ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 176-180

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 176-180

УДК 66.017:544.-3:544.77

ISSN 1729-4428

А.Й. Савчук, А.Г. Волощук, В.І. Федів

Особливості синтезу напівмагнітних напівпровідникових наночастинок CdMnS у присутності полімерів

Чернівецький національний університет ім.Ю.Федьковича,
Коцюбинського 2, 58012, м.Чернівці, тел.380 372 584755; e-mail: savchuk@chnu.cv.ua

Досліджували вплив синтетичних полімерів (полівініловий спирт (ПВС) та полівінілпірролідон (ПВП)) на синтез напівмагнітних напівпровідникових (НМН) наночастинок CdMnS у водному середовищі при реакціях співосадження розчинів солей $CdCl_2$, $MnCl_2$, Na_2S. Запропоновано модель адсорбційного шару полімера на поверхні наночастинки. Встановлено, що розмір наночастинок регулюється концентрацією суміші полімерів (ПВП+ПВС). Виявлено, що концентрація ПВС у діапазоні 1-10мас.% не впливає на розміри синтезованих наночастинок, але впливає на їх концентрацію. З'ясовано, що в присутності полімера ПВС зростання концентрації прекурсора в області 10^{-4}-10^{-2}М супроводжується зростанням концентрації наночастинок. Встановлено, що при концентрації суміші полімерів 0,25мас.% у розчині розподіл наночастинок за розмірами покращується з часом.

Ключові слова: напівмагнітні напівпровідникові наночастинки, полівініловий спирт, полівінілпірролідон, синтез, полімер.

Стаття поступила до редакції 22.09.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

Останнім часом значна увага приділяється визначенню оптимальних умов синтезу напівпровідникових наночастинок [1]. Як відомо, структура, розміри й оптичні властивості наночастинок залежать від природи прекурсорів, стабілізаторів і розчинників [2]. Важливу роль при цьому відіграють високомолекулярні речовини, за допомогою яких контролюють розмір і форму наночастинок, запобігають їх агрегації та поверхневому окисненню.

Для синтезу напівпровідникових наночастинок широко використовуються водорозчинні полімери (полівініловий спирт, поліетиленоксид, полівінілпірролідон, желатина та інші) [3-7]. Вибір цих полімерів зумовлений тим, що будучи оптимальними матричними матеріалами, вони проявляють високу інтегрованість із неорганічними речовинами, характеризуються можливістю зміни молекулярної маси в широкому інтервалі та мають низьку вартість. Водночас високомолекулярні сполуки можуть ефективно використовуватися як стабілізатори лише за умови, коли взаємодія полімер-розчинник є стерично та енергетично вигіднішою ніж взаємодія полімер-полімер, оскільки остання визначає конформацію макромолекул полімера, адсорбованих на поверхні наночастинок, що впливає на їх фізико-хімічні характеристики. З'ясовано [8], що стабілізуюча дія полімера залежить не тільки від ступеня його полімеризації, типу та числа функціональних груп у макромолекулі, але і від характеру розподілу цих груп вздовж макромолекулярного ланцюга.

У представленій роботі викладені результати досліджень впливу природи та концентрації полімерів і прекурсорів на характеристики напівмагнітних напівпровідникових наночастинок CdMnS.

I. Експеримент

Вихідними реагентами - прекурсорами були Натрію сульфід ($Na_2S{\cdot}9H_2O$), Кадмію хлорид ($CdCl_2{\cdot}2H_2O$) та Мангану хлорид ($MnCl_2{\cdot}2H_2O$), марки «ХЧ» та «ОСЧ». Молярну концентрацію реагентів змінювали в межах (10^{-4}-10^{-2})М [9]. Синтез проводили методом осадження у водних розчинах полімерів при кімнатній температурі. Використовували водорозчинні полімери: полівініловий спирт (ПВС) і полівінілпірролідон (ПВП). Водні розчини полімерів готували шляхом розчинення відповідних наважок у бідистильованій воді при 90°С. Концентрацію полімерів змінювали в межах (0,25 – 10) мас.%.

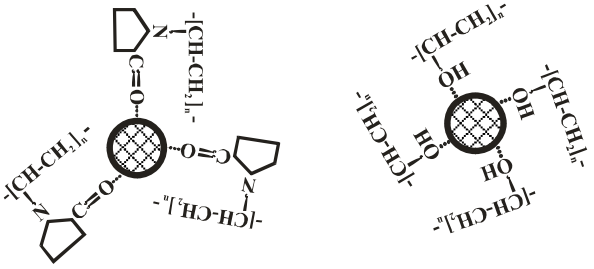
Оптичний моніторинг росту наночастинок проводили на установці, функціональними

елементами якої були монохроматор МДР-23 із змінними дифракційними гратками в діапазоні довжин хвиль 200-2200 нм та джерело ультрафіолетового випромінювання.

II. Результати та їх обговорення

З'ясовано, що стабільність колоїдних систем визначається [10-13]:

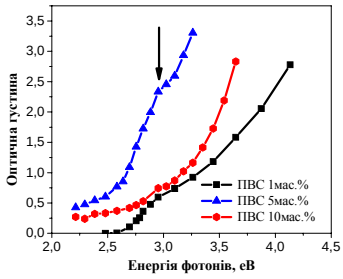
- товщиною подвійного електричного шару, який для концентрацій $\leq 1\cdot10^{-3}$ моль/л становить 5-10 нм (електростатична стабілізація);
- структурою адсорбційного шару частинки (стерична стабілізація);
- природою, концентрацією та конформацією макромолекул полімера у дисперсійному середовищі (збіднена стабілізація).



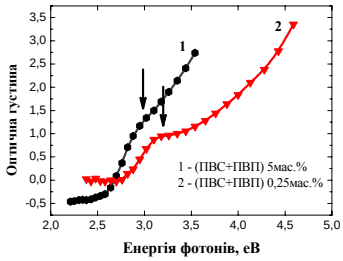
ПВП ПВС

а) б)

Рис. 1. Модель адсорбованих макромолекул полімерів на поверхні наночастинки CdMnS.



а)



б)

Рис. 2. Спектральна залежність оптичної густини колоїдного розчину наночастинок CdMnS в матриці ПВС (а) та (ПВС+ПВП) (б)

У контексті вище сказаного можна допустити, що стабільність колоїдних наночастинок CdMnS буде забезпечуватися комплексною дією зазначених вище факторів, серед яких домінуючою є електростатична взаємодія полярних функціональних груп полімерів з поверхнею наночастинки [14]. Внаслідок утворення зв'язків між координаційно-ненасиченими поверхневими іонами Cd^{2+} і Mn^{2+} наночастинки та атомами O та N пірролідинового кільця ПВП (рис.1а) і гідроксильною групою (-OH) ПВС (рис.1б), навколо ядра CdMnS формується адсорбційний шар, склад і структура якого буде визначати заряд, форму та розміри наночастинок. Координаційні зв'язки в системі іон металу-полімер утворюються в результаті перебігу реакції комплексоутворення, які в загальному вигляді можуть бути представлені рівнянням:

$$[Me^{2+}(H_2O)_n] + nL \rightarrow Me^{2+}L_n + nH_2O$$

де Me^{2+} – іон металу, L – функціональна група полімеру, що виступає як ліганд, n – координаційне число. Досліджуючи процеси комплексоутворення іонів Cd^{2+} з молекулами ПВС і ПВП, автори [15] встановили, що для комплексів Cd^{2+}-ПВС і Cd^{2+}-ПВП термодинамічні константи стійкості цих комплексів, відповідно, дорівнюють $2{,}3\cdot10^4$ та $9{,}1\cdot10^4$.

На відміну від іонів Cd^{2+}, комплексоутворення Cu^{2+} з макромолекулами ПВС і ПВП характеризується додатніми значеннями ентальпії, що вказує на енергетичну невигідність таких взаємодій. Приймаючи до уваги те, що за електронною структурою і атомно-іонними характеристиками іон Mn^{2+} стоїть ближче до іона Cu^{2+} ніж до Cd^{2+}[16], можна прогнозувати подібність комплексоутворюючих процесів у системах Mn^{2+}-полімер і Cu^{2+}-полімер. Отже є підстави стверджувати, що визначальну роль у формуванні адсорбційного шару, а відтак і в забезпеченні стеричної стабілізації наночастинок CdMnS будуть відігравати процеси за участі іонів Cd^{2+}.

Важливим наслідком стабілізуючої дії полімерів є утворення наночастинок певного розміру, середнє значення якого можна оцінити з допомогою спектральних досліджень. На рис.2 представлені результати, які відображають вплив концентрації полімерів на спектральні залежності оптичної густини колоїдних розчинів наночастинок CdMnS.

Відомо [8], що мінімальна кількість адсорбованих молекул, які інгібують подальший ріст наночастинки і визначають її розміри залежить від концентрації полімера в розчині та характеру взаємодії макромолекул в адсорбційному шарі. Із отриманих нами результатів слідує (рис.2а), що зміна концентрації ПВС у діапазоні (1-10)мас.% не впливає на положення екситонної структури спектральної залежності оптичної густини. Це свідчить про те, що за цих умов формуються наночастинки CdMnS максимально близькі за розмірами. Чинником, який запобігає флокуляції наночастинок можуть бути, на нашу думку, сили відштовхування між вільними та закомплексованими функціональними групами полівінілового спирту (рис. 1б). З іншого боку, стабільність колоїдної системи залежить також від концентрації наночастинок в одиниці об'єму, яку можна оцінити на підставі абсолютного значення

оптичної густини колоїдного розчину. З рис.2а слідує, що за концентрації полімера 5мас.% оптична густина колоїдного розчину CdMnS є найбільшою. Цей факт свідчить про те, що за даних умов стабілізуюча дія полімера проявляється максимально.

Методом ЯМР показано, що елементарна ланка ПВС у водному середовищі координує навколо себе дві молекули води і займає площу в 30Å^2. Виходячи з цього, а також, із експериментальних даних щодо адсорбції ПВС на колоїдних частинках AgI та Sb_2S_3 було встановлено [17], що кількість макромолекул ПВС у першому адсорбційному шарі складає лише 20-30% від гранично адсорбованої кількості полімера. Отже, основна кількість макромолекул полімера у вигляді довгих хвостів, петель та поїздів знаходиться поза межами першого шару, тобто поза межами безпосереднього контакту з поверхнею наночастинки [18]. Можна зробити висновок, що кількість макромолекул ПВС, безпосередньо зв'язаних з поверхнею наночастинки CdMnS, не змінюється при зростанні концентрації полімера в діапазоні (1-10) мас.%. Це підтверджується однаковим значенням середнього розміру наночастинок при різних концентраціях ПВС.

Із даних представлених на рис. 2а слідує, що при концентраціях ПВС відмінних від 5 мас.% починає проявлятися астабілізуючий ефект дії полімера. При цьому для концентрацій вище 5 мас.% цей ефект пов'язаний із зростанням кількості макромолекул полімера поза межами першого адсорбційного шару, що призводить до посилення взаємодії полімер-полімер та можливості адсорбційної взаємодії макромолекули з двома та більше наночастинками одночасно. При концентраціях полімера нижче 5 мас.% астабілізуючий ефект дії ПВС пов'язаний із послабленням стеричної стабілізації.

Відмінності у структурі та природі функціональних груп ПВС і ПВП можуть бути використані як чинник, що впливає на синтез наночастинок. Проведені дослідження показали, що в діапазоні концентрацій прекурсорів <1,6·10^{-2}М розмір наночастинок CdMnS залежить від сумарної концентрації суміші полімерів (ПВС:ПВП=1:1) в діапазоні (0,25-5) мас.%. Із рис.2б випливає, що при зміні концентрації суміші полімерів від 5 мас.% до 0.25 мас.% спостерігається зсув екситонної структури в область коротших довжин хвиль, що свідчить про зменшення розмірів наночастинок, які згідно [19,20] складають 12 нм та 5 нм відповідно.

У роботі [15] показано, що хімічна взаємодія іонів Cd^{2+} з молекулами ПВС та ПВП характеризується від'ємними значеннями ентальпій, відповідно – 0,23 і – 0,75 кДж/моль. Від'ємні значення ентальпій свідчать про утворення стійких комплексів Cd^{2+}-ПВС та Cd^{2+}-ПВП, причому комплексоутворююча здатність ПВП виражена сильніше. Цей факт дозволяє прогнозувати, що за рівних умов синтезу, використання у якості стабілізатора ПВП дасть змогу отримувати наночастинки CdMnS менших розмірів. Узагальнення отриманих нами результатів та їх співставлення з літературними даними дає підстави

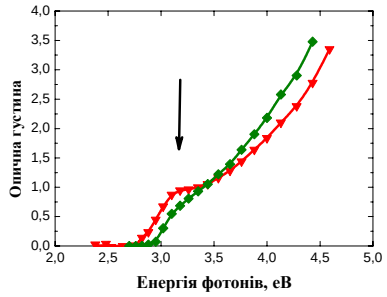


Рис. 3. Спектральна залежність оптичної густини колоїду з наночастинками CdMnS в матриці (ПВС+ПВП) з концентрацією 0,25мас.% (■ – початковий момент часу; ► - через 7 діб).

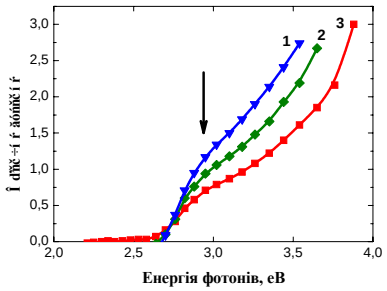


Рис. 4. Спектральна залежність оптичної густини колоїду з наночастинками CdMnS в матриці ПВС з концентрацією 5мас.% при концентраціях Na_2S відповідно: 1-5·10^{-4} моль/л; 2-10^{-3} моль/л; 3-5·10^{-3} моль/л.

висловити міркування щодо причин стабілізуючої дії полімерів у області низьких концентрацій (c<0.25 мас.%):

1. Макромолекула полімера контактує з поверхнею наночастинки декількома функціональними групами завдяки наявності мінімальної міжмолекулярної взаємодії в системі полімер-полімер. Розраховано [15], що в заповненому адсорбційному шарі на 10-12 ланок полімера припадає 1-3 хімічно зв'язаних іонів Cd^{2+} при координаційному числі для комплексів Cd^{2+}-ПВС та Cd^{2+}-ПВП рівному 2.

2. Первинний акт взаємодії функціональної групи активної ділянки ланцюга макромолекули полімера з катіоном вносить найбільший вклад у зменшення ентропії. За цих умов проявляється полегшена взаємодія катіонів з функціональними групами ділянки ланцюга, яка розміщена поряд з уже закомплексованими групами.

3. При достатньо низькій концентрації полімера (c<0,3мас.%) виконується умова [21]:

$$n_s^{-1/2} > R_g$$

де n_s – густина полімерних кінців на одиниці площі поверхні наночастинки; $n_s^{-1/2}$ - відстань між прищепленими кінцями полімера на поверхні; R_g – радіус обертання полімерного ланцюга.

Можна допустити, що сусідні ланцюги не

інтерферують (взаємодіють) один з одним і що їх конфігурація в розчині є подібною до полімера в розбавленому розчині. Для певної області відстаней між взаємодіючими поверхнями можна апроксимувати енергію відштовхування при взаємодії між двома поверхнями експоненціальною функцією:

$$\Phi(r) \approx 36 n_s k_B T exp(-\frac{d}{R_g}), \quad 2 < (d/R_g) < 8$$

де d – відстань між взаємодіючими поверхнями.

Проведені дослідження виявили суттєвий вплив часу «дозрівання» наночастинок на їх оптичні властивості. Результати представлені на рис.3 свідчать, що за концентрації полімера 0.25 мас.% зі збільшенням тривалості експерименту виникає більш чітка екситонна структура наночастинок. Останнє є доказом покращання розподілу наночастинок за розмірами. Цей ефект можна пояснити можливістю перескокової міграції іонів Cd^{2+} між функціональними групами вздовж ланцюга молекули полімера під дією теплового руху або різниці хімічних потенціалів (градієнта концентрації в системі), яка підтверджується невисокими значеннями ентальпії реакцій комплексоутворення іонів Cd^{2+} з ПВС та ПВП [15]. У випадку вищих концентрацій полімерів подібний ефект відсутній.

Встановлено, що зміна концентрації прекурсора Na_2S в інтервалі 10^{-3}-10^{-2}М супроводжується збільшенням абсолютного значення оптичної густини колоїдного розчину наночастинок CdMnS, однак енергетичне положення екситонної структури залишається незмінним (рис.4). Ці результати свідчать про те, що підвищення концентрації наночастинок відбувається із збереженням їх середньостатистичного розміру. Причиною цього, на нашу думку, може бути встановлення граничних значень адсорбції макромолекул на поверхні наночастинки та зменшення їх кількості в другому адсорбційному шарі.

Висновки

При синтезі напівмагнітних напівпровідникових наночастинок CdMnS у водному середовищі природа та концентрація полімерів є визначальним фактором. Утворення адсорбційного шару полімера на поверхні наночастинки відбувається за рахунок зв'язків між координаційно-ненасиченими поверхневими іонами Cd^{2+} і атомами O та N пірролідинового кільця ПВП та гідроксильною групою (-OH) ПВС. За результатами оптичних досліджень розмір наночастинок регулюється концентрацією та типом полімерів. Зміна концентрації ПВС в діапазоні 1-10мас.% та прекурсора Na_2S в області 10^{-4}-10^{-2}М впливає на концентрацію наночастинок і не впливає на їх розміри. Зміна концентрації суміші полімерів (ПВС та ПВП) в діапазоні (0.25-5) мас.% впливає на розмір наночастинок, що пов'язано з сильніше вираженою здатністю ПВП до комплексоутворення. У колоїдному розчині наночастинок CdMnS за концентрації суміші полімерів (ПВС та ПВП) 0.25 мас.% розподіл наночастинок за розмірами з часом покращується за рахунок перескокової міграції іонів Cd^{2+} між функціональними групами вздовж ланцюга молекули полімера.

Савчук А.Й. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідуючий кафедрою;
Волощук А.Г. – кандидат хімічних наук, доцент;
Федів В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

[1] J.D. Bryan, D.R. Gamelin. Doped semiconductor nanocrystals: synthesis, characterization, physical properties, and applications // *Prog.Inorg.Chem.,* **54**, pp. 47-126 (2005).
[2] *Nanoscale Materials in Chemistry*, Eds. Kenneth J. Klabunde.- John Wiley & Sons, Inc., 285p. (2001).
[3] T. Di Luccio, A. Maria Laera, L. Tapfer, S. Kempter, R. Kraus, B. Nickel Controlled nucleation and growth of CdS nanoparticles in a polymer matrix *// J. Phys. Chem.,* **B 110**, pp. 12603-12609 (2006).
[4] F. Antolini, M. Pentimalli, T. Di Luccio, R. Terzi, M. Schioppa, M. Re, L. Mirenghi, L. Tapfer Structural characterization of CdS nanoparticles grown in polystyrene matrix by thermolytic synthesis // *Mater. Lett.,* **59,** pp. 3181-3187 (2005).
[5] H. Du, G.Q. Xu, W.S. Chin. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of hybridized CdS-polystyrene nanocomposite // *Chem. Mater.,* **14,** pp. 4473-4479 (2002).
[6] S. Wang, S. Yang, Ch. Yang, Z. Li, J. Wang, W. Ge. Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) photoconductivity enhancement induced by doping with CdS nanocrystals through chemical hybridization // *Phys. Chem. B,* **104**. pp. 11853-11858 (2000).
[7] J.X. Yao, G.L. Zhao, D. Wang, G.R. Han Solvothermal synthesis and characterization of CdS nanowires/PVA composite films // *Mater. Lett.,* **59**. pp. 3652-3655 (2005).
[8] M.Rubinstein, Ralph H.Colby Polymer physics. Oxford University Press, 454p. (2003).
[9] А.І. Савчук, А.Г. Волощук, В.І. Федів Особливості синтезу колоїдних напівмагнітних напівпровідникових наночастинок $Cd_{1-x}Mn_xS$ // *Фізика і хімія твердого тіла,* **10**(1), с.144-148 (2009).
[10] T. Sato and R. Ruch, *Stabilization of colloidal dispersion by polymer adsorption. Marcel Dekker Inc.,* New York, 214p. (1980).
[11] D.N. Napper. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions. Academic Press, London.* 156p. (1983).

[12] L. Gracia, B.Z. Chowdhry, M.J. Snowden Stabilization of Colloids by polymers. *In the Encyclopedia of surface and colloid science. 2nd ed. Edited by P. Somasundaran*, 7, pp.5775-5785 (2007).
[13] J. Dutta and H. Hofmann Self-organization of colloidal nanoparticles. // *In the Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology,* Eds. H.S. Nalwa, Vol. **X**, pp. 1-23 (2003).
[14] Surfactants and polymers in aqueous solution. 2nd ed. // *Krister Homberg et al.* 545p. (2003).
[15] А.П. Сафонов, Ю.М. Габдрафикова, О.Л. Ухалина, А.А. Остроушко. Энтальпия комплексообразования поливинилового спирта, полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона с ионами меди и кадмия в водном рас творе // *Коллоидный журн.,* **46**(5), с. 867-874 (2004).
[16] Свойства неорганических соединений. Справочник. А.И. Ефимов и др. Химия, Л. 392с. (1983).
[17] А.А. Баран, И.М. Кочерга, И.М. Соломенцева, О.Д. Куриленко Стабилизация гидрофобніх золей добавками водорастворимiх полимеров // *Коллоид. журн.,* **38(**1), сс. 16-24 (1976).
[18] Й. Ликлема, Г.И. Флеер, И.М. Схейтвенс Вклад адсорбированных полимеров в устойчивость полимерных систем // *Коллоид. журн.,* **49(**2), сс. 211-216 (1987).
[19] P.E. Lippens and M.Lannoo Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites // *Phys. Rev. B*, **39** (15), pp. 10935-10942 (1989).
[20] Q. Pang, B.C. Guo, C.L. Yang, S.H. Yang, M.L. Gong, W.K. Ge and J.N. Wang. $Cd_{1-x}Mn_xS$ quantum dots: new synthesis and characterization // *J. of Crystal Growth,* **269**, pp. 213-217 (2004).
[21] *Principles of colloid and surface chemistry. 3rd ed., rev. and expanded* / Paul C. Hiemenz, Raj Rajagopalan. 650 p. (1997).

A.I. Savchuk, A.G. Voloshchuk, V.I. Fediv

Specific Characteristics of Synthesis of Semimagnetic Semiconductor Nanoparticles in Presence of Polymers

Department of Physics of Semiconductors and Nanostructures, Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsubinskyi St., 58012 Chernivtsi, Ukraine; e-mail: savchuk@chnu.cv.ua

The influence of synthetic polymers (polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinylpyrrolidone (PVP)) on wet chemical synthesis of CdMnS semimagnetic semiconductor nanoparticles by a co-precipitation reaction from homogenous solutions of $CdCl_2$, $MnCl_2$, Na_2S salts has been studied. A model of an adsorption polymer layer on the nanoparticle surface is proposed. It has been established the size of nanoparticles is regulated by a concentration of a mixture of polymers (PVA+PVP). It has been disclosed that the PVA concentration over the range of 1-10wt.% does not influence on the sizes of synthesised nanoparticles, but influences on their concentration. It has been found out, that in the presence of the PVA polymer an increase of the precursor concentration within the range of 10^{-4}-10^{-2}M is accompanied with a concentration increase of nanoparticles. It has been established, that with the concentration of a mixture of polymers - 0,25wt.% in a solution a distribution of nanoparticles according to sizes improves in time.

Key words: semimagnetic semiconductor nanoparticles, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, synthesis, polymer.