd[N(Me ₃ Si) ₂] ₂ и SCNR в присутствии ТОРО	1.5 - 2
	Реакция между CdC ₂ O ₄ и S при нагревании (120-180 °C)	20-60 / 200-4800 (палочки)
CdSe	Термолиз [Cd(SePh) ₂] ₂	3
	Термолиз молекулярных прекурсоров в ТОРО	3 - 8
	CdMe ₂ + (TOP)Se в горячем ТОРО	1.5 - 12
	Реакция обмена между Cd[N(Me ₃ Si) ₂] ₂ и SCNR в присутствии ТОРО	1.5 - 2
	Реакция между CdC ₂ O ₄ и Se при нагревании (120-180 °C)	6-20 / 100-500

		(палочки)
CdTe	CdMe ₂ + (TOP)Te в горячем ТОРО Реакция CdC ₂ O ₄ + Te при нагревании (120-180 °C)	2-3 20 / 100-1000 (палочки)
ZnS	Растворение полимерных аддуктов алкилов цинка + H ₂ S Контролируемое осаждение в водных и метанольных растворах Фотодеградация частиц размером 3 нм или осаждение в растворе, содержащем фосфаты Обработка цинксодержащих сополимеров сероводородом Термолиз молекулярных прекурсоров в ТОРО	2 - 4 <2 1.7 <3
ZnSe	Термолиз молекулярных прекурсоров в ТОРО	3.5 - 4
PbS	Рост в порах цеолитов Формирование внутри полимерных матриц с использованием ионообменников Термолиз дитиокарбаматов свинца (II) в ТОРО Рост в полимерной матрице (этиленметакриловая кислота) Контролируемое осаждение в присутствии поливинилового спирта Обработка сополимеров, содержащих свинец (II), сероводородом	<1.5 2 - 2.5 6.3 - 20 1.5 - 12.5 2 - 3 <2
CdS/SiO ₂	Гидролиз тетраэтилортосиликата (TEOS) + соосаждение CdS в микроэмульсиях "вода в масле"	40 - 300
CdS/CdSe	Контролируемое осаждение с использованием стабилизатора (NaPO ₃) ₆	4 - 6
PbS/CdS	Контролируемое осаждение CdS с использованием стабилизатора поливинилпирролидина, последующий обмен Cd ²⁺ на Pb ²⁺	6 - 8
ZnS/CdS	Контролируемое осаждение в присутствии дигексадецилфосфата	4.5
CdSe/ZnS	Контролируемое осаждение в обращенных мицеллах	4.5
ZnSe/CdSe	Приготовление CdSe из CdMe ₂ + TOPSe в горячем ТОРО, осаждение с использованием H ₂ Se и ZnEt ₂	4 - 7

3. Экспериментальная часть

Ниже будут описаны две методики синтеза нанокристаллов PbS и CdS. Одна из них – с использованием поливинилового спирта - является наиболее простой в выполнении и хорошо воспроизводимой. Другая методика - с использованием триоктилфосфиноксида – была предложена сравнительно недавно научной группой под руководством Бавенди (Bawendi) и Мюррея (Murray) и сейчас успешно применяется для синтеза большого числа полупроводниковых наночастиц.

Вы можете использовать одну или обе нижеприведенные методики или предложить другие, воспользовавшись для поиска литературы электронной библиотекой.

3.1. Поиск литературы в электронной библиотеке

Для поиска литературы по теме задачи рекомендуется использовать электронную библиотеку на сайте www.e-library.ru. Доступ к большинству статей открыт с компьютеров Химического факультета и Факультета Наук о Материалах МГУ.

Поиск рекомендуется производить в англоязычной литературе (статьи в англоязычных журналах) по ключевым словам в названии статьи и аннотации.

3.2. Методика синтеза нанокристаллических PbS [CdS] в растворах поливинилового спирта (ПВС)

Синтез наночастиц PbS основан на реакции обмена между $Pb(NO_3)_2$ и H_2S в растворе поливинилового спирта.

Материалы:

1. Пробирки стеклянные (6-12 шт.);
2. шпатели;
3. весы электронные;
4. колба Вюрца;
5. резиновый шланг подходящего для отвода колбы Вюрца диаметром со вставленной в него стеклянной трубкой;
6. колба на 100 мл.

Реактивы:

1. Дистиллированная вода;
2. поливиниловый спирт;
3. нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ [нитрат кадмия ($Cd(NO_3)_2$)];
4. пирит FeS_2 ;
5. соляная кислота HCl .

1) Приготовить растворы поливинилового спирта в дистиллированной воде (массовые концентрации ПВС 0.01%, 0.1% и 1%). При засыпании ПВС температура воды не должна превышать 21 °C во избежание образования комочков ПВС, затем температуру следует повышать до полного растворения ПВС. В приготовленные растворы всыпать рассчитанные навески $Pb(NO_3)_2$ [$Cd(NO_3)_2$]. Вместо варьирования концентрации ПВС в водном растворе можно приготовить растворы $Pb(NO_3)_2$ [$Cd(NO_3)_2$] различной концентрации (0.001M, 0.01M и 0.1M).

2) Приготовить раствор H_2S в дистиллированной воде. Для этого поместить в колбу Вюрца рассчитанное количество перетертого пирита FeS_2 , к нему постепенно приливать разбавленную соляную кислоту; образующийся газ отводить через трубку в сосуд с дистиллированной водой. Свежеполученный раствор H_2S осторожно прикапать к приготовленным растворам $Pb(NO_3)_2$ [$Cd(NO_3)_2$] в ПВС. Об образовании наночастиц PbS [CdS] будет свидетельствовать красновато-коричневая окраска раствора, при возникновении даже слабой окраски следует прекратить прикапывание раствора H_2S . Приготовленные образцы охарактеризовать методом спектрофотометрии в УФ-видимой области.

3.3. Методика синтеза нанокристаллического PbS с использованием триоктилфосфиноксида (trioctylphosphine oxide, TOPO)

Синтез наночастиц PbS основан на реакции термического разложения мономолекулярного прекурсора - диэтилдитиокарбамата свинца ($Pb(S_2CNEt_2)_2$) - в присутствии триоктилфосфиноксида (TOPO).

Материалы:

1. Колба трехгорлая (250 мл);
2. масляная баня;
3. электрическая плитка с возможностью задания температуры;
4. термометр со шлифом (шлиф должен подходить к боковому отверстию колбы);
5. стеклянная трубка со шлифом для пропускания Ar (шлиф должен подходить к боковому отверстию колбы);
6. хлоркальциевая трубка (или корковая пробка) для центрального отверстия колбы;
7. шприц стеклянный (5-10 мл);
8. центрифуга со стеклянными стаканчиками;
9. стаканы стеклянные, шпатели, воронки стеклянные.

Реактивы:

1. Дистиллированная вода;
2. нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$;

3. диэтилдитиокарбамат натрия $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
4. триоктилфосфиноксид (ТОРО) $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{OP}$;
5. баллон с Ar;
6. толуол;
7. спирт метиловый или этиловый.

1. Получение диэтилдитиокарбамата свинца $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

Синтез $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ проводят из стехиометрической смеси $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.1 М раствор, 20 мл) и $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.2 М раствор, 20 мл). {Внимание! При образовании даже малого количества осадка при растворении в воде $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ необходимо произвести перекристаллизацию кристаллогидрата из спирта}. Растворы слить при перемешивании, образовавшийся бледно-желтый осадок перекристаллизовать из спирта, многократно промыть дистиллированной водой и высушить при комнатной температуре на воздухе. Использовать в течение одной недели.

2. Получение нанокристаллического PbS

1) Трехгорлую колбу поместить в масляную баню, установленную на электроплитке. В боковые отверстия колбы вставить термометр и трубку для пропускания аргона (трубка должна опускаться на дно колбы, для того чтобы ток Ar перемешивал реакционную смесь). Засыпать в колбу 10 г. ТОРО, после чего закрыть центральное отверстие колбы хлоркальциевой трубкой или пробкой (использовать корковую пробку для обеспечения выхода газа из колбы). Заполнить колбу аргоном. Нагреть до температуры 150 °С.

2) Приготовить 4 мл 0.01М раствора $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ в толуоле. Для удобства выполнения работы рекомендуется приготовить пяти–десятикратный объем раствора и затем взять соответствующую его часть. Полученный раствор впрыскивается шприцем в колбу. Смесь выдерживается при температуре 150 °С до появления красноватой окраски (1 - 1.5 часа).

3) После появления окраски смесь охладить до 80-90 °С, влить избыток спирта (метанол или этанол). Внимание! Не охлаждать смесь ниже 70 °С во избежание затвердевания ТОРО. Выпавший осадок отцентрифугировать дважды в стеклянных (!) стаканчиках, промывая осадки спиртом и взбалтывая между этапами центрифугирования. Скорость вращения центрифуги не более 1000 об/мин.

4) Сформировавшийся осадок залить толуолом, взболтать до получения красной суспензии. Синтезированные образцы охарактеризовать методом спектрофотометрии в УФ-видимой области.

3.4. Исследование полученных образцов нанокристаллических PbS и CdS методом спектрофотометрии

Полученные образцы исследуются методом спектроскопии в УФ-видимой области. Измерения оптического поглощения проводятся на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 в интервале длин волн от 190 до 1100 нм. В качестве образца сравнения используют дистиллированную воду. Исследования люминесценции коллоидных растворов наночастиц (набор спектров возбуждения и испускания) проводят на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55 в интервале длин волн от 200 до 900 нм.

График $\alpha(\lambda)$ (зависимость коэффициента поглощения от длины волны) строится с помощью программы Origin. Для определения ширины запрещенной зоны синтезированных наночастиц график перестраивают в координатах $\alpha^2 E^2(E^2)$ (E – энергия). Наклонный участок кривой аппроксимируют прямой, пересекающей ось абсцисс. Абсцисса точки пересечения отвечает ширине запрещенной зоны синтезированного полупроводника. Размер частиц d определяется по формуле:

$$E_g = E + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d^2},$$

где m^* - масса экситона (для PbS $m^* = 0,07 m_e$, для CdS $m^* = 0,16 m_e$), E_g – ширина запрещенной зоны для объемного кристалла (для PbS $E_g = 0,41$ эВ, для CdS $E_g = 2,5$ эВ), h - постоянная Планка (m_e – масса электрона, равная $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг).

3.5. Исследование полученных образцов нанокристаллических PbS и CdS методом электронной микроскопии и электронной дифракции

Изучение микроструктуры и фазового состава образцов проводят на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000FXII (JEOL) по согласованию с руководителем задачи и группой электронной микроскопии лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ. Используемое напряжение на ускоряющем электроде – 200 кВ; увеличения – от $\times 100000$ до $\times 400000$. Для приготовления образцов коллоидные растворы наночастиц накапываются на специальную углеродную сетку и тщательно высушиваются.

3.6. Оформление отчета по проделанной работе

Отчет должен быть представлен руководителю в письменном виде и должен содержать следующие разделы:

- Введение (цель работы и ее обоснование);

- Литературный обзор (краткая теоретическая часть об особенностях наночастиц и способах их получения; классификация методов синтеза наночастиц, описание их преимуществ и недостатков);
- Экспериментальная часть (подробное описание эксперимента и методов исследования);
- Результаты и их обсуждение (результаты должны быть представлены в виде спектров поглощения в нормированных координатах, а также в виде таблиц с найденными значениями E_g и размеров полученных наночастиц). В обсуждении необходимо сравнить применявшиеся методы синтеза наночастиц, указать на их особенности, достоинства и недостатки;
- Выводы (в нескольких пунктах должны быть кратко сформулированы итоги проведенной работы);
- Используемая литература.

4. Контрольные вопросы

Вопросы для предварительной беседы перед началом экспериментальной работы

1. Что понимается в современной научной литературе под понятиями «нанообласть», «наночастицы», «нанохимия»?
2. В чем отличие полупроводников от металлов, полуметаллов, диэлектриков?
3. Какой порядок имеет ширина запрещенной зоны у сульфидов свинца и кадмия?
4. Что происходит с шириной запрещенной зоны полупроводника при уменьшении размера частиц? Почему?
5. Что такое экситон?
6. Могут ли наноструктуры содержать дефекты (кроме поверхности)? Какие?
7. Почему столь большой интерес представляет получение и изучение core-shell частиц?
8. Каким основным критериям должны удовлетворять методы синтеза наночастиц?
9. Назовите основные типы методов получения наночастиц.

Вопросы для подготовки к устному отчету по проделанной работе

1. На чем Вы основывались при выборе методов синтеза наночастиц PbS (CdS)? Какие достоинства и недостатки имеют выбранные Вами методы?
2. Какую роль при синтезе наночастиц играет ПВС? К реакциям какого типа относится реакция, происходящая при этом синтезе?
3. От чего зависит размер получаемых наночастиц при синтезе с использованием ПВС?
4. Что такое ТОРО? В чем преимущества и недостатки методов синтеза наночастиц с использованием ТОРО?
5. Какую информацию можно извлечь из спектров оптического поглощения полупроводников?
6. Напишите формулу, связывающую ширину запрещенной зоны PbS с размером его частиц.
7. Предложите методы изучения структуры и получения информации о фазовом составе наночастиц.

5. Рекомендуемая литература

1. Лукашин А.В. Синтез и свойства наноструктур на основе слоистых двойных гидроксидов. Дисс. канд. хим. наук, Москва, 2001
2. T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* 2001, 13, 3843-3858.
3. T. Trindade, P. O'Brien, X. Zhang, M. Motevalli, *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 1011.
4. Ал.Л.Эфрос, А.Л.Эфрос. *Физика и техника полупроводников*, 16, 1209 (1982).
5. A.N.Goldstein, C.M.Echer, A.P.Alivisatos. *Science*, 256, 1425 (1992).
6. X.Peng, J.Wickham, A.P.Alivisatos. *JACS*, 120, 5343-5344 (1998).
7. Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи химии*, 67 (2), 125-139, (1998).
8. T.Rajh, O.I.Micic, A.J.Nozik. *J. Phys. Chem.*, 97, 11999 (1993).
9. D.Duonghong, J.Ramsden, M.GraÈ tzel. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2877 (1982).
10. P.V.Kamat. *J. Photochem.*, 28, 513 (1985).
11. M.A. Fox. *Top. Curr. Chem.*, 142, 72 (1987).
12. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air.* (Eds D.F. Ollis, E.H. Al). Elsevier, Amsterdam, 1993.
13. T. Trindade, P. O'Brien, X. Zhang, M. Motevalli. *J. Mater. Chem.*, 7(6), 1997, 1011–1016
14. B.Dubertret et al. *Science*, 298, 1759–1762 (2002).
15. X.L.Su, Y.Li. *Anal. Chem.* Aug., 76 (16),4806-4810 (2004).
16. M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon. *J.Appl.Phys*, 81 (10), 6975-6977 (1997).
17. R. Dingle, W. Wiegmann, and C.H. Henry, *Phys. Rev. Lett.* 33, 827 (1974).
18. C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706 (1993).
19. *Основы физики полупроводников.* (Ю.Питер, М.Кордона). М.: Физматлит, 2002.
20. C.J. Sandorf, D.M. Hwang, W.M. Chung. *Phys. Rev. B, Cond. Matter*, 33, 5953 (1986).
21. O. Raola, G.F. Strouse. *Nano Letters*, 2 (12), 1443-1447 (2002).
22. J.T.G. Overbeek, *Adv. Coll. Interf. Sc.* 16, 17 (1982).
23. C.B. Murray, S. Sun, W. Gaschler et al. *IBM J. Res. Dev.*, 45, 47 (2001)
24. И.П. Суздалев. *Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.* Издательство: КомКнига (2006).
25. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. *Квазичастицы в физике конденсированного состояния*, (2005).

6. Приложение

6.1. Синтез нанокристаллического PbS в растворах ПВС с различным размером глобул

Для изучения влияния размера глобулы, определяемой молекулярной массой ПВС, на размер образующихся частиц PbS были приготовлены водные растворы ПВС массовых концентраций 0.5%, 1% и 2% следующих молекулярных масс:

Образец «ПВС № 1» - $M_w = 31000 - 50000$ (Aldrich);

Образец «ПВС № 2» - $M_w = 89000 - 98000$ (Aldrich);

Образец «ПВС № 3» - $M_w = 124000 - 186000$ (Aldrich);

Образец «ПВС № 4» - M_w - большой разброс (технической чистоты).

Затем в приготовленные растворы ПВС всыпали навески $Pb(NO_3)_2$ (хч, Лабтех). Концентрация $Pb(NO_3)_2$ во всех растворах составила 10^{-3} М.

Всего было синтезировано 12 образцов, которые получили следующие обозначения:

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. № 1_0.5%_10 ⁻³ М; | 2. № 2_0.5%_10 ⁻³ М; |
| 3. № 3_0.5%_10 ⁻³ М; | 4. № 4_0.5%_10 ⁻³ М; |
| 5. № 1_1%_10 ⁻³ М; | 6. № 2_1%_10 ⁻³ М; |
| 7. № 3_1%_10 ⁻³ М; | 8. № 4_1%_10 ⁻³ М; |
| 9. № 1_2%_10 ⁻³ М; | 10. № 2_2%_10 ⁻³ М; |
| 11. № 3_2%_10 ⁻³ М; | 12. № 4_2%_10 ⁻³ М. |

На следующем этапе к полученным растворам приливали свежеполученную серную воду. Растворы окрашивались в красновато-коричневый цвет, причем интенсивность окраски зависела от концентрации ПВС в растворе – чем больше концентрация спирта, тем сильнее окраска. С приготовленных образцов были сняты спектры поглощения.

Оптические измерения

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 в диапазоне длин волн 1100 – 190 нм. В качестве образца сравнения использовали дистиллированную воду.

Ширину запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц определяли из спектров поглощения аппроксимацией кривых спектров в нормированных координатах. Размер частиц PbS d определяли по формуле:

$$E_g = E + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d^2}, \quad (*)$$

где m^* - масса экситона (для PbS $m^* = 0,07 m_e$ [10]), E_g – ширина запрещенной зоны для объемного кристалла (для PbS $E_g = 0,41$ эВ [10]), h – постоянная Планка (m_e – масса электрона, равная $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг).

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены спектры поглощения приготовленных образцов. При сравнении спектров растворов с одинаковой концентрацией ПВС различной молекулярной массы видно, что при изменении молекулярной массы ПВС практически не наблюдается смещения края полосы поглощения, что объясняется незначительным изменением ширины запрещенной зоны и размеров частиц. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при получении наночастиц PbS в растворе поливинилового спирта размеры частиц практически не зависят от молекулярной массы ПВС.

На рис. 2 представлены полученные спектры, построенные в приведенных координатах $\alpha^2 E^2$ (Е). По формуле (*) были рассчитаны размеры частиц PbS (табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные размеры и ширина запрещенной зоны частиц PbS.

Образец	Молекулярная масса ПВС	Концентрация ПВС, масс. %	Размер частиц, нм	E_g , eV
№ 1_0.5%_10 ⁻³	31000 – 50000	0.5	2.3	2.64
№ 2_0.5%_10 ⁻³	89000 – 98000	0.5	2.3	2.70
№ 3_0.5%_10 ⁻³	124000 – 186000	0.5	2.3	2.66
№ 4_0.5%_10 ⁻³	разброс	0.5	2.3	2.67
№ 1_1%_10 ⁻³	31000 – 50000	1	2.3	2.72
№ 2_1%_10 ⁻³	89000 – 98000	1	2.3	2.70
№ 3_1%_10 ⁻³	124000 – 186000	1	2.3	2.71
№ 4_1%_10 ⁻³	разброс	1	2.3	2.70
№ 1_2%_10 ⁻³	31000 – 50000	2	2.2	2.77
№ 2_2%_10 ⁻³	89000 – 98000	2	2.3	2.71
№ 3_2%_10 ⁻³	124000 – 186000	2	2.3	2.71
№ 4_2%_10 ⁻³	разброс	2	2.3	2.70

Из приведенных данных видно, что размеры частиц PbS практически одинаковы для всех образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что при получении наночастиц сульфида свинца в растворе ПВС размеры частиц практически не зависят от молекулярной массы ПВС и от его концентрации в растворе (для исследуемого диапазона концентраций – 0.5% масс.- 2% масс.).

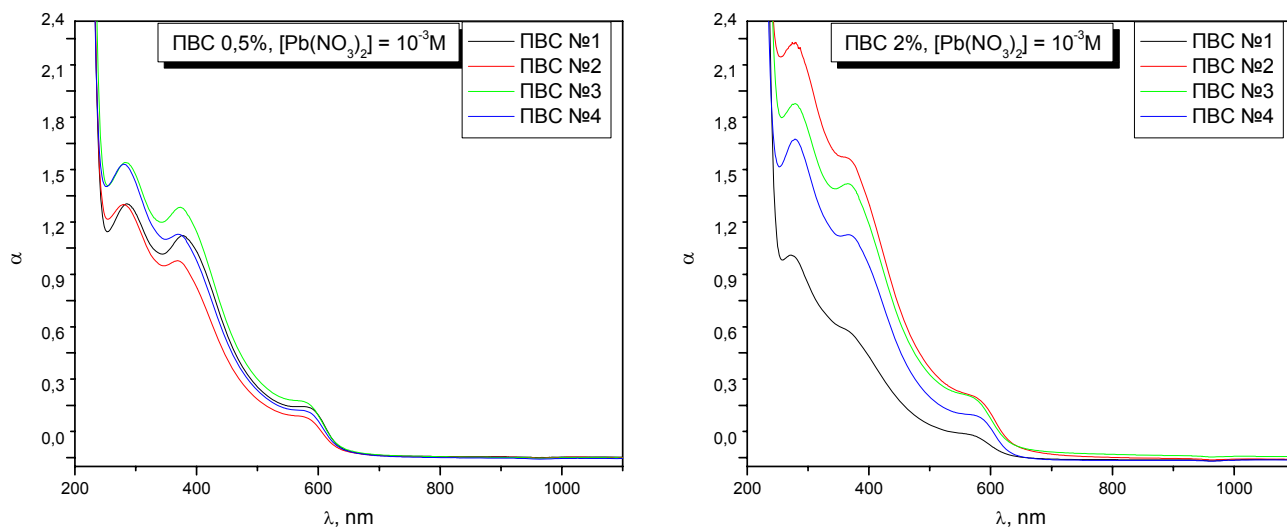


Рис. 1. Спектры поглощения наночастиц PbS в растворах ПВС с различной молекулярной массой.

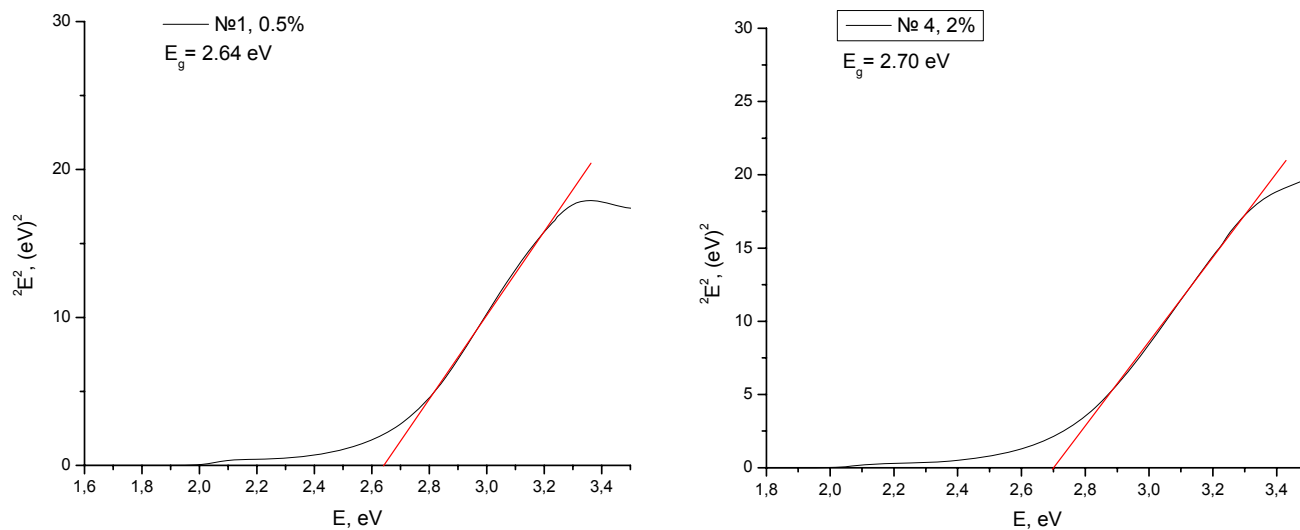


Рис. 2. Спектры поглощения наночастиц PbS в растворах ПВС в нормированных координатах.

6.2. Синтез нанокристаллического PbS в растворах поливинилового спирта с варьированием концентрации Pb^{2+}

Для исследования влияния концентрации ионов свинца на величину получаемых наночастиц были приготовлены растворы нитрата свинца различных концентраций: 0,1М, 0,01М, 0,001М и 0,0001М в 1%-ом растворе ПВС. К полученным растворам добавляли растворы H_2S в воде. С полученных образцов были сняты спектры поглощения.

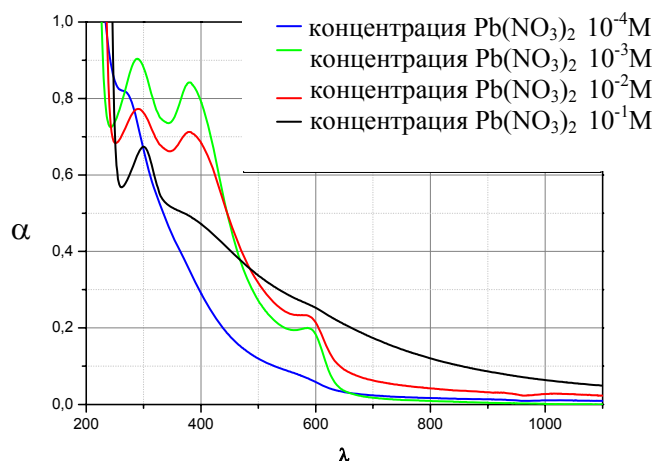


Рис. 3. Спектры поглощения наночастиц PbS в растворах ПВС с разными концентрациями Pb^{2+} .

Из приведенных спектров видно, что при изменении концентрации $Pb(NO_3)_2$ в растворе поливинилового спирта наблюдается смещение края полосы поглощения, что объясняется изменением ширины запрещенной зоны полупроводниковых частиц с изменением их размера. Также следует отметить, что наибольшая интенсивность пиков поглощения наблюдается при концентрации $Pb(NO_3)_2$ 10^{-3} М.

Представленные спектры были построены в нормированных координатах $\alpha^2 E^2$ (Е) и по формуле (*) были рассчитаны значения размеров полученных наночастиц (табл. 2).

Таблица 2. Рассчитанные размеры и ширина запрещенной зоны наночастиц PbS.

Концентрация $Pb(NO_3)_2$ в растворе ПВС	Размер образующихся частиц, нм	Ширина запрещенной зоны, eV
10^{-1} М	2.7	2.15
10^{-2} М	2.6	2.10
10^{-3} М	2.4	2.55
10^{-4} М	2.0	3.50