

УДК 539.2:535.42:535.37:535.34

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРУ И ХАРАКТЕРИСТИКИ
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ ZnS****А.Н. Кравцова¹, А.П. Будник¹, А.А. Цатурян², И.А. Панкин^{1,3},
А.Л. Бугаев^{1,3}, А.В. Солдатов¹**¹МИЦ "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: akravtsova@sfedu.ru²Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия³Туринский университет, Турин, Италия

Статья поступила 30 декабря 2016 г.

С доработки — 16 февраля 2017 г.

Предлагается синтез квантовых точек (КТ) сульфида цинка ZnS методом микроволнового нагрева в водно-этанольной среде. Проанализировано влияние температуры синтеза (80, 100, 120 и 150 °С) на характеристики КТ. На основе анализа профилей рентгеновской дифракции сделано заключение о формировании в синтезированных КТ гексагональной фазы типа вюрцита ZnS со средним размером нанокристаллитов порядка 2,6—3,7 нм. Обнаружено увеличение размера нанокристаллитов с ростом температуры нагрева в процессе синтеза КТ. Анализ спектров рентгеновского поглощения (XANES) за К-краем цинка свидетельствует о большей кристалличности образцов КТ, полученных при более высоких температурах синтеза. Совместный анализ профилей рентгеновской дифракции, оптических спектров диффузионного отражения и спектров рентгеновского поглощения указывает на следующую возможную структуру КТ: чистая гексагональная фаза ZnS типа вюрцита в объеме наночастиц и аморфная фаза ZnO в поверхностном слое наночастиц.

DOI: 10.26902/JSC20170717

Ключевые слова: квантовые точки, сульфид цинка, тиомочевина, микроволновой синтез, флуоресценция, XANES спектроскопия.**ВВЕДЕНИЕ**

В последнее десятилетие коллоидные полупроводниковые нанокристаллы, называемые также квантовыми точками (КТ), привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам и значительным преимуществам перед традиционными флуоресцирующими красителями. Среди преимуществ КТ можно отметить сочетание широкой полосы фотовозбуждения с узкой фотоэмиссией, высокую устойчивость к фотодеградации и зависящую от размера частиц фотолюминесценцию [1—3]. Последнее дает возможность, изменяя природу используемого полупроводника и контролируя размер частиц, получать КТ с длиной волны флуоресценции от ультрафиолетового (УФ) до ближнего инфракрасного (ИК) диапазона. Уникальные свойства КТ делают их перспективными для широкого ряда применений, включая оптические и электронные устройства, солнечные батареи, терапию онкологических заболеваний, биосенсоры [4].

Перспективным материалом для создания коллоидных КТ является сульфид цинка. ZnS — широкозонный полупроводник группы II—VI, обладающий двумя аллотропными модификациями, отличающимися упаковкой кристаллической решетки. При нормальных условиях устойчивой является кубическая фаза типа сфалерита ZnS с прямой шириной запрещенной зоны 3,72 эВ [5], реже встречается гексагональная фаза ZnS типа вюрцита с шириной запрещенной зоны 3,77 эВ [6]. Высокая стабильность и малая токсичность сульфида цинка делают его привлекательным для биомедицинских применений, и значительные исследовательские усилия в настоящее время связаны с вопросами получения наноразмерных КТ на его основе с наперед заданными свойствами.

КТ могут быть получены различными методами, такими как облучение пучками электронов [7, 8], методом полиол-гидролиза [9], методами химического осаждения [10, 11], методами фотохимического синтеза [12, 13], методами гидротермального синтеза [14]. Наряду с упомянутыми выше синтетическими методиками, широкое распространение приобретают методы получения КТ с помощью микроволновых излучений в водных средах [15, 16]. К преимуществам микроволнового (МВ) синтеза можно отнести существенное увеличение скорости реакции благодаря тому, что разогревается реакционная смесь, а не стенки сосуда, увеличение селективности реакции и выхода продукта реакции, уменьшение количества растворителя. МВ синтез позволяет осуществлять быстрый нагрев реакционной смеси и достигать более высоких температур, чем температуры, обычно используемые в водной среде. Недавно МВ синтез был успешно применен для синтеза КТ на основе CdS [17], а также ZnS [18] с использованием различных поверхностно-активных веществ. При синтезе КТ на основе ZnS источником сульфид-анионов могут явиться продукты разложения тиомочевины [19]. В работе [20] показано, что присутствие в реакционной смеси гидроксид-ионов сдвигает равновесие реакции в сторону образования конечных продуктов.

В настоящей работе описан синтез КТ на основе ZnS МВ методом в водно-этанольной среде при различных температурах синтеза и приводятся результаты всестороннего физико-химического исследования полученных КТ методами порошковой рентгеновской дифракции, люминесцентного анализа, оптической спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой (УФ-Вид) области спектра, рентгеновской спектроскопии поглощения в ближней к краю области (XANES).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К раствору 0,0075 моль тиомочевины в 9 мл водно-этанольного (1:1) раствора добавили 9 мл водно-этанольного (1:1) раствора с 0,0025 молями $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. pH смеси составил 6,5. pH смеси довели до 10 концентрированным раствором NH_4OH . В результате образовался прозрачный раствор, который нагревали в микроволновой печи Mars 6 (CEM) в течение 20 мин при температурах 80, 100, 120 и 150 °C (установленные давление 20,4 бар и мощность 150 Вт). Получившиеся белые осадки центрифугировали в течение 10 мин на 20 000 оборотах, промывали два раза водно-этанольным раствором и сушили при 60 °C.

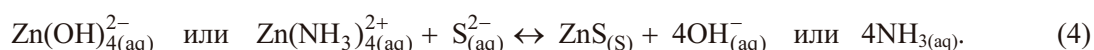
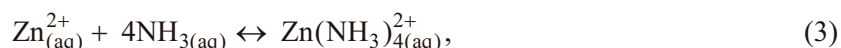
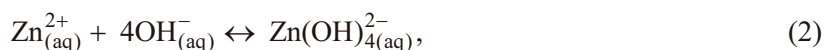
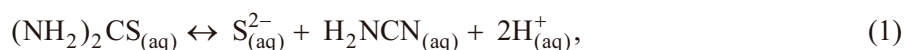
Далее по тексту статьи будем ссылаться на образцы КТ на основе ZnS, полученные при различных температурах, как на $ZnS_{T=80\text{ }^\circ\text{C}}$, $ZnS_{T=100\text{ }^\circ\text{C}}$, $ZnS_{T=120\text{ }^\circ\text{C}}$, $ZnS_{T=150\text{ }^\circ\text{C}}$.

Порошковые рентгенограммы были получены с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker), используя излучение $CuK\alpha_{1,2}$ ($\lambda_1 = 1,54051 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,54433 \text{ \AA}$) при напряжении и токе в рентгеновской трубке, равными 30 кВ и 10 мА соответственно. Измерения проводили с шагом $0,02^\circ$ в диапазоне углов 2θ от 20 до 80° . Полнопрофильный анализ дифрактограмм выполнен в программе Jana2006. УФ-Вид спектры измерены на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu) в режиме диффузного отражения с помощью интегрирующей сферы в сравнении с $BaSO_4$. Для определения величины ширины запрещенной зоны использовали графический метод по Таус графику [21]. Измеренные значения отражения (%R) были преобразованы в функцию Кубелка—Мунк $F(R)$ [22]. Спектры фотолуминесценции образцов в водном растворе получены на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse (Agilent Technologies). Спектры XANES за K-краем цинка ($E_{1s} = 9659 \text{ эВ}$) синтезированных образцов КТ и образцов

сравнения ZnS и ZnO были зарегистрированы с использованием спектрометра рентгеновского поглощения R-XAS Looper (Rigaku) [23]. Спектры XANES измерены в режиме "на прохождение". В ходе эксперимента использовали молибденовый катод, в качестве кристалла-монокроматора — кристалл Ge(311), имеющий специальную изогнутую форму, что позволяет осуществлять эффективную фокусировку излучения рентгеновской трубки по схеме Иогансона. При измерении спектров XANES стандартными параметрами работы рентгеновской трубки были напряжение 11 кВ и ток 70 мА. Для регистрации интенсивности падающего на образец излучения применяли газонаполненный пропорциональный счетчик (газ аргон под давлением 300 мбар). Регистрацию интенсивности излучения, прошедшего сквозь образец, осуществляли с использованием сцинтилляционного детектора SC-70. Итоговые спектры были получены путем усреднения по результатам нескольких измерений для каждого образца. Ранее спектрометр R-XAS Looper (Rigaku) успешно применяли для регистрации спектров XANES материалов в конденсированном состоянии [24—26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные реакции, протекающие при синтезе КТ ZnS, могут быть описаны уравнениями (1)—(4):



Выбор тиомочевины в качестве прекурсора получения сульфида цинка обусловлен возможностью контроля образования сульфид-аниона путем изменения pH среды для равномерной нуклеации КТ.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=100^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=120^\circ\text{C}}$ и $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$, а также положения и интенсивности теоретических пиков, полученных путем подгонки экспериментальных данных в программе Jana2006. Для всех образцов наблюдаются характерные для гексагонального сульфида цинка пики (100), (002) и (101) в районе угла $2\theta = 30^\circ$. В силу наноразмерной структуры образцов ширина дифракционных максимумов $\sim 2\text{—}3^\circ$ приводит к перекрытию пиков, в силу чего дифрактограммы для полученных образцов качественно близки к соответствующим дифрактограммам для кубического ZnS [27]. Однако полнопрофильный анализ указывает на лучшее согласие теоретической и экспериментальной дифрактограмм при использовании модели гексагонального сульфида цинка с пространственной группой $R\bar{6}_3mc$. Кроме того, более высокое значение полуширины для суммарного пика от рефлексов (100), (002) и (101) в районе 30° по сравнению с отдельными пиками на 49° и 58° для рефлексов (210) и (201) соответственно также указывает на наличие гексагональной структуры. В образцах КТ ZnS дифракционные максимумы значительно уширены по сравнению с макроскопическим ZnS [28], что свидетельствует о формировании нанокристаллитов малых

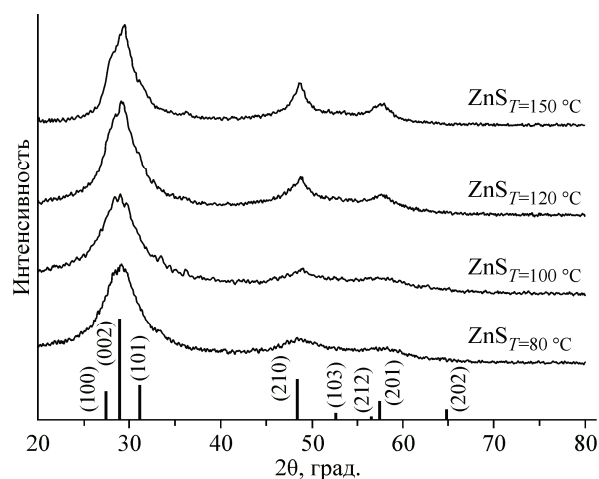


Рис. 1. Дифрактограммы образцов КТ $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=100^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=120^\circ\text{C}}$ и $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$, также показаны теоретические пики, положения и интенсивности которых получены в ходе полнопрофильного анализа в программе Jana2006

Результаты профильного анализа образцов КТ $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=100^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=120^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$
по данным порошковой рентгеновской дифракции

Параметр	$\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$	$\text{ZnS}_{T=100^\circ\text{C}}$	$\text{ZnS}_{T=120^\circ\text{C}}$	$\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$	
Пространственная группа	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	
Параметр элементарной ячейки a , Å	3,785	3,783	3,745	3,748	
Параметр элементарной ячейки c , Å	6,132	6,150	6,130	6,124	
Объем элементарной ячейки, Å ³	76,1	76,2	74,5	74,5	
Факторы сходимости	R_{wp} , %	12,2	9,97	9,12	8,92
		χ^2	1,14	1,09	1,06
Средний размер частиц, нм	2,6	2,7	3,5	3,7	

размеров. Размер нанокристаллитов был определен методом Дебая—Шеррера [29], при этом полуширина дифракционных пиков была взята на основе результатов полнопрофильного анализа. Размер порядка 2,6 нм реализуется в образце $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$, 2,7 нм — в образце $\text{ZnS}_{T=100^\circ\text{C}}$. Для образца $\text{ZnS}_{T=120^\circ\text{C}}$ средний размер нанокристаллитов составил 3,5 нм, для образца $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$ — 3,7 нм. Таким образом, можно отметить тенденцию увеличения размера нанокристаллитов с ростом температуры синтеза образцов КТ. Результаты профильного анализа исследуемых образцов обобщены в таблице. Для всех исследуемых образцов не обнаружено значимого количества примесных фаз, что, однако, не может исключать образование оксида цинка в поверхностном слое наночастиц.

На рис. 2 представлены оптические спектры диффузионного отражения (%R) для образцов $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=100^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=120^\circ\text{C}}$ и $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$ и образца сравнения — массивного ZnS гексагональной фазы типа вюрцита. Как видно на рис. 2, с уменьшением температуры синтеза наблюдается синий сдвиг края полосы фундаментального поглощения: для образца $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$ он находится на 364 нм, а для $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$ — 322 нм. Соответствующие значения ширины запре-

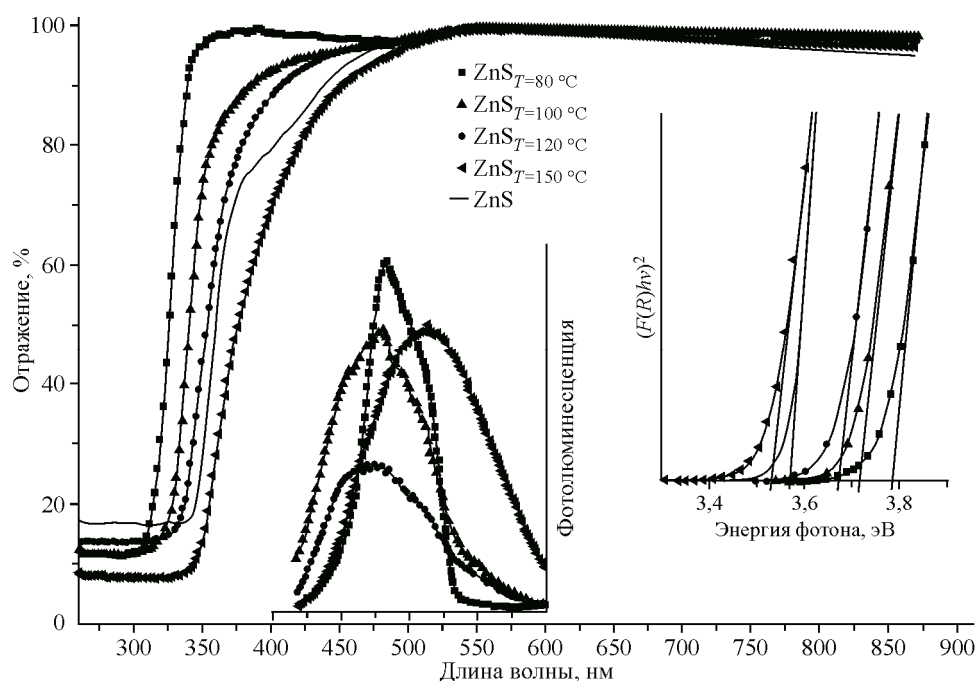


Рис. 2. Оптические спектры диффузионного отражения и люминесценции (в центральной врезке) образцов КТ ZnS в сравнении с массивным ZnS . Во врезке справа представлен Таус график для определения ширины запрещенной зоны образцов

щенной зоны находятся из графика Таус (см. врезку справа на рис. 2) пересечением касательной к линейному участку кривой с осью абсцисс. Они составляют 3,78 эВ для образца $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$ и 3,52 эВ для $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$.

Спектры фотолюминесценции при длине волны возбуждающего излучения 340 нм для образцов КТ ZnS представлены во вставке по центру рис. 2. Максимум полос люминесценции располагается в интервале 450—500 нм; наиболее узкая полоса у образца $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$, а наиболее широкая — у $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$. В профиле полос люминесценции большинства образцов наблюдается наличие двух компонент, разнесенных на 20—25 нм.

Как было определено выше методом порошковой рентгеновской дифракции, в образце реализуется гексагональная фаза ZnS типа вюрцита. Известно, что ширина запрещенной зоны объемного ZnS гексагональной фазы — 3,91 эВ, что на 0,13—0,4 эВ больше значений, полученных для исследуемых образцов КТ ZnS . Это может свидетельствовать о наличии примесей, у которых ширина запрещенной зоны должна быть *меньше*, чем для ZnS . Поскольку данные дифракции не исключают наличие оксида цинка ZnO на поверхности наночастиц, это может объяснять низкие значения определенных графически величин ширины запрещенной зоны.

Спектроскопия рентгеновского поглощения (ХАС) является эффективным современным методом исследования материалов без дальнего порядка в расположении атомов [30—33], чувствительным к небольшим изменениям структурных параметров КТ группы II—VI [34—36]. На рис. 3 приведены XANES спектры за K -краем цинка КТ $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=100^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=120^\circ\text{C}}$ и $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$ и образцов сравнения — гексагональных фаз типа вюрцита массивных ZnS , ZnO . Видно, что особенности спектров XANES образцов КТ "размыты" в сравнении с особенностями спектра массивного ZnS , что является следствием малого размера частиц и аморфизации их поверхностного слоя. Интенсивность особенностей, обозначенных как A и B , в спектральных профилях образцов, синтезированных при более высокой температуре — $\text{ZnS}_{T=120^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$ — лучше согласуется с интенсивностями данных максимумов массивного ZnS по сравнению с интенсивностями особенностей A и B образцов КТ, полученных при более низкой температуре — $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=100^\circ\text{C}}$. Это свидетельствует о большей кристалличности образцов КТ, синтезированных при более высокой температуре, что находится в согласии с заключением об увеличении размера частиц с ростом температуры синтеза, полученным на основе метода рентгеновской дифракции.

По результатам качественного сравнительного анализа спектров XANES можно заключить, что для всей серии образцов КТ наблюдается вклад в формирование спектра поглощения

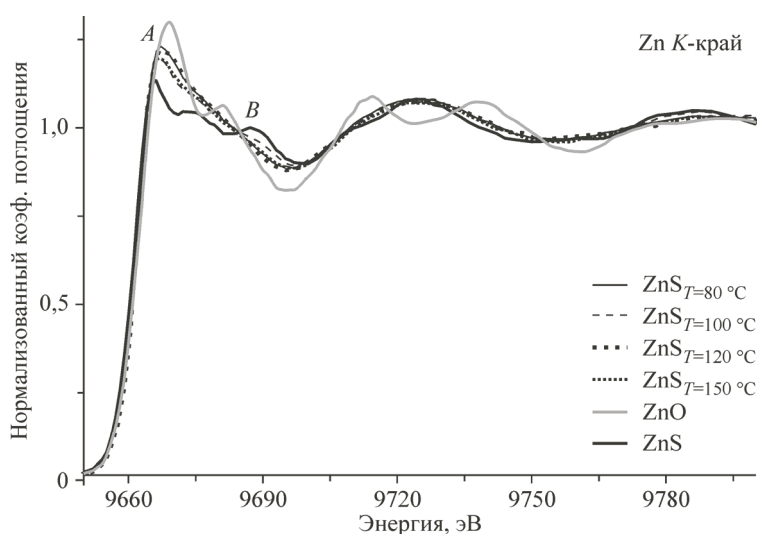


Рис. 3. Спектры XANES за K -краем цинка образцов синтезированных КТ $\text{ZnS}_{T=80^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=100^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=120^\circ\text{C}}$, $\text{ZnS}_{T=150^\circ\text{C}}$ и реперных массивных ZnS и ZnO (фазы вюрцита)

как от гексагональной фазы сульфида цинка ZnS, так и от фазы ZnO. Учитывая отсутствие на рентгеновских дифрактограммах рефлексов, соответствующих кристаллической фазе оксида цинка, можно предположить формирование оксидной фазы на поверхности частиц сульфида цинка, преимущественно содержащей аморфный оксид цинка. Также нельзя исключать формирование отдельных наночастиц ZnO размерами менее 1 нм, которые не дают вклад в дифрактограмму. В пользу наличия оксида цинка в поверхностном слое наночастиц свидетельствует анализ произведений растворимостей (ПР). ПР (ZnS, фаза вюрцита) равно $2,5 \cdot 10^{-22}$, ПР (Zn(OH)₂) — $1,2 \cdot 10^{-17}$ [37], что указывает на преимущественное образование ZnS на начальном этапе нуклеации и роста частиц. С исчерпанием свободных анионов серы в реакционной смеси возможно образование оксидной фазы цинка через механизм взаимодействия гидроксид-анионов раствора с ионами цинка, находящимися в двойном электрическом слое на поверхности КТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен синтез КТ сульфида цинка ZnS микроволновым методом в водно-этанольной среде с размером нанокристаллитов порядка 2,6—3,7 нм. Увеличение температуры нагрева в процессе синтеза КТ на основе ZnS приводит к увеличению среднего размера и кристалличности частиц. Взаимодополняющий анализ профилей рентгеновской дифракции, оптических спектров диффузионного отражения и спектров рентгеновского поглощения указывает на наличие чистых гексагональных фаз ZnS типа вюрцита в объеме наночастиц и аморфной фазы оксида цинка в поверхностном слое наночастиц.

Работа выполнена при поддержке грантом Минобрнауки "Компьютерный нанодизайн, синтез и диагностика квантовых наноструктур", проектная часть госзадания N 16.148.2014/К.

Авторы выражают благодарность О.Е. Положенцеву, Т.А. Ластовиной за консультации, К.А. Ломаченко, С.О. Черкасовой, А.Л. Шагинян за помощь при проведении экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruchez M.P., Moronne M., Gin P. et al. // Science. – 1998. – **281**. – P. 2013.
2. Chan W.C.W., Nie S.M. // Science. – 1998. – **281**. – P. 2016.
3. Sun Q.J., Wang Y.A., Li L.S. et al. // Nat. Photonics. – 2007. – **1**. – P. 717.
4. Green M. Semiconductor Quantum Dots. – UK, Cambridge: RCS Publishing, 2013.
5. Tran T.K., Park W., Tong W. et al. // J. Appl. Phys. – 1997. – **81**. – P. 2803.
6. Chen H., Shi D., Qi J. et al. // Phys. Lett. A. – 2009. – **373**. – P. 371.
7. Zeng H., Li X., Zhao H. et al. // RSC Adv. – 2015. – **5**, N 33. – P. 25717.
8. Guleria A., Singh A.K., Rath M.C., Adhikari S. // Mater. Res. Express. – 2015. – **2**, N 4. – P. 045006.
9. Xin Y., Yang X., Zhang Z. et al. // Chem. Cat. Chem. – 2011. – **3**. – P. 1772.
10. Rajabi H.R., Farsi M. // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2016. – **48**. – P. 14.
11. Tayebi M., Tavakkoli Yarakhi M., Ahmadi M. et al. // J. Electron. Mater. – 2016. – **45**, N 11. – P. 5671.
12. Liu M., Zhao H., Chen S. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2012. – **392**. – P. 236.
13. Gonzalez C.M., Wu W.-C., Tracy J.B., Martin B. // Chem. Commun. – 2015. – **51**, N 15. – P. 3087.
14. Yu Y., Xu L., Chen J. et al. // Colloids Surf. B. – 2012. – **95**. – P. 247.
15. Zhang J., Chen Q., Zhang W. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2015. – **351**. – P. 655.
16. Zhu D., Li W., Wen H.-M. et al. // Anal. Methods. – 2014. – **6**, N 18. – P. 7489.
17. Кравцова А.Н., Панкин И.А., Солдатов М.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 7. – С. 1431.
18. Кравцова А.Н., Панкин И.А., Будник А.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 5. – С. 963.
19. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
20. Vinogradova T.V., Markov V.F., Maskaeva L.N. // Russ. J. Gen. Chem. – 2010. – **80**, N 11. – P. 2341.
21. Tauc J. // Mater. Res. Bull. – 1968. – **3**. – P. 37.
22. Kubelka P., Munk F. // Z. Technol. Phys. – 1931. – **12**. – P. 593.
23. Электронный ресурс. Режим доступа <http://nanospectr.sfedu.ru>.

24. Родина И.С., Кравцова А.Н., Солдатов А.В. и др. // Оптика и спектр. – 2013. – **115**, № 6. – С. 962.
25. Кравцова А.Н., Гуда А.А., Солдатов А.В. и др. // Оптика и спектр. – 2015. – **119**, № 6. – С. 975.
26. Kravtsova A.N., Guda A.A., Goettlicher J. et al. // J. Phys. Conf. Ser. – 2016. – **712**. – P. 012096.
27. La Porta F.A., Andres J., Li M.S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – **16**, N 37. – P. 20127.
28. Aminoff G. // Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem. – 1923. – **58**. – P. 203.
29. Patterson A.L. // Phys. Rev. – 1939. – **56**, N 10. – P. 978.
30. Bunker G. Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. – UK, Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
31. Брылева М.А., Кравцова А.Н., Щербачев И.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 297.
32. Feiters M.C., Metselaar G.A., Wentzel B.B. et al. // Ind. Eng. Res. – 2005. – **44**. – P. 8631.
33. Soldatov A.V., Smolentsev G., Kravtsova A. et al. // Radiat. Phys. Chem. – 2006. – **75**. – P. 1866.
34. Кравцова А.Н., Сучкова С.А., Файн М.Б., Солдатов А.В. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 3. – С. 508.
35. Кравцова А.Н., Ломаченко К.А., Сучкова С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2015. – **79**, № 11. – С. 1612.
36. Кравцова А.Н., Солдатов М.А., Сучкова С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 3. – С. 578.
37. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979.