

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 535.231.22

ВПЛИВ ДОМІШОК МАТРИЧНОГО РОЗЧИНУ НА РОЗМІР НАНОКРИСТАЛІВ СУЛЬФІДУ КАДМІЮ, СИНТЕЗОВАНИХ ПО МЕТОДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ

В. А. Сминтина, В. М. Скобеєва, Т. Ф. Завезіон

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Тел. (048) 723-03-29, e-mail: tetiana.zavezion@gmail.com

Анотація

ВПЛИВ ДОМІШОК МАТРИЧНОГО РОЗЧИНУ НА РОЗМІР НАНОКРИСТАЛІВ СУЛЬФІДУ КАДМІЮ, СИНТЕЗОВАНИХ ПО МЕТОДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ

В. А. Сминтина, В. М. Скобеєва, Т. Ф. Завезіон

Проведено дослідження оптичного поглинання і фотолюмінесценції нанокристалів сульфід кадмію, вирощених методом золь-гель технології в харчовій та фотографічній желатинах. Показано, що при рівних умовах синтезу в харчовій желатині формуються нанокристали більшого розміру, ніж в фотографічній желатині. Зроблено висновок про те, що фактором, який визначає розмір нанокристалів сульфід кадмію, є в'язкість желатини, що безпосередньо пов'язано з присутністю в ній домішок.

Ключові слова: нанокристали сульфід кадмію, метод золь-гель технології, поглинання, фотолюмінесценція, харчова желатина, фотографічна желатина

Abstract

IMPURITY INFLUENCE OF THE MATRIX SOLUTION ON THE SIZE OF CADMIUM SULFIDE NANOCRYSTALS, SYNTHESIZED BY SOL-GEL TECHNOLOGY

V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva, T. F. Zavezion

In this work are explored studies of the optical absorption and photoluminescence of nanocrystals sulfide cadmium, synthesised by method sol-gel technologies in food and photographic gelatine. It is shown that under equal condition of the syntheses in food gelatine are formed nanocrystals greater size, than in photographic gelatine. It is made conclusion that, factor, defining size nanocrystals sulfide cadmium, is viscosity gelatines, which is directly connected with presence of the impurities.

Keywords: nanocrystals sulfide cadmium, sol-gel technology, absorption, photoluminescence, food gelatine, photographic gelatine

Аннотация**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ МАТРИЧНОГО РАСТВОРА НА РАЗМЕР НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПО МЕТОДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ***В. А. Смытына, В. М. Скобеева, Т. Ф. Завезион*

В работе проведены исследования оптического поглощения и фотолюминесценции нанокристаллов сульфида кадмия, выращенных методом золь-гель технологии в пищевой и фотографической желатинах. Показано, что при равных условиях синтеза в пищевой желатине формируются нанокристаллы большего размера, чем в фотографической желатине. Сделан вывод о том, что фактором, определяющим размер нанокристаллов сульфида кадмия, является вязкость желатины, которая непосредственно связана с наличием в ней примесей.

Ключевые слова: нанокристаллы сульфида кадмия, метод золь-гель технологии, поглощение, фотолюминесценция, пищевая желатина, фотографическая желатина

1. Вступ

Одним з важливих факторів, які визначають властивості наночастинок, отриманих методом золь-гель технології, є вибір речовини, яка виконує функції стабілізатора. В роботі [1] досліджено оптичні властивості нанокристалів (НК) сульфиду кадмію, отриманих цим методом при використанні в якості стабілізатора наступних органічних речовин: фотографічна желатина, ПВС (полівініловий спирт), ТЕОС (тетраетоксисилан). Показано, що найменший розмір частинок при однакових умовах синтезу був отриманий при синтезі в желатиновому розчині. Проте залишається не вирішеним питання про визначний фактор, завдяки якому здійснюється стабілізація розміра частинок в желатині.

В даній роботі проведено дослідження оптичного поглинання і фотолюмінесценції нанокристалів CdS, вирощених в водних розчинах харчової (I тип) та фотографічної (II тип) желатин.

2. Зразки і методика експерименту

НК CdS були отримані в водних розчинах (5%) двох типів желатини при однакових умовах синтезу (температурі, концентраціях реагентів і желатинового розчину, тривалості процесу, швидкості додавання реагентів в матричний розчин). Через певні інтервали часу (1, 4, 8 і 12 хв) із реакційного посуду відбирали проби з розчином об'ємом 3 мл, який поливали на скляні підкладки і висушували отримані зразки при кімнатній температурі.

Спектри оптичного поглинання вимірювались на спектрофотометрі СФ-26 в області 320–600 нм з кроком вимірювання 2–5 нм. Похибка вимірювання оптичного пропускання в робочій області не перевищувала 1%. Люмінесценція збуджувалася He-Cd лазером безперервної дії з довжиною хвилі збуджуючого світла 441,6 нм, потужністю 25 мВт.

3. Результати експерименту та їх обговорення*3.1. Оптичне поглинання нанокристалів CdS*

Відомо [2], що різні види желатини мають той самий амінокислотний склад, як і колаген, з якого вони отримані, і є лише речовинами, більш хімічно чистими. В залежності від концентрації домішок всі види желатини розташовуються в порядку зменшення концентрації у слідуєчій послідовності: технічна, харчова, фотографічна. Остання відноситься до вищих сортів спеціально обробленої желатини.

Спектри поглинання нанокристалів CdS типу I, II представлені на рис. 1а і 1б, відповідно.

Видно, що край полоси поглинання, як для зразків типу I, так і типу II, зміщується в область більших енергій відносно ширини забороненої зони об'ємного сульфиду кадмію. До того ж величина цього зсуву для НК типу II більше, ніж для НК типу I. Характерно, що на довгохвильовому краю спектра поглинання не проявляються особливості в вигляді піків, які відповідають оптичним переходам з різними квантовими числами (l і n) [3]. Цей факт свідчить про наявність дисперсії розмірів наночастинок CdS.

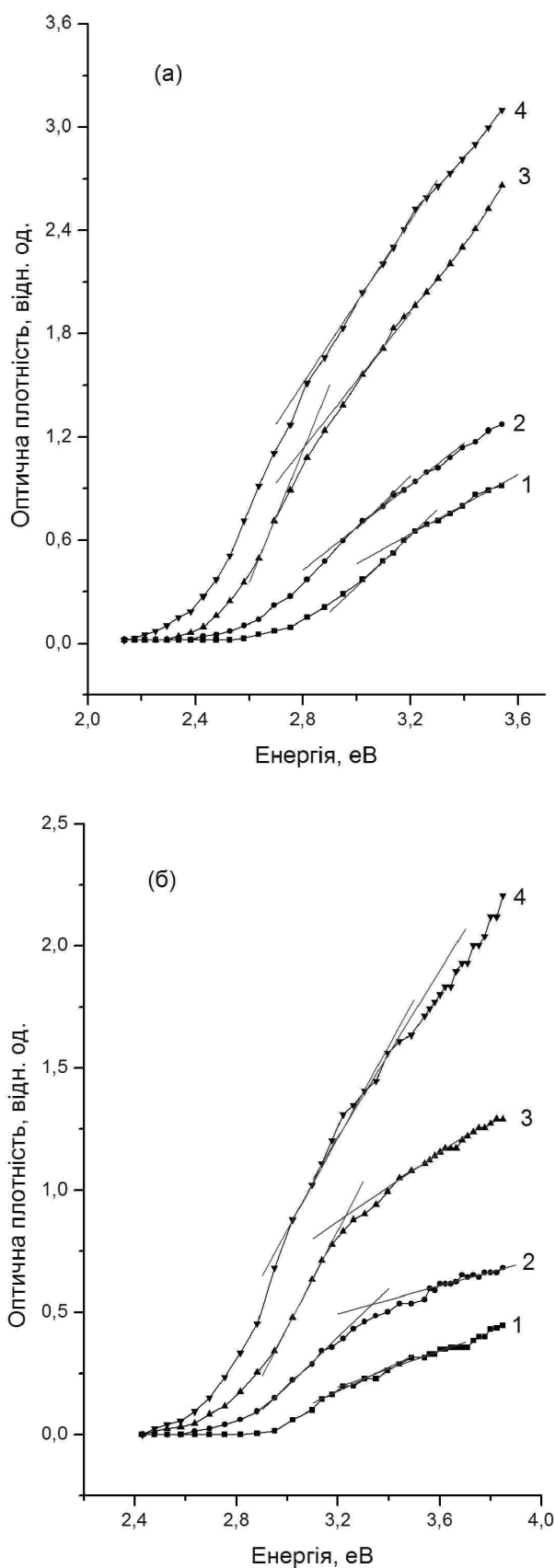


Рис. 1 Спектри поглинання зразків типу I (а) і зразків типу II (б) в залежності від часу синтезу, хв.: 1 (1), 4 (2), 8 (3), 12 (4)

В цьому випадку ширина “ефективної” ширини забороненої зони (перший оптичний перехід, який відповідає переходу з квантовими числами $l=0$, $n=1$), визначалась по значенню енергії, яка відповідає точці перегину на кривих поглинання (див. рис. 1а, 1б). Оцінена таким методом ширина забороненої зони нанокристалів CdS типу I для інтервалів синтезу (1, 4, 8 і 12 хв) дорівнювала, відповідно: 3,24 еВ, 3,05 еВ, 2,83 еВ, 2,78 еВ. Для зразків типу II, для тих же інтервалів синтезу, ширина забороненої зони дорівнювала, відповідно: 3,37 еВ, 3,37 еВ, 3,25 еВ, 3,15 еВ, тобто, зі збільшенням концентрації реагентів ширина забороненої зони в нанокристалах обох типів зменшується. До того ж ширина забороненої зони НК, які були синтезовані у фотографічній желатині (тип II) має найбільшу величину для всіх інтервалів синтезу.

Використовуючи вираз для залежності ефективною ширини забороненої зони від середнього радіусу нанокристалів [3, 4], отримано значення середніх радіусів нанокристалів CdS, які суттєво залежать від типу желатини. Так, для інтервалів синтезу (1, 4, 8, 12 хв) в харчовій желатині розмір нанокристалів, відповідно, дорівнював: 1.40, 1.65, 2.10, 2.30 нм. В той же час в фотографічній желатині розмір синтезованих нанокристалів для цих же інтервалів дорівнював: 1.30, 1.30, 1.40, 1.50 нм.

Таким чином при синтезі в харчовій желатині формуються нанокристали більшого розміру, ніж в фотографічній желатині.

Характерно, що нанокристали, які отримані в фотографічній желатині, мають менший розподіл по розмірам, ніж нанокристали, отримані в харчовій желатині. Дійсно, спектральний розподіл поглинання зразків I типу має більш монотоний характер, ніж для зразків II типу (рис. 1а, 1б).

3.2. Люмінесценція нанокристалів CdS

Спектри люмінесценції зразків типу I, II представлені на рис. 2а і 2б, відповідно.

Видно, що положення максимумів люмінесценції для інтервалів синтезу (1, 4, 8 і 12 хв) для зразків типу I, відповідно, дорівнюють: 2,00 еВ, 1,91 еВ, 1,85 еВ, 1,82 еВ. Для зразків типу II отримані значення: 2,10 еВ, 2,07 еВ, 2,03 еВ, 1,94 еВ. Таким чином, зі збільшенням концентрації реагентів положення максимуму люмінесценції в обох серіях зміщується в бік менших

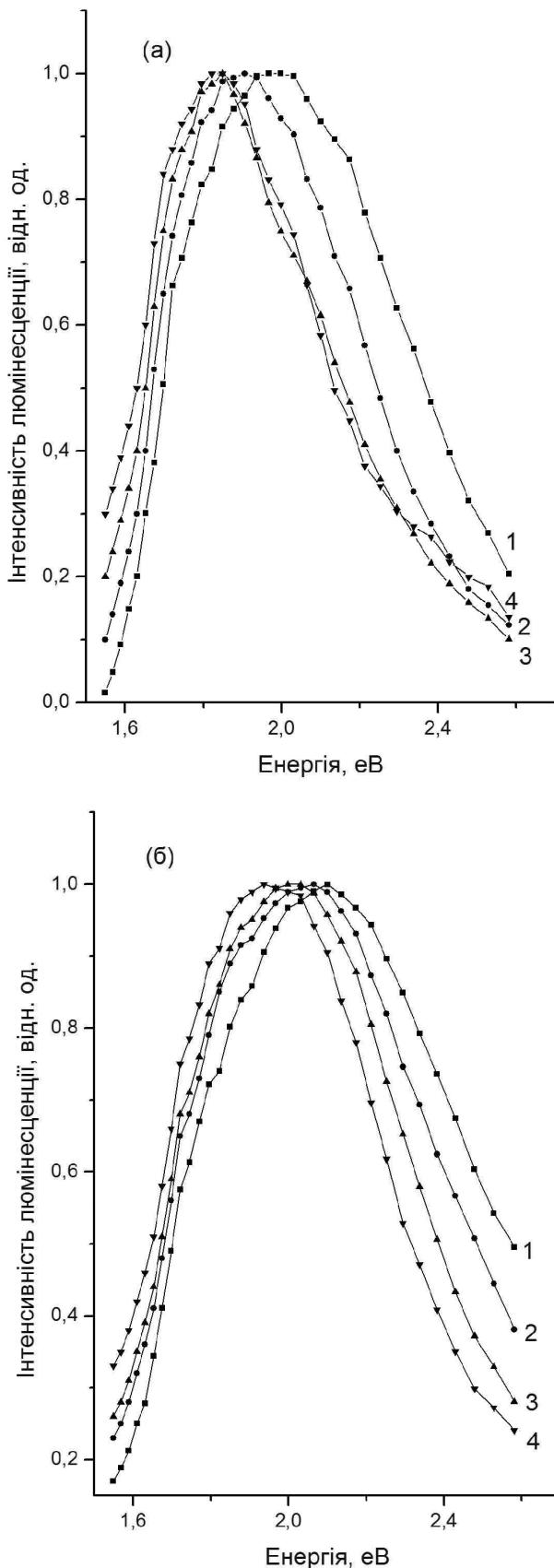


Рис. 2 Спектри люмінесценції зразків типу I (а) і зразків типу II (б) в залежності від часу синтезу, хв.: 1 (1), 4 (2), 8 (3), 12 (4)

енергій. При цьому положення максимумів зразків типу II мають більші значення енергії, ніж положення максимумів зразків типу I. Це підтверджує результати попередніх оптичних досліджень, а саме, нанокристали CdS, синтезовані в харчовій желатині, мають більші розміри, ніж нанокристали CdS, синтезовані в фотографічній желатині.

Напівширини спектрів люмінесценції для інтервалів синтезу (1, 4, 8 і 12 хв) для зразків типу I, відповідно, дорівнюють: 0,66 еВ, 0,58 еВ, 0,50 еВ, 0,50 еВ. А для зразків типу II для тих же інтервалів синтезу напівширини спектрів люмінесценції, відповідно, дорівнюють: 0,83 еВ, 0,74 еВ, 0,63 еВ, 0,63 еВ. Видно, що зі зменшенням розміру отриманих нанокристалів напівширина їх спектрів люмінесценції збільшується. З цього можна зробити висновок, що зі зменшенням розміру частинок збільшується розкид по розмірам частинок, тобто, в процесі росту дисперсія НК зменшується. У нанокристалах, синтез яких тривав 8 і 12 хв для обох типів напівширина спектра люмінесценції однакова. Це свідчить про те, що при досягненні певного розміру розкид частинок по розмірам стабілізується і залишається постійним.

Нами було припущено, що однією із властивостей желатини, яка виконує визначну роль у стабілізації розміру НК, є величина її в'язкості. З цією метою були виміряні значення в'язкості желатини при різних її концентраціях. Виявилось, що в'язкість фотографічної желатини на 20% більше, ніж харчової, а саме: в'язкість харчової — $3,2 \cdot 10^{-2}$ Пуаз, а фотографічної — $4 \cdot 10^{-2}$ Пуаз при температурі синтезу. Відмінність в величинах в'язкості желатини може бути обумовлена її домішковим складом. Як уже визначалося вище, фотографічна желатина містить менше домішок. Домішки, які проникають в молекулу желатини, ослаблюють міцність окремих зв'язків в ланцюзі молекули, в результаті чого молекула желатини розпадається на окремі ланцюжки і її в'язкість зменшується [2].

4. Висновки

На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що при синтезі НК CdS методом золь-гель технології в розчині желатини, яка використовується в якості стабілізу-

ючого агенту, фактором, що визначає розмір нанокристалів сульфідів кадмію, є в'язкість желатини.

Показано, що розмір отриманих нанокристалів при використанні харчової желатини змінювався в інтервалі від 1.40 до 2.30 нм, а при використанні фотографічної желатини — від 1.30 до 1.50 нм, при незмінних інших параметрах процесу.

Встановлено кореляцію положення максимумів і напівширин смуг люмінесценції з розмірами і дисперсією нанокристалів сульфідів кадмію.

Література:

1. Воронцова М.М., Скобеєва В.М., Сминтина В. А., Журнал фізичних досліджень — 2004. — Т.8, — С. 89-92.
2. Миз К., Джеймс Т., Теория фотографического процесса — Изд. "Химия", 1973. — С. 56-59.
3. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л., Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре //Физика и техника полупроводников — 1982. — Т.16, №7, — С. 1209-1214.
4. Кулиш М.Р., Кунец Б.П., Лисица М.П., Оптические методы определения параметров нанокристаллов в квазиразмерных полупроводниковых структурах //УФЖ — 1996. — Т.41, №11-12, — С. 1075-1081.