

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Кузнецова Юлия Викторовна

**ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ОБОЛОЧЕК
НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук,
профессор, член-корреспондент РАН
Ремпель Андрей Андреевич

Екатеринбург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| ГЛАВА 1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)..... | 11 |
| 1.1 Структура, физико-химические и оптические свойства CdS: от микрористаллического до наносостояния | 12 |
| 1.1.1 Атомная структура | 13 |
| 1.1.2 Физико-химические свойства | 16 |
| 1.1.3 Оптические свойства..... | 18 |
| 1.2 Синтез КТ в коллоидных растворах | 24 |
| 1.2.1 Использование ЭДТА в качестве стабилизатора | 28 |
| 1.2.2 Использование МПС в качестве стабилизатора..... | 30 |
| 1.3 Синтез КТ в неорганической матрице на основе диоксида кремния..... | 31 |
| 1.4 Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы | 34 |
| ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ | 36 |
| 2.1 Объекты исследования и методы их получения | 36 |
| 2.2. Экспериментальные методики аттестации образцов..... | 39 |
| 2.2.1 Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов | 39 |
| 2.2.2 Динамическое рассеяние света | 44 |
| 2.2.3 Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ..... | 46 |
| 2.2.4 Рентгеновская дифракция..... | 47 |
| 2.2.5 Оптическая абсорбционная и люминесцентная спектроскопия | 49 |
| 2.2.6 Определение абсолютного квантового выхода..... | 50 |
| 2.2.7 Модель композита на основе наночастиц CdS в стекле..... | 51 |
| 2.2.8 Дополнительные методики и статистическая обработка экспериментальных данных..... | 53 |

| | | |
|---|---|-----|
| 2.3 | Предварительные эксперименты по синтезу наночастиц CdS в матрице стекла..... | 56 |
| 2.4 | Выводы по главе 2 | 59 |
| ГЛАВА 3. НАНОЧАСТИЦЫ CdS В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ СТЕКЛА | | |
| 3.1 | Синтез наночастиц в матрице стекла | 61 |
| 3.2 | Исследование структуры, фазового состава и определение размера частиц в синтезированных образцах..... | 64 |
| 3.3 | Фотолюминесценция наночастиц CdS в матрице стекла..... | 71 |
| 3.4 | Выводы по главе 3 | 83 |
| ГЛАВА 4. НАНОЧАСТИЦЫ CdS В ВОДНОМ РАСТВОРЕ | | |
| 4.1 | Наночастицы CdS с оболочкой на основе ЭДТА | 86 |
| 4.1.1 | Синтез стабильных коллоидных растворов..... | 86 |
| 4.1.2 | Исследование структуры, фазового состава и определение размера частиц в синтезированных образцах | 86 |
| 4.2 | Наночастицы CdS с оболочкой на основе МПС..... | 96 |
| 4.2.1 | Синтез наночастиц CdS в водном растворе и их стабилизация молекулами МПС | 96 |
| 4.2.2 | Исследование структуры, фазового состава и определение размера частиц в синтезированных образцах | 97 |
| 4.3.1 | Синтез наночастиц типа ядро@оболочка CdS@ZnS..... | 108 |
| 4.3.2 | Исследование структуры, фазового состава и определение размера частиц в синтезированных образцах | 110 |
| 4.4 | Оптические и фотолюминесцентные свойства наночастиц CdS с разными типами оболочек в водном растворе | 114 |
| 4.5 | Выводы по главе 4 | 124 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | | 126 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | | 129 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ | | 131 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Теоретическое и экспериментальное изучение законов, определяющих строение наноразмерных неорганических соединений и химические превращения при различных внешних условиях является одной из важных задач физической химии. Получение, разработка и функционализация наноматериалов невозможны без понимания взаимосвязей между условиями их синтеза, химическим составом, структурой и физико-химическими свойствами.

Несмотря на долгую историю исследований, наноразмерный сульфид кадмия (CdS) и в настоящее время привлекает значительное внимание, как материал для ряда инновационных практических приложений (новые источники излучения, фотокатализ, биосенсоры, адресная доставка лекарств и др.). Помимо прикладных аспектов, фундаментальная проблематика решаемых задач связана с углублённым изучением возможностей управления структурой, размерами, формой и оптическими свойствами наночастиц. Особый интерес вызывает развитие подходов к инкапсуляции и поверхностной модификации наночастиц CdS для их последующего использования в целях биодиагностики и таргетированной доставки биоактивных агентов *in vitro* и *in vivo*. Анализ существующих литературных данных показывает, что влияние неорганических пассивирующих оболочек и органических поверхностных лигандов на оптические и физико-химические свойства наноразмерного CdS, а также пути управления этими свойствами в гибридных структурах типа ядро/оболочка на сегодняшний день являются довольно малоисследованными.

При разработке оптических и фотоэлектронных устройств для повышения квантового выхода (КВ) и фотостабильности люминесцентные ядра CdS помещают в стеклянную матрицу, которая изолирует их друг от друга и препятствует их агрегации [1]. При этом появляется возможность в определённой степени управлять структурой и морфологией наночастиц, и, следовательно, их свойствами

путем варьирования химического состава матрицы и температурно-временных режимов ее синтеза и термообработки [2].

В связи с потенциалом наночастиц CdS для биомедицинских применений [3], альтернативным подходом является синтез CdS в наносостоянии с применением методов мягкой химии, т.е. в водных растворах. Водный синтез позволяет получить гидрофильные наночастицы, которые удовлетворяют таким требованиям как водорастворимость, биосовместимость и стабильность при хранении. Также появляются дополнительные возможности инкапсуляции сульфида кадмия CdS слоем другого материала, например, сульфида цинка (ZnS) с бóльшей шириной запрещённой зоны, что позволяет управлять люминесцентными свойствами ядра CdS.

В настоящей работе получены новые данные о влиянии матрицы и стабилизаторов на оптические и фотолюминесцентные свойства наноразмерного сульфида кадмия. Актуальность и важность проблематики работы подтверждается тем, что отдельные её этапы проводились при поддержке государственного задания ИХТТ УрО РАН на 2013-2015 годы (проект ГР № 01201364476) и Российского фонда фундаментальных исследований в 2014-2018 годах (проекты № 14-03-00869 и № 17-03-00702). Тематика работы лежит в русле «Прогноза научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года» и соответствует приоритетному направлению «Новые материалы и нанотехнологии».

Целью диссертационной работы является установление влияния условий синтеза на структурные характеристики и оптические свойства наночастиц CdS.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Отработать методики получения наночастиц CdS в силикатном стекле (жёсткие условия синтеза) и в водных растворах с добавками органических и неорганических инкапсуляторов (мягкие условия синтеза).

2. Установить влияние условий синтеза на атомную структуру, размер частиц и их морфологию.

3. Определить зависимость оптических и фотолюминесцентных свойств наночастиц CdS от условий получения и типа стабилизирующей среды.

Научная новизна заключается в новых данных о люминесцентных свойствах наночастиц CdS в зависимости от матрицы и типа оболочки:

1. Впервые разработан режим термообработки силикатных стекол с составом 64 SiO₂–13 ZnO–11 K₂O–9 Na₂O–3 B₂O₃–0.9 CdS (масс.%), позволивший регулировать скорость формирования наночастиц CdS и получить высокую эффективность конверсии УФ излучения (КВ = 16 %).

2. Впервые установлено, что увеличение продолжительности термообработки стекол с добавками CdS сопровождается не только увеличением размера наночастиц CdS, но и изменением их формы от сферической до эллипсоидной.

3. Методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов подтверждено образование тонких оболочек ЭДТА (1.2 нм), МПС (0.6 нм) и ZnS (1 нм) на наночастицах CdS в водном растворе.

4. Обнаружен значительный вклад структурного дефекта типа [V_{Cd}-O_S] в спектр фотолюминесценции наночастиц CdS, что свидетельствует о встраивании кислорода в структуру наночастиц при их синтезе в матрице стекла или водном растворе.

5. Установлено, что замена стабилизирующей оболочки ЭДТА на МПС или ZnS не приводит к значительному изменению спектра фотолюминесценции наночастиц CdS в водном растворе. Таким образом, показано, что излучательные центры фотолюминесценции локализованы не на поверхности, а в объеме наночастиц.

Научная и практическая значимость полученных результатов

Диссертационная работа вносит вклад в объяснение физико-химических процессов, формирующих оптические и люминесцентные свойства наноразмерных сульфидов. Результаты, полученные в ходе работы, расширяют представления о

взаимосвязи химического состава, структуры и свойств инкапсулированных наночастиц CdS.

Результаты исследования спектральных свойств наночастиц CdS, диспергированных в матрице силикатного стекла, могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов для оптоэлектронных устройств.

Отработанная методика синтеза позволяет получать композиты с наночастицами CdS заданного размера и морфологии, проявляющими высокую эффективность конверсии УФ в излучение в видимой области спектра, что делает полученные материалы перспективными при разработке современных светодиодов и повышения их эффективности.

Результаты по изучению инкапсуляции наночастиц CdS и их люминесцентных свойств в водных растворах могут использоваться при разработке флуоресцентных меток для целей мультиструктурной визуализации тканей, биодиагностики и адресной доставки биоактивных агентов как *in vitro*, так и *in vivo*.

Синтез фотолюминесцентных наночастиц CdS в матрице стекла и водных растворах с использованием инкапсуляторов на основе МПС и ZnS обеспечивает их устойчивость к фотодegradации, что делает возможным их использование в качестве фотокатализаторов, работающих в видимом диапазоне света.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Оптимизация процесса получения наночастиц CdS в силикатной матрице, позволяющая регулировать скорость их роста и увеличить квантовый выход фотолюминесценции.
- Стабильность водных коллоидных растворов с наночастицами CdS при инкапсуляции в ЭДТА и ZnS (более 3 лет).
- Сохранение неупорядоченной гексагональной структуры и сферической формы наночастиц CdS, полученных методом мягкой химии, независимо от оболочки.

- Обнаружение вклада структурного дефекта типа $[V_{Cd}-O_S]$ в фотолюминесценцию наночастиц CdS, свидетельствующего о встраивании кислорода в структуру наночастиц при их формировании в кислородсодержащих средах.
- Усиление фотолюминесценции в длинноволновой области в ряду наночастиц CdS, полученных с использованием стабилизирующих оболочек ЭДТА, ZnS и МПС.

Методология и методы исследования

Объектом изучения в данной работе являлись наночастицы сульфида кадмия, диспергированные в матрице стекла и водном растворе со стабилизирующими оболочками на основе ЭДТА, МПС или ZnS. Для получения образцов использовалась низкотемпературная кристаллизация в матрице силикатного стекла и химическая конденсация в водном растворе. Аттестация по структуре и морфологии образцов была выполнена путем сочетания современных и дополняющих друг друга методов, таких как рассеяние на малых углах рентгеновских лучей и нейтронов, рентгеновская дифракция в широком диапазоне угла рассеяния, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, ядерный магнитный резонанс на протонах, динамическое рассеяние света. Для исследования оптических свойств применен комплекс экспериментальных методик оптической и люминесцентной (в том числе времяразрешенная) спектроскопии.

Личный вклад автора

Постановка цели и задач исследования были проведены совместно с научным руководителем – профессором, д.ф.-м.н., член-корреспондентом РАН А.А. Ремпелем. Синтез коллоидных растворов с использованием различных стабилизаторов был выполнен лично автором на базе лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН. Подбор прекурсоров и параметров получения образцов стекла, их высокотемпературный синтез был выполнен лично или при непосредственном участии автора совместно с к.х.н. Власовой С.Г., доцентом кафедры технологии

стекла департамента строительного материаловедения ИНМиТ УрФУ. Аттестация образцов и спектроскопические исследования были выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных, обобщение результатов, подготовка научных докладов и публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений диссертации принадлежат автору.

Отдельные экспериментальные исследования выполнены соавторами опубликованных статей. Кинетика затухания фотолюминесценции образцов были измерены к.ф.-м.н. А.А. Сергеевым и аспирантом И.Д. Поповым на спектрофлуориметре Horiba (Fluorolog3) (Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток). ИК спектроскопия образца наночастиц CdS, покрытых оболочкой МПС, была проведена к.х.н. А.М. Деминым на инфракрасном фурье-спектрометре Nicolet 6700, Thermo Electron Corporation (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург). Программа для расчета расстояния между наночастицами в стекле написана магистрантом кафедры ФМПК ФТИ УрФУ Д.С. Путырским при участии автора в компьютерной среде Borland Delphi 7.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных апробированных экспериментальных методик синтеза наноматериалов, аттестованного оборудования для структурных и спектроскопических исследований в ведущих российских и зарубежных научно-исследовательских центрах, применением лицензионных компьютерных программ для статистической обработки данных, а также согласованностью с экспериментальными и теоретическими данными, полученными ранее и представленными в литературе.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 «Физическая химия» в пунктах: 1) экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 3)

определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 4) теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертации были доложены устно и обсуждены на следующих конференциях: 4th Russian-German Travelling Seminar “Synchrotron Radiation for Physics and Chemistry of Nanomaterials” (Berlin, Hamburg, Grenoble, 2012); VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых учёных по химии Менделеев-2014 (Санкт-Петербург, 2014); Уральский научный форум «Современные проблемы органической химии» и XVII молодежная школа-конференция по органической химии (Екатеринбург, 2014); XII International Conference on Nanostructured Materials - Nano-2014 (Москва, 2014); IX Международная конференция молодых учёных по химии Менделеев-2015 (Санкт-Петербург, 2015); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016).

Публикации

Основной материал диссертации опубликован в 18 научных работах, из них 8 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, и 10 работ в сборниках тезисов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 152 страницы, включая 47 рисунков и 17 таблиц, список цитируемой литературы из 219 наименований.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Развитие материаловедения и нанотехнологий приводит к появлению новых перспективных материалов, которые обладают преимуществами по сравнению с традиционными. Квантовые точки (КТ) являются одним из таких примеров. КТ представляют собой люминесцирующие наночастицы (НЧ) полупроводников размером от 2 до 10 нм или от 200 до 10 000 атомов [4]. Отличительными особенностями КТ являются широкий спектр поглощения, настраиваемый спектр фотолюминесценции (ФЛ) от ультрафиолетовой (УФ) до инфракрасной (ИК) областей, значительный квантовый выход и фотостабильность. Малый диаметр КТ приводит к пространственному ограничению пары электрона и дырки и появлению у наночастиц новых свойств, которые значительно отличаются от свойств того же самого объемного полупроводникового материала. КТ изучаются приблизительно три десятилетия не только в направлении их практического применения, но и для установления фундаментальных научных аспектов, связанных с физическими, электронными и нелинейными оптическими свойствами, которые лежат между свойствами молекулярных и объемных объектов [2,3,5–10].

Определяющую роль в формировании свойств НЧ играет способ их синтеза. Формирование НЧ в твердой диэлектрической или полимерной матрице [1,11–18] позволяет получать наноразмерные частицы, изолированные друг от друга материалом матрицы, которая при определенных условиях сохраняет уникальные полупроводниковые оптические свойства наночастиц и препятствует их агрегации и нежелательному взаимодействию. Дополнительным преимуществом НЧ в твердой матрице является возможность подвергать образцы дополнительной механической и химической обработке без нарушения функциональных свойств материала.

С другой стороны, преимущество получения КТ в виде коллоидной системы [19–37] обусловлено возможностью трехмерного взаимодействия КТ с их

окружением, то есть обеспечением большей доступной площади поверхности и контакта с окружающей средой. Это в свою очередь позволяет применять их, например, как метки ДНК или для мониторинга биологических и химических изменений в данной среде. Коллоидная система также обеспечивает возможность изменения растворителя, окружающего квантовые точки, осаждения КТ на подложку или замены жидкой среды на полимер. Такая гибкость делает массовое производство КТ перспективным.

1.1 Структура, физико-химические и оптические свойства CdS: от микрокристаллического до наносостояния

Устойчивый интерес к синтезу, изучению свойств и применению наноструктур сульфида кадмия, таких как квантовые точки, наночастицы, нанопроволоки, нанообъекты, наносферы не пропадает на протяжении десятилетий. Первые зарегистрированные исследования CdS датируются 1925 годом, когда Хаггинс [38] провел теоретическое исследование распределения валентных электронов в CdS и других кристаллах с использованием теории валентности Льюиса и сравнил их с алмазами. Следующая работа датируется 1947 годом, когда Фририкс [39] синтезировал монокристаллы CdS, CdSe и CdTe при взаимодействии паров кадмия с H_2S , H_2Se и H_2Te , соответственно. Фририкс назвал их «неполными люминофорами», так как они не проявляли фосфоресценции, но обладали сильной фотопроводимостью. Было обнаружено, что фотоэлементы, полученные из этих кристаллов CdS, чрезвычайно чувствительны во всем спектре от ИК до УФ, рентгеновской и гамма областей, а также для альфа- и бета-излучения. С тех пор начали интенсивно исследоваться монокристаллы и тонкие пленки CdS ([40,41], а также ссылки в [8]). Сохранившийся до настоящего времени интерес к CdS связан с изучением оптических, электрических, магнитных и др. явлений на наноуровне и с разработкой новейших наноматериалов для многих практических применений. В частности, интенсивно изучаются КТ, наночастицы,

нанокристаллы, наностержни и нанопроволоки CdS, а также органические, неорганические и биологические материалы на основе наноразмерного CdS (см. ссылки [8]).

Квантовые точки CdS привлекли большое внимание как особый класс наночастиц из-за их люминесцентных и полупроводниковых свойств [25,42,43]. Благодаря интенсивной люминесценции, непрерывному спектру возбуждения, контролируемому положению полос излучения и простоте функционализации для создания меток тканей, КТ CdS становятся перспективными для медицинской визуализации и лечения заболеваний [3,44–48]. Поскольку CdS имеет широкую запрещенную зону, он используется в качестве материала окна для солнечных элементов на гетеропереходах, позволяя избежать рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда и улучшая эффективность солнечных элементов. Вследствие высокой фотостабильности CdS является основой для светоизлучающих диодов, фотодетекторов и датчиков (см. ссылки [8]).

1.1.1 Атомная структура

Микрокристаллический сульфид кадмия имеет две модификации α и β , которым соответствует структура сфалерита типа *B3* и вюрцита типа *B4* (рисунок 1.1) [49]. В обеих структурах каждый ион находится в тетраэдрическом положении. Каждая из структур образуется чередованием плотноупакованных слоев, сформированных из подслоев, содержащих ионы разного сорта (рисунок 1.1).

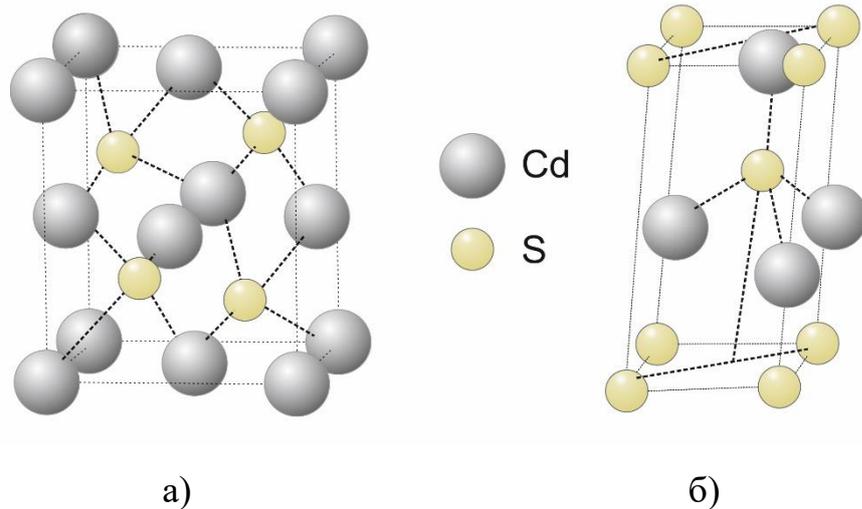


Рисунок 1.1 – Модель кубической типа $B3$ (а) и гексагональной типа $B4$ (б) структуры сульфида кадмия.

Пространственная группа сфалерита $F4(-)3m$. Атомы в структуре сфалерита расположены подобно структуре алмаза. Однако наличие атомов двух сортов не позволяет обладать центром инверсии. Структура сфалерита представляет собой смещенные друг относительно друга на четверть диагонали кубической ячейки две ГЦК-решетки серы и кадмия. Таким образом, плотнейшая упаковка ионов серы смещается от аналогичной упаковки ионов кадмия. При этом атомы кадмия и серы занимают взаимозаменяемые положения, образуя две правильные системы точек с кратностью 4. Формирующиеся в структуре сфалерита двойные слои состоят из двух подслоев разных ионов – подслоя кадмия и подслоя серы.

Пространственная группа вюрцита $R\bar{6}_3mc$. Наличие оси симметрии 6-го порядка приводит к более выраженной анизотропии свойств кристаллов, чем в сфалерите [50]. Структуру вюрцита можно представить в виде двух вставленных друг в друга гексагональных плотнейших упаковок (рисунок. 1.1б), которые образованы параллельными слоями анионов. Причем каждый анион окружен анионами, а катионы занимают позиции между четырьмя анионами на равных расстояниях от них, заполняя половину тетраэдрических пустот.

При уменьшении размеров частиц до нанометрового масштаба происходят существенные изменения структуры и свойств материала. В частности, с уменьшением размера частицы увеличивается вклад поверхностной энергии по

отношению к объемной. Данные рентгеновской дифракции нанопорошков [51–53], тонких пленок [54–56] и наночастиц разной формы [57,58] однозначно свидетельствуют, что их структура не совпадает с микрокристаллическими модификациями CdS [6,59–62].

Различные подходы к объяснению структуры CdS как в микрокристаллическом, так и наноразмерном состоянии основаны на общем для структур типа *B3* и *B4* свойстве атомного упорядочения CdS – принципе плотной упаковки [63]. При этом в случае структуры сфалерита наблюдается упорядочение слоев, при котором за слоем *A* атомов следует слой *B*, за ним *C*, а после снова *A*, *B*, *C* и т.д. – *ABCABCABCABCABC*, а в случае структуры вюрцита наблюдается периодическая последовательность *ABABAB*. Однако в случае наноструктуры слои атомов идут друг за другом неупорядоченно (например, *ACBABCBCACBABC*) [59,60,62].

Установлено, что структура CdS в наносостоянии зависит от размера частиц. При размерах от 3 до 9 нм сульфид кадмия имеет неупорядоченную плотноупакованную структуру [59,60,62,64–67]. В данной структуре частично нарушается трансляционная симметрия, и в соответствие ей поставлена средняя решетка пространственной группы *P6*. В случае уменьшения размера наночастиц CdS до 2-3 нм для них характерно аморфное состояние [67]. При увеличении размера частиц имеет место размерный фазовый переход в кристаллическую структуру вюрцита.

Поскольку известно, что электрические, оптические и термические свойства наночастиц зависят от атомного строения и кристаллической структуры, в настоящее время продолжают исследования, направленные на установление зависимости атомной структуры наночастиц сульфида кадмия от условий синтеза.

1.1.2 Физико-химические свойства

CdS является полупроводником II-VI групп со средним значением ширины запрещенной зоны (ЗЗ) равной 2.42 эВ. Некоторые физико-химические параметры CdS приведены в таблице 1.1. Наночастицы проявляют размерно-зависимые свойства: температура плавления кристаллитов CdS размером 2.5 нм составляет всего 400 °С по сравнению с 1750 °С для микрокристаллического материала, для кристаллитов CdS менее 1 нм ширина ЗЗ составляет 3.85 эВ [68]. При очень высоких давлениях происходят фазовые изменения от гексагонального вюрцита к кубической фазе типа каменной соли [69].

Таблица 1.1 – Основные свойства сульфида кадмия

| | |
|-----------------------------------|---|
| Другие названия | Гринокит |
| Молекулярная формула | CdS |
| Цвет | От желтого до оранжевого |
| Вид | Твердое кристаллическое вещество |
| Группа и тип | Полупроводник n-типа II-IV групп |
| Плотность и фаза | 4.82 г/куб.см., твердое вещество |
| Произведение растворимости в воде | $1.4 \cdot 10^{-28}$ |
| Точка плавления | 1750 °С при давлении 100 бар [8] 1600 °С [63] |
| Точка кипения | 980 °С сублимация |
| Кристаллическая структура | Гексагональная, кубическая [70] |
| Ширина ЗЗ | 2.42 эВ при комнатной температуре, прямой разрешенный переход [71–73] |
| Масса электрона в экситоне | 0.19 [42,74–76] |
| Масса дырки в экситоне | 0.8 [42,74–76] |
| Радиус экситона Бора | 2.06-4.5 нм [77] |
| $\Delta_f H^\circ_{\text{solid}}$ | -144 кДж/мол |
| S°_{solid} | 71 Дж/(К мол) |

В связи с тем, что наночастицы CdS имеют потенциал для использования в медицине, одновременно с изучением оптических и др. свойств проводят оценку

их безопасности для биологических применений и окружающей среды. К основным параметрам взаимодействия наночастиц с живым организмом или клетками, помимо характеристик их проникновения, также относят токсичность. Токсичностью считают способность инородного тела вызывать нарушения физиологических функций организма, в результате чего могут возникнуть симптомы интоксикаций (заболевания), а при тяжелых поражениях – и гибель организма (клетки) [78]. Именно потенциальная токсичность КТ в настоящее время становится одной из основных проблем применения КТ в биологии и медицине, однако, сведения об их токсическом действии остаются недостаточными из-за малого количества исследований, короткого периода экспозиции, различных методик тестирования состава и значительной вариации их типов (диаметр, длина, агрегация) (см. ссылки в [78,79]).

В ряде работ было показано, что КТ, проникая через плазматические мембраны клеток, вызывают в них развитие окислительного стресса, приводящего к запуску процессов апоптоза, а в клетках, способных к фагоцитозу (макрофагах) – оказывать надежное ингибирование пролиферации этих клеток [80]. В работе [81] указывали на окислительные процессы в качестве основного последствия воздействия наночастиц на основе Cd в nereidaх (семейство многощетинковых червей), которые в течение 14 дней подвергались воздействию загрязняющих веществ (10 мкг Cd/л) в морской воде или через пищу. Однако, точные механизмы подобного действия продолжают изучаться, и детально не определены. В то же время, в экспериментах по токсичности КТ на основе Cd на мышах было показано отсутствие какой-либо значительной токсичности при низких дозах [82,83].

Таким образом, создание и исследование наночастиц требует учёта целого ряда параметров, таких как материалы, из которых синтезируются наночастицы; особенностей их строения, поверхностей, коллоидные свойства и способности к осаждению твердых частиц; возможности принципиального изменения свойств частиц при их контакте с биологическими объектами (появление оболочки, изменение заряда, формы, создание агрегаций); длительности экспозиции, токсичности; установлении факта нахождения/не нахождения наночастиц внутри

везикул. В связи с этим не только продолжают исследования по токсичности КТ и наночастиц, но и ведется работа по стандартизации проведения экспериментов [78,84].

1.1.3 Оптические свойства

Взаимодействие с электромагнитным излучением, в частности, рассеяние и поглощение света наночастицами по сравнению с макроскопическим твердым телом имеет ряд особенностей [4].

Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электронно-дырочной пары – экситона. Область делокализации экситона может во много раз превосходить период кристаллической решетки полупроводника. Поэтому уменьшение размеров полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами экситона, влияет на его оптические свойства.

Боровский радиус экситона представляет собой расстояние между возбужденным электроном и его дыркой в данном материале и задается уравнением

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right], \quad (1.1)$$

где m_e и m_h – масса электрона и дырки;

ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника;

\hbar - постоянная Планка.

Боровский радиус экситона в конкретном материале помогает оценить область размеров, при которых будут меняться свойства полупроводниковых наночастиц. Если размер наночастиц сравним или меньше боровского радиуса (для полупроводников различного химического состава боровский радиус экситона изменяется в широких пределах – от 0.7 до 10 нм), то это приводит к

пространственному ограничению пары электрона и дырки и появлению у частиц новых свойств. Например, изменяется спектр возбуждения пространственно-локализованного экситона, как было показано Брюсом в работе [85].

В 1983 году Брюс [86,87] изучил влияние изменения размера на потенциал ионизации и сродство электронов в малых неорганических полупроводниковых кристаллитах. Он предложил теоретическую модель, основанную на эффективных массах электронов и дырок в объемном материале. В то же время советскими учеными был предсказан и обнаружен синий сдвиг края поглощения при уменьшении размеров частиц CdS [88–90].

Эффекты квантового конфайнмента наблюдаются во всех материалах, когда размер частиц уменьшается до нескольких нанометров. Согласно теории приближения эффективной массы, ширина запрещенной зоны (ЗЗ) равна энергии, необходимой для создания экситона Ванье в материалах с прямым переходом. Это похоже на квантование энергии для квазичастицы в трехмерной потенциальной яме, что приводит к дискретизации уровней энергии возбуждения. Согласно Брюсу [85], зависимость ширины ЗЗ от размера для наночастицы радиусом (R) определяется по формуле:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E , \quad (1.2)$$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{eR} , \quad (1.3)$$

где E_{g0} – ширина ЗЗ для объемного полупроводника;

ΔE – сдвиг в энергии возбужденного состояния, вызванный изменением размера;

R – радиус частицы;

ϵ – диэлектрическая постоянная.

Первый член в уравнении (1.3) представляет энергию локализации квазичастиц в трехмерной потенциальной яме. Второй член учитывает кулоновское взаимодействие электронно-дырочной пары.

В действительности зависимость положения спектров поглощения от размера частиц является предметом исследований, поскольку не всегда соответствует формуле Брюса [19]. В работе [90] была предложена зависимость уширения ЗЗ в полупроводниковом шаре от размера частиц, учитывающая их дисперсию по размерам:

$$E_g = E_{g0} + 0.71 \frac{\hbar^2 \cdot \pi^2}{2\mu R^2}, \quad (1.4)$$

где первое слагаемое $E_{g0} = 2.42$ эВ – ширина ЗЗ микрокристаллического CdS;

второе слагаемое – энергия размерного квантования, обратно пропорциональная квадрату радиуса наночастицы и определяемая как разница между эффективной шириной запрещенной зоны нанокристалла и монокристалла;

μ – масса экситона ($\mu = (m_e \cdot m_h)/(m_e + m_h)$);

\hbar – постоянная Планка.

Зависимость ширины ЗЗ от изменения размера частиц была подтверждена для наночастиц CdS наряду с ZnO, GaAs и InSb [91]. Этот эффект проявляется в синем смещении края поглощения полупроводниковых наночастиц при уменьшении их размеров (рисунок 1.2). В сульфиде кадмия синее смещение полосы поглощения наблюдается для частиц, размер которых не превышает 10-12 нм [6].

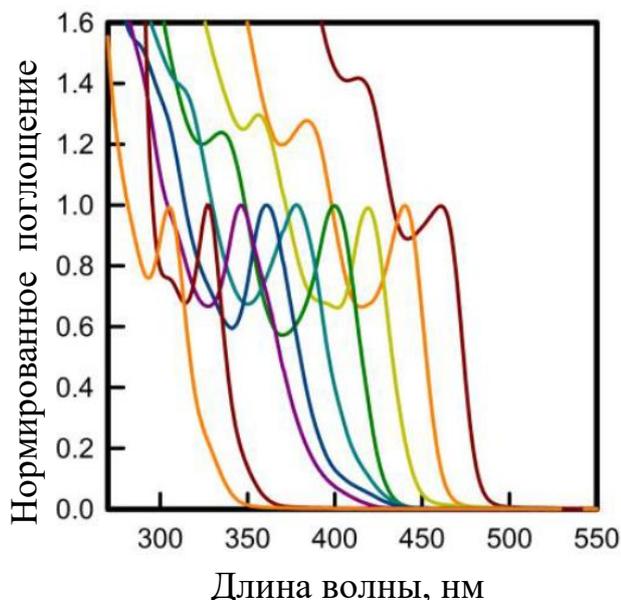


Рисунок 1.2 – Спектры оптического поглощения квантовых точек CdS диаметром от 1.4 до 4.3 нм [92].

Согласно [93] в длинноволновой области спектра оптического поглощения, в окрестности экситонных переходов, может наблюдаться пик. При температурах порядка комнатной и сильном экситон-фононном взаимодействии, которое существует в CdS в связи с особенностями экситона, состоящего из тяжелой дырки и легкого электрона, пик «погружается» в широкий фон поглощения [88,93,94]. Дисперсия размеров вызывает усиление этого эффекта и приводит к появлению вместо отчетливого максимума лишь особенности на спектре. При этом, осцилляции, вызванные размерным квантованием электронных и дырочных состояний, не наблюдаются [93,95].

Исследованию люминесценции кристаллов и наночастиц типа AII-BVI посвящено достаточно большое количество работ [77,96–110]. Наночастицы CdS, полученные различными методами, при комнатной температуре обладают ФЛ в интервале длин волн от 400 до 1000 нм. Поскольку ФЛ зависит от метода синтеза, размера частиц, дисперсии по размерам и кристаллической структуры, проводить интерпретацию спектров очень сложно. В спектре ФЛ можно выделить полосы свечения, локализованные в коротковолновой и длинноволновой областях видимого диапазона, которые обусловлены экситонным механизмом рекомбинации и дефектными состояниями, соответственно (рисунок 1.3).

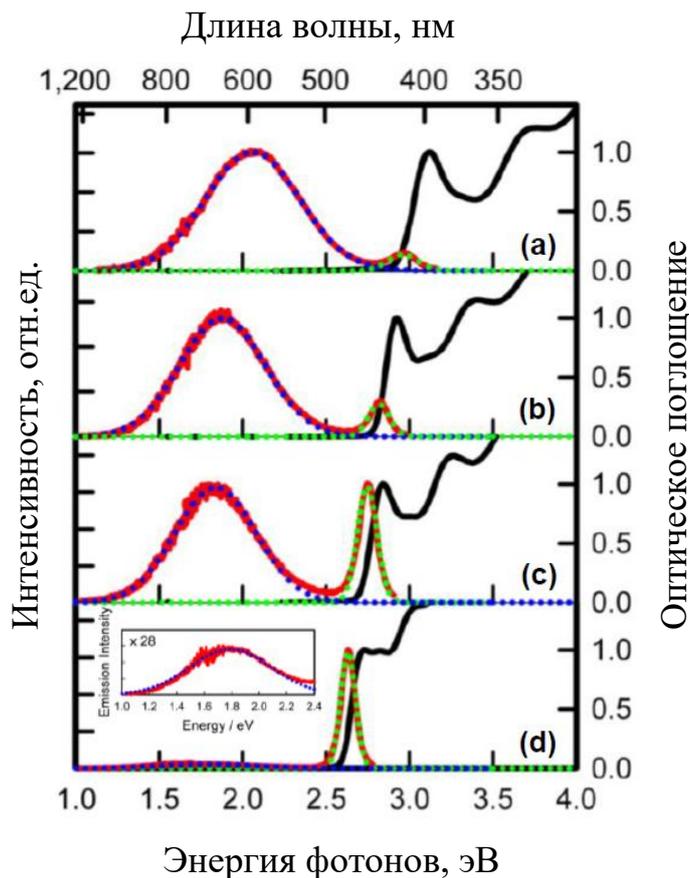


Рисунок 1.3 – Спектры фотолюминесценции и оптического поглощения КТ CdS диаметром 3.1 (a), 3.3 (b), 3.7 (c) и 4.3 (d) нм [92].

Для сравнения ФЛ наночастиц, синтезированных разными методами, проводят анализ ширины наблюдаемой полосы ФЛ и стоксова сдвига максимума полосы ФЛ относительно положения межзонного перехода в спектрах оптического поглощения. Согласно литературным данным [32,92,111] для экситонной полосы ФЛ CdS стоксов сдвиг находится в интервале 0.01–0.15 эВ с максимумом полосы при 350-480 нм для КТ со средним размером 1.5-5 нм. Для полосы ФЛ, связанной с излучательной рекомбинацией с участием дефектов структуры, стоксов сдвиг значительно больше и для разных дефектов изменяется от 0.2 до 1.2 эВ [32,92,111].

Положение максимума ФЛ в длинноволновой области зависит от энергии активации дефектов. Наличие дефектов приводит к появлению локализованных уровней электронного возбуждения. Несмотря на то, что при малых концентрациях дефектов эти уровни практически не выделяются на спектрах поглощения, вклад в ФЛ может быть значительным в связи с возможностью передачи энергии экситонов

дефектам с последующим излучением с этих уровней [95]. При этом данный компонент ФЛ чаще всего преобладает над излучательной аннигиляцией экситонов вследствие быстрого захвата носителей на уровни структурно-примесных дефектов в наночастицах.

Согласно [92,99,100,103,109,112–115] ФЛ кристаллов и наночастиц CdS в длинноволновой области определяется одними и теми же локальными состояниями, связанными с собственными дефектами кристаллической структуры. Такими дефектами выступают поверхностные состояния, междоузельные ионы кадмия и серы (Cd_i, S_i), вакансии серы (V_s), вакансии кадмия (одиночные V_{Cd} , в паре с вакансией серы [$V_{Cd}-V_s$] или кислородом в позиции серы [$V_{Cd}-O_s$]). Зонная диаграмма процессов ФЛ микрокристаллического CdS с участием атомно-вакансионных дефектов согласно [99,100,103,109,116] представлена на рисунке 1.4.

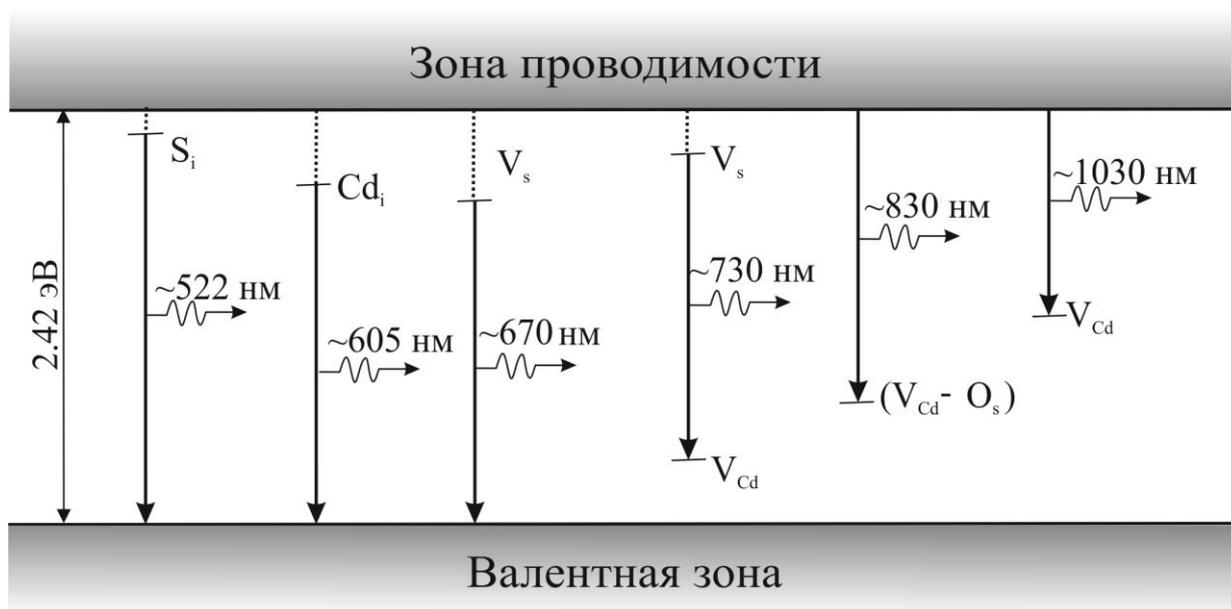


Рисунок 1.4 – Зонная диаграмма процессов ФЛ микрокристаллического CdS с участием атомно-вакансионных дефектов [99,100,103,109,116]. Сплошными линиями показаны электронные переходы вследствие испускания фотонов, пунктиром – безызлучательные переходы.

Эффективность люминесценции определяется как излучательными, так и безызлучательными процессами. Появление новых безызлучательных путей релаксации снижает эффективность люминесценции (квантовый выход). Низкий КВ, как правило, менее 1% люминесценции CdS, принимается за признак того, что

безызлучательная рекомбинация носителей заряда является доминирующим процессом их исчезновения [101,102,107,108]. Кроме этого, наличие центров излучательной и безызлучательной рекомбинации носителей заряда значительно влияет на кинетику затухания ФЛ. Присутствие дефектов приводит к усложнению кинетики затухания ФЛ, описание которой возможно с использованием неэкспоненциального закона, что свидетельствует о сложной структуре квантовых переходов. Многоэкспоненциальность затухания ФЛ, обнаруженная для наночастиц халькогенидов кадмия, свидетельствует также о распределении как размеров, так и формы наночастиц, о наличии излучательных состояний с различным временем жизни, а также об освобождении ловушек и перераспределении носителей заряда на разных энергиях [92,107,115,117–120].

1.2 Синтез КТ в коллоидных растворах

Высокотемпературный коллоидный синтез КТ впервые был разработан Мюрреем и др. и заключался в пиролизе диметилкадмия ($\text{Cd}-(\text{CH}_3)_2$) в три-*n*-октилфосфине и три-*n*-октилфосфиноксиде с образованием нанокристаллов CdSe [37,110]. Предложенный метод оказался простым и эффективным для получения КТ точно заданного размера, с узким распределением по размерам и обладающими идеальной атомной структурой. Последующее развитие данного метода состояло в поиске новых прекурсоров, лигандов и способов модификации поверхности с целью повышения эффективности люминесценции. Наряду с развитием методов синтеза КТ с использованием органических прекурсоров, были предприняты попытки синтезировать КТ в водных растворах [20,21,26,27,30,31,35] в связи с развитием биомедицинских приложений. Однако, предложенные методы требовали сложных процессов для получения водорастворимых прекурсоров, многоступенчатой замены гидрофобных лигандов в оболочках на гидрофильные или органического растворителя на водные растворы.

Стабилизация коллоидных КТ происходит путем создания оболочки, которая позволяет не только избежать процессов коагуляции, но и пассивировать поверхность, устранив тем самым влияние поверхностных дефектов на оптические свойства КТ. Помимо этого, защитная оболочка выполняет роль структуры, через которую происходит взаимодействие КТ с окружающей их средой. Химический состав и структура соединений, используемых в качестве оболочки КТ, разнообразны, что связано с многообразием областей их применения. Выбор оболочки обусловлен требованиями, связанными с дальнейшим применением КТ, такими как растворимость в воде, химическая активность или препятствие процессам агломерации. Используемые соединения можно разделить на две группы – органические и неорганические стабилизаторы. Наиболее распространенными органическими веществами для формирования защитной оболочки являются такие, которые одновременно с этим выполняют роль растворителя, в котором происходит синтез КТ. В работе [36] приведено описание использования стеариновой кислоты и додециламина в качестве защитной оболочки, а также данные о спектрах поглощения и люминесценции синтезированных КТ. Синтез наночастиц CdS в обратных микроэмульсиях на основе Tergitol Np-4, размер которых контролировали путем электрофоретической сепарации, подробно изложен в работе [29]. Использование фенилсульфона, аминифенилсульфона и 4,4'-дихлородифенилсульфона в качестве защитных оболочек для КТ CdSe и их влияние на оптические свойства КТ описано в работе [24]. С целью получения КТ CdS водорастворимыми и био-совместимыми в работе [121] использовали 3-меркаптопропионовую кислоту (МПК), меркаптосукциновую кислоту (МСК) или глутатион в качестве стабилизатора. Авторы провели сравнительное исследование времени жизни люминесценции и оптических свойств от размера КТ в случае использования или отсутствия стабилизирующих оболочек. Используемые стабилизаторы по-разному влияли на процессы роста и агломерации КТ, формирование структурных и поверхностных дефектов, что в итоге привело к различиям в спектрах оптического поглощения и люминесценции. Эти исследования показали, что глутатион был наиболее эффективным в достижении

наименьшего размера частиц и наибольшей ширины ЗЗ по сравнению с другими стабилизаторами, однако интенсивность люминесценции оказалась ниже, чем для других образцов в ряду: CdS без оболочки < CdS–глутатион < CdS–MCK < CdS–МПК.

Наиболее часто используемыми неорганическими веществами для создания защитной оболочки являются полупроводниковые материалы и диоксид кремния (SiO_2). Полупроводниковая оболочка с бóльшим значением ширины ЗЗ уменьшает вклад от поверхностных дефектных состояний и пространственно ограничивает носители заряда в КТ. Дальнейшее квантовое ограничение вместе с устранением поверхностных дефектных состояний приводит к тому, что все больше поглощенной энергии излучается в виде фотонов, а не рассеивается в виде тепловых колебаний решетки. В связи с этим, изучаются возможности использования SiO_2 в качестве инертной пористой оболочки на оптически активном, но биологически токсичном ядре КТ на основе полупроводниковых соединений. Оболочка SiO_2 обеспечивает отличную стабильность в широком диапазоне значений pH и солей в воде. Кроме этого, покрытие КТ оболочкой SiO_2 позволяет проводить дальнейшую функционализацию поверхности КТ тиольными или аминными группами, что в свою очередь делает поверхность КТ подходящей для иммобилизации биомолекул и конъюгацию с ДНК [122]. Однако процесс перевода КТ в водный растворитель и контроля роста оболочки в присутствии различных прекурсоров является сложным и многоступенчатым. В работах [123–125] сообщаются первые успешные результаты по покрытию полупроводников оболочкой SiO_2 с использованием метода высокотемпературной безвоздушной химии и метода обратных мицелл, соответственно. Однако распределение частиц по размерам остается довольно широким и, соответственно, для одного образца фотолюминесценция наблюдается во всем видимом диапазоне. Для биомедицинских применений Джерион и др. [26] получили КТ CdSe/ZnS в водном растворе путем создания оболочки диоксида кремния на поверхности КТ.

В недавних исследованиях Ли и др. показали, что можно получить яркие КТ на основе CdS [23] и ZnS [22] посредством одностадийного водного синтеза с 3-меркаптопропионовой кислотой (МПК) в качестве стабилизирующих молекул.

МПК служит как стабилизатором для диспергирования КТ, так и линкером для конъюгации с биомолекулами. Было обнаружено, что полученные нанокристаллы CdS проявляют интенсивную ФЛ с дефектных уровней. Квантовый выход КТ CdS составлял 6.0 %. Применение для визуализации этих КТ продемонстрировано на примере клеток *Salmonella typhimurium*. Кроме того, было исследовано влияние нескольких параметров обработки на свойства фотолюминесценции КТ CdS, включая время обработки ультразвуком, условия охлаждения, атмосферу синтеза, рН, температуру суспензии, концентрацию прекурсоров и молярное отношение МПК/Cd. Тем не менее, КТ ZnS не так стабильны, как КТ CdS с оболочкой МПК [22]. Стабилизированные МПК КТ ZnS могут сохранять свои фотолюминесцентные свойства только при хранении в холодильнике (при 4° С и без света). В случае хранения при комнатной температуре ФЛ постепенно деградирует.

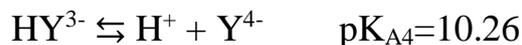
Помимо формирования оболочки диоксида кремния с целью повышения КВ ФЛ и фотостабильности, КТ CdS покрывают слоем сульфида цинка, который также является широкозонным полупроводником со схожими структурой и составом. Кроме того, наночастицы ZnS являются наименее цитотоксичными, что позволяет уменьшить токсичность кадмий-содержащих наночастиц, покрывая их слоем ZnS [126,127]. Однако, несмотря на повышенную интенсивность люминесценции, более высокую стабильность и более длительный срок службы по сравнению с CdS без покрытия, синтез КТ типа ядро-оболочка на основе CdS и ZnS так же как и синтез ядра, преимущественно основан на использовании органометаллических прекурсоров и органических растворителей с последующим переводом в водный раствор [74,106,127,128]. Несколько работ сообщают о водном синтезе КТ типа ядро-оболочка, в которых для обеспечения стабилизации таких частиц в водных растворах использовали 2-меркаптоэтанол [129] или тиогликолиевую кислоту [115,118].

1.2.1 Использование ЭДТА в качестве стабилизатора

Успешный водный синтез CdS проведен в работах [130,131] с использованием динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$ (Na_2H_2Y)) в качестве стабилизатора. Полученные стабильные коллоидные растворы использовали для визуализации клеточной культурой фибробластов легкого эмбриона человека и клеток почки обезьяны *Vero* [132,133].

Использование ЭДТА в качестве стабилизатора при синтезе коллоидного раствора, содержащего наночастицы CdS обусловлено рядом его свойств и особенностей. ЭДТА относится к комплексонам – полидентатным хелатообразующим аналитическим органическим соединениям, которые имеют в своем составе как основные, так и кислотные группы [134]. Кроме этого комплексоны могут образовывать с ионами металлов прочные растворимые в воде циклические комплексные соединения или хелаты. Молекула ЭДТА имеет иминодиацетатную $-N(CH_2COOH)_2$ функционально-аналитическую группу, которая реагирует с ионами многих элементов. При образовании хелатов с ЭДТА координация иона металла происходит посредством двух механизмов. Координационная связь осуществляется за счет неподеленных электронных пар донорных атомов азота. Валентные связи образуются путем спаривания неспаренных электронов атомов кислорода карбоксильных групп и электронов, находящихся на соответствующих орбиталях атома металла. В результате молекула комплексона присоединяется к иону металла посредством нескольких связей. При этом соблюдается требование наилучшим образом удовлетворить координационные и геометрические особенности иона металла. Это происходит за счет того, что ЭДТА способна образовывать с ионом металла комплексобразователя до шести связей посредством двух амино- и четырех карбоксильных групп. Обычно образующиеся с ЭДТА комплексные соединения имеют пространственную октаэдрическую структуру и состав 1:1, независимо от типа металла.

ЭДТА является представителем четырехосновных кислот, поэтому в ее водном растворе имеются следующие протолитические равновесия:



Представленные значения pK_{A} свидетельствуют о том, pH раствора в значительной степени влияет на ионные равновесия в растворе и ионные формы существования ЭДТА (на рисунке 1.5) [134]. Как видно, практически при всех значениях pH в растворе находится смесь ионных форм ЭДТА (нормальных и протонированных) с преобладанием одной из них.

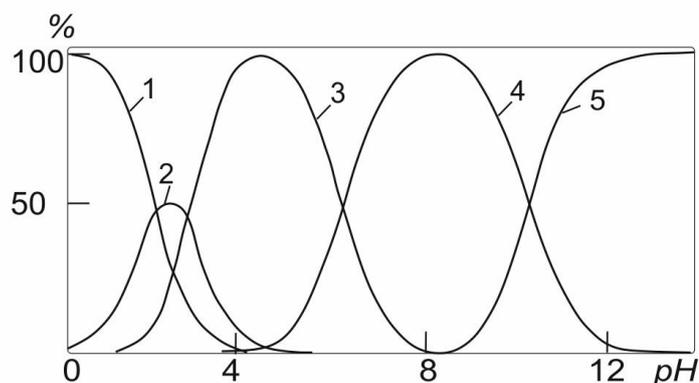


Рисунок 1.5 – Ионные равновесия в растворе ЭДТА:

1 - H_4Y , 2 - H_3Y^- , 3 - H_2Y^{2-} , 4 - HY^{3-} , 5 - Y^{4-} [134].

В связи с этим равновесие реакций комплексообразования можно описать следующими уравнениями в зависимости от pH :



Таким образом, в кислой среде протонирование ЭДТА проходит очень сильно, в то время как в щелочных растворах побочная реакция протонирования ЭДТА протекает слабо или вообще не протекает (при $\text{pH} \geq 12$), что в конечном итоге влияет на равновесие комплексообразования ЭДТА с ионами металлов.

1.2.2 Использование МПС в качестве стабилизатора

Другой метод синтеза наночастиц CdS в водных растворах методом химической конденсации с использованием МПС в качестве стабилизатора описан в работе [135], а также имеются данные об использовании полученных объектов для создания гибридных наночастиц Fe₂O₃-CdS [136,137].

Монослои МПС образуются путем связи металл-тиолат атомов S молекулы МПС с атомами металла, подобно процессам хемосорбции других алкантиольных соединений [34,138]. Молекула МПС состоит из двух реакционноспособных функциональных групп. Тиольная группа (-SH) способна образовывать сильную ковалентную связь с различными металлами, такими как Ag, Au, Pt, Cu и отвечает за защиту наночастиц от агломерации [138–140]. Метокси-группа (-Si(OCH₃)₃) на другом конце молекулы отвечает за стабилизацию в водных средах и дальнейшую функционализацию [48]. Это обусловлено тем, что в водной среде три метокси-группы МПС (-OCH₃) подвергаются гидролизу до гидроксильных (-OH) групп [123,124] и, будучи обращенными наружу от поверхности, обеспечивают стабилизацию в водном растворе [125]. В дальнейшем происходит поликонденсация гидролизованных молекул МПС с образованием полисилоксановых связей, в результате которой формируется кремний-кислородная сетка. Кроме использования МПС для функционализации металлических наночастиц и пленок, также имеются данные о синтезе полупроводниковых наночастиц и пленок на основе CdSe [141], CdS [10,135–137,142] и ZnS [143,144] с МПС.

Процесс образования связи между тиольной группой и наночастицами как металлов, так и их соединений, является предметом исследований и дискуссий. В отличие от самоорганизации молекул на высококачественной кристаллической поверхности/гранях, наночастицы состоят из разных кристаллографических плоскостей, границ, террас и других дефектов кристаллической структуры, которые приводят к различным механизмам организации молекул на поверхности

КТ. Это усложняет характеристику оболочки по сравнению с классической самоорганизацией.

1.3 Синтез КТ в неорганической матрице на основе диоксида кремния

Формирование полупроводниковых наночастиц в матрице стекла заключается в создании пересыщенного раствора и его фазовом распаде [77,145]. Пересыщенный раствор получают разложением исходных компонентов стекла при высокой температуре и последующей закалкой этого состояния. В основе формирования наночастиц CdS в аморфной матрице стекла лежит термодинамический процесс осаждения из пересыщенного раствора. Выделение полупроводниковой фазы в матрице стекла обусловлено его малой растворимостью при низких температурах, контролируется диффузией ионов и осуществляется с помощью термообработки стекла в температурном интервале стеклования [77,145,146]. Данную систему можно представить в виде раствора, в котором стеклянная матрица является растворителем, а Cd и S являются растворенными веществами [77,146,147]. При высокой температуре, когда стекло находится в виде расплава, этот раствор не пересыщен. Однако, при понижении температуры в процессе охлаждения расплава раствор превращается в перенасыщенный. Тем не менее вязкость стекла при комнатной температуре слишком велика, чтобы позволить движению ионов образовывать наночастицы. Достаточная диффузия и активное передвижение ионов начинается при температуре стеклования T_g . Рост наночастиц в стекле происходит в три стадии [105,145,148]. Нуклеация на первой стадии происходит через случайные колебания в локальной концентрации реагентов. Вторая стадия - это ограниченный диффузией рост, при котором средний размер наночастиц увеличивается как функция квадратного корня времени термообработки. После этого, когда концентрация доступных реагентов снижается до критического уровня,

происходит оствальдовское созревание или конкурентный рост. На этом этапе более крупные частицы растут за счет меньших частиц, а средний радиус наночастиц увеличивается пропорционально кубическому корню времени термообработки [105,145]. Из-за разницы энергий активации процессов зарождения, нормального роста и конкурентного роста можно выращивать наночастицы одинакового размера, правильно выбирая сочетание температуры и продолжительности термообработки [77]. В общем случае, чем дольше время термообработки или чем выше температура, тем больше размер наночастиц. Разница в свободной энергии Гиббса является движущей силой изменения локальной концентрации реагентов. Таким образом, начальное состояние неустойчиво при условии, что любое колебание способно уменьшить свободную энергию. Следовательно, лимитирующий процесс диффузии атомов становится единственным препятствием для таких флуктуаций. Термическая обработка в температурном интервале $T_g < T < T_m$ позволяет преодолеть это ограничение и достичь конечного стабильного состояния [77,105], где T_g – температура стеклования, при которой происходит разрыв и повторное образование ковалентных связей в аморфной сетке, и T_m – температура плавления матрицы, когда вязкость стекла достаточно высока.

Нанокomпозиты на основе полупроводниковых наночастиц в аморфной матрице являются перспективными материалами для оптической коммуникации и передачи сигналов, люминесцентных солнечных концентраторов, светофильтров и активных сред для твердотельных лазеров [2,149,150]. Однако было установлено, что скорость релаксации этих материалов часто оказывается значительно меньше, чем это ожидается для прямого межзонного перехода [91]. Стекла, содержащие полупроводниковые наночастицы CdS, характеризуются спектрами люминесценции, состоящими из пика в области фундаментального края поглощения и пика в области длинных волн. При этом широкий и интенсивный пик на длинных волнах имеет длительное время затухания и, соответственно, малую скорость релаксации, которую связывают с наличием центров захвата носителей заряда, расположенных на глубоких энергетических уровнях [10,151].

Установлению причин люминесценции с глубоких уровней и ее подавлению посвящено немало работ. Например, в работе [96] наблюдаемую люминесценцию связывают со структурой и дефектами наночастиц CdS. В работе [152] по результатам термообработки силикагеля, содержащего оксид кадмия, в атмосфере сероводорода авторы предполагают, что люминесценция в области длинных волн связана с примесями в матрице или дефектами на поверхности микрокристаллов, но не определяется дефектами в объеме частиц [97,150]. В работе [97] установлено, что увеличение содержания серы по отношению к кадмию приводит к уменьшению интенсивности люминесценции в области длинных волн. На основании этого было выдвинуто предположение, что источником люминесценции являются вакансии серы, которые локализованы на поверхности наночастиц CdS. В работе [98] исследовано боросиликатное стекло с содержанием CdS от 3 до 5 масс.%, термообработка которого состояла из двух этапов: выдержка при температуре 520 °С в течение 40 часов и 610 °С от 6 до 40 часов. Спектры оптического поглощения образцов свидетельствуют о наличии в запрещенной зоне уровней, связанных с присутствием безызлучательных центров с энергией порядка 1.5 эВ. Авторы предполагают, что они связаны с примесями матрицы, поскольку их концентрация уменьшается с увеличением продолжительности второго этапа дополнительной термообработки. Кроме этого, наблюдаемую люминесценцию авторы связывают не с межзонной рекомбинацией, а с участием вакансий серы в процессе излучения. В работе [153] боросиликатные стекла с наночастицами CdS размером от 3 до 6 нм характеризуются люминесценцией в виде широкой полосы от 400 до 650 нм. При этом интенсивный пик люминесценции на длине волны 413 нм относят к дефектам и примесям матрицы стекла. Увеличение продолжительности термообработки приводит к увеличению размера наночастиц и интенсивности люминесценции в области длинных волн.

1.4 Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы

Несмотря на долгую историю исследований, и в настоящее время наблюдается значительный интерес к наноразмерным объектам на основе CdS для фундаментальных и прикладных задач. Обзор литературных данных по синтезу наноразмерных объектов на основе CdS позволяют сделать следующие выводы:

1. Проведено много исследований, направленных на поиски способов управления свойствами наночастиц CdS, которые зависят от их структуры и размера. Однако, глубокое изучение связи между методом синтеза, размером, формой, атомной структурой наночастиц и их оптическими свойствами еще далеко от завершения.

2. Установление связи между структурой и свойствами наноразмерных объектов является непростой задачей, поскольку в отличие от микрокристаллического вещества на частицах с диаметром около 10 нм и меньше управление стехиометрией и содержанием примесей, а также измерение свойств и зависимостей значительно затруднено или невозможно.

3. Большинство методов синтеза наночастиц CdS предусматривает использование ядовитых и токсичных прекурсоров, что в дальнейшем требует проведения дополнительных операций для перевода наночастиц в водные растворы, совместимые с биологическими объектами. Однако, ранее в работах [130,131] был предложен способ синтеза наночастиц CdS в водном растворе с использованием в качестве стабилизатора ионов ЭДТА, которая является перспективной органической оболочкой, поскольку обеспечивает долговременную стабильность коллоидных растворов. Другой перспективной оболочкой для функционализации наночастиц CdS непосредственно в водной среде на примере работы [135] является МПС. Однако, комплексного изучения влияния данных оболочек на оптические и люминесцентные свойства наночастиц в водном растворе не проводилось.

4. Перспективным направлением является формирование наночастиц CdS в твердой диэлектрической или полимерной матрице, которая изолирует частицы, сохраняя таким образом их уникальные полупроводниковые оптические свойства. Однако, условия их синтеза требуют оптимизации для более точного управления размером, структурой и свойствами наночастиц.

5. В литературе можно выделить два подхода к объяснению длинноволновой ФЛ наночастиц CdS, согласно которым центрами ФЛ являются или поверхностные состояния, или дефекты атомной структуры в объеме наночастиц. Однако, не удалось обнаружить комплексный подход к изучению атомной структуры и структуры поверхности, а также их влияния на оптические свойства.

6. Комплексный анализ спектров ФЛ, возбуждения ФЛ и затухания ФЛ позволяет получать информацию о состояниях ловушек, связанных с различными дефектами в структуре и на поверхности наночастиц, и отвечающих за излучательную и безызлучательную рекомбинацию носителей заряда.

На основании вышесказанного была сформулирована *цель настоящей работы*: установление влияния условий синтеза на структурные характеристики и оптические свойства наночастиц CdS.

Поскольку создание и исследование наночастиц требует учёта целого ряда параметров, таких как: прекурсоры, из которых синтезируются наночастицы, особенностей их атомного строения, состояния и строения их поверхностей, коллоидных свойств и способности к осаждению твердых частиц, для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Отработать методики получения наночастиц CdS в силикатном стекле (жёсткие условия синтеза) и в водных растворах с добавками органических и неорганических инкапсуляторов (мягкие условия синтеза).

2. Установить влияние условий синтеза на атомную структуру, размер частиц и их морфологию.

3. Определить зависимость оптических и фотолуминесцентных свойств наночастиц CdS от условий получения и типа стабилизирующей среды.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1 Объекты исследования и методы их получения

В предыдущей главе было показано, что сульфид кадмия является ярким представителем полупроводниковых соединений, наноразмерные частицы которых обладают высоким потенциалом для использования в различного рода оптоэлектронных устройствах и системах, а также в качестве флуоресцентных меток в самых разных приложениях биоанализа от иммунохимических тест-методов до визуализации тканей и отслеживания лекарственных веществ в организме [3,46,78,154].

Ввиду значительного разнообразия потенциальных областей применения КТ CdS, каждая из которых предъявляет свои специфические требования к физико-химическим параметрам частиц, определение влияния условий синтеза на структурные и оптические параметры получаемых КТ является важной задачей. В то же время, различные области применения подразумевают использование КТ в различных состояниях. Так, для задач фотоники и оптоэлектроники желательно применять композитные материалы, состоящие из твердой прозрачной матрицы, в которой диспергированы КТ. В свою очередь, для проведения биомедицинских исследований предпочтительней использовать коллоидные растворы КТ в нетоксичных средах, например, воде.

В связи с этим в данной работе исследовались две группы объектов: 1) наночастицы CdS в неорганической силикатной матрице; 2) наночастицы CdS в водном растворе со стабилизирующими оболочками на основе ЭДТА, МПС или ZnS.

Каждый из указанных выше объектов представляет интерес с фундаментальной и практической точек зрения. Проанализировав ряд работ по синтезу и изучению наночастиц CdS, можно сделать вывод, что кристаллическая

структура, размер частиц и люминесценция CdS зависят от используемых прекурсоров, стабилизатора, растворителя и метода их получения (см. [21,27,35] и ссылки в них)

Первая группа объектов представляет собой наночастицы CdS, диспергированные в матрице силикатного стекла. Синтез полупроводниковых наночастиц в стекле является одним из немногих методов, которые позволяют одновременно с образованием наночастиц обеспечивать их стабилизацию [147]. Стекла на основе диоксида кремния имеют каркасный тип структуры, который предполагает наличие пустот относительно большого размера на атомарном уровне, которые способствуют зародышеобразованию и росту полупроводниковой фазы. Получаемые наночастицы изолированы друг от друга слоем диэлектрической матрицы, который при низких температурах (не более 400 °С) в течение длительного времени эксплуатации (десятки лет) удерживает наночастицы от агломерации и нежелательного взаимодействия. При этом, изменение химических составов матрицы и условий ее термообработки позволяет управлять размером и распределением наночастиц, что в свою очередь определяет объемные свойства композита в целом. К преимуществам силикатной матрицы также относят ее прозрачность в оптическом диапазоне даже при большой толщине, стабильность свойств во времени и возможность их механической и химической обработки.

Основными требованиями к КТ в связи с их использованием в биоанализе являются водорастворимость, биосовместимость, узкое распределением частиц по размерам и стабильность при хранении. Водорастворимые КТ можно получить, например, проводя синтез непосредственно в водной фазе [155] или в органических растворителях КТ с дальнейшей стадией солубилизации путем модификации лигандного слоя, покрывающего КТ [30,31]. В этой связи вторая группа объектов, представленных в настоящей работе, синтезирована методом химической конденсации CdS в водном растворе при комнатной температуре. Суммарное молекулярное уравнение образования дисперсной фазы коллоидного раствора CdS можно записать в виде



Метод химической конденсации широко используется для синтеза коллоидных наночастиц из-за таких преимуществ, как недорогое сырье, простота методики и возможность получения образцов высокой чистоты. Поскольку халькогенидные соединения относятся к классу гидрофобных веществ, их синтез непосредственно в водном растворе сопровождается интенсивными процессами коагуляции. Использование стабилизаторов позволяет существенно подавить этот процесс, так как они создают на поверхности коллоидных частиц защитные двойные ионные и адсорбционно-сольватные слои, которые предотвращают коагуляцию и седиментацию. В качестве стабилизаторов были использованы динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и 3-меркаптопропил-триметоксисилан (МПС).

Синтез наночастиц CdS, покрытых оболочкой ЭДТА, проведен по схеме, разработанной в [130]. Исходные вещества брались в эквимольных количествах для достижения концентрации продукта (CdS) 8 ммоль/л. Уменьшение концентрации по сравнению с [130] обусловлено установленным в работе [108] концентрационным тушением ФЛ в коллоидных растворах CdS.

Синтез наночастиц CdS с оболочкой МПС проводили на основе методики, предложенной в [135]. С целью установить влияние оболочки МПС на размерные характеристики и оптические и фотолюминесцентные свойства наночастиц CdS в данной работе изменили порядок смешивания реагентов и их концентрации.

Синтез в водных растворах позволяет получить гидрофильные КТ, однако они существенно уступают полупроводниковым КТ, полученным в органических средах по таким характеристикам, как квантовый выход (КВ) люминесценции, распределение частиц по размерам и стабильность во времени. В связи с этим в данной работе была также поставлена задача улучшить люминесцентные свойства наночастиц CdS в водном растворе путем формирования оболочки на основе ZnS, которая не только позволяет увеличить эффективность фотолюминесценции, но и уменьшить токсичность КТ [126,127,156].

2.2. Экспериментальные методики аттестации образцов

2.2.1 Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов

Малоугловое рассеяние (МУР) рентгеновских лучей и нейтронов является одним из наиболее эффективных методов изучения надатомных структур размерами от одного до нескольких сотен нанометров. Дифракционная картина является результатом интерференции лучей, рассеянных на образце упруго и когерентно, то есть без изменения длины волны и фазы. Теория дифракции, изучающая связь картины рассеяния с пространственным расположением рассеивающих элементов структуры объекта (атомов, кластеров, флуктуаций плотности и т.д.) – одинакова для рентгеновских лучей, нейтронов и электронов, отличия заключаются в особенностях взаимодействия волн и частиц с веществом. Главное достоинство метода заключается в возможности его использования для исследования неупорядоченных объектов и отсутствии необходимости специальной подготовки образцов. Основные формулы, связывающие интенсивность рассеяния со структурой объекта, определяются только рассеивающей способностью неоднородностей и контрастом их электронной плотности по отношению к основной матрице. Таким образом, МУР позволяет исследовать объекты различной физической природы и агрегатного состояния, в частности коллоидные частицы в растворе, эффекты разделения фаз в сплавах, стеклах и полимерных материалах.

Рассеяние дисперсными системами, как правило, изотропно, и интенсивность МУР $I(q)$ зависит только от угла рассеяния в обратном пространстве в соответствии с формулой [157–159]:

$$I(q) = |\Delta\rho|^2 \int_0^\infty |F(q,r)|^2 V^2(r) NP(r) dr, \quad (2.2)$$

где $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ – волновой вектор рассеяния;

λ – длина волны излучения;

θ – угол рассеяния излучения;

ρ – распределение рассеивающей плотности;

$\Delta\rho$ – контраст;

$F(q,r)$ – форм-фактор частицы;

$V(r)$ – объём частицы;

N – общее число рассеивающих частиц;

$P(r)$ вероятность события рассеяния от объекта с радиусом r .

Если химический состав образца включает k различных типов атомов, из которых количество сорта j есть $\#_j$ с рассеивающей плотностью $\langle b \rangle_j$, тогда распределение рассеивающей плотности ρ определяется по формуле [159]:

$$\rho = \frac{\rho_{bulk} N_A}{m} \sum_{j=1}^k \#_j \langle b \rangle_j \quad (2.3)$$

где $m = \sum \#_j m_j$ – масса молекул;

ρ_{bulk} – объемная плотность изучаемого вещества;

N_A – число Авогадро.

Для рассеяния рентгеновского излучения принято считать, что $\langle b \rangle_j = z_j r_e$, где z_j – атомный номер и r_e – классический радиус электрона или длина томсоновского рассеяния.

Поскольку в эксперименте вместо идеальной кривой $I(q)$ определяется набор интенсивностей, содержащих приборные искажения (статистический шум и свёртка идеального профиля кривой рассеяния с приборными функциями профиля пучка), проводятся все необходимые коррекции $I(q)$ по стандартным методикам предварительной обработки данных на конкретной установке.

При моделировании экспериментальных данных МУР предполагалось, что образцы представляют собой систему, состоящую из наночастиц CdS, неупорядоченно распределенных в объеме матрицы (стекло или вода) и не взаимодействующих между собой. Моделирование сводится к расчету кривых рассеяния на частицах, модель которых предполагается на основании информации, полученной другими методами, и их сопоставлению с экспериментальными данными [157,160]. Расчет кривых рассеяния состоит в поиске параметров предполагаемой модели (диаметр, распределение по размерам, форма, электронные плотности частиц и матрицы) до получения наилучшей

согласованности с экспериментом. Согласованность модели и экспериментальных данных оценивалась по значению χ^2 , которое должно быть минимальным и рассчитывается по формуле:

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{y - y_i}{w_i} \right)^2, \quad (2.4)$$

где y – рассчитываемое значение в точке;

y_i – экспериментальное значение в точке;

w_i – ошибка экспериментального значения, рассчитываемая как квадрат из интенсивности рассеяния в данной точке.

Важным преимуществом метода МУР является большая чувствительность кривой рассеяния к изменению формы рассеивающих частиц (рисунок 2.1) [157,158,160]. Моделировании формы начинают с аппроксимации частицы с использованием простых геометрических тел: сфера, эллипсоид, призма и цилиндр. Если используемая модель не соответствует экспериментальной кривой рассеяния, то переходят к более сложным типам формы, например, ядро-оболочка или частицы Януса.

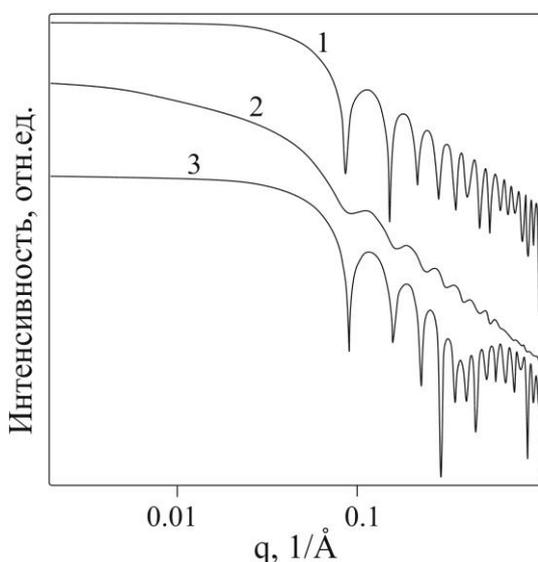


Рисунок 2.1 – Расчетные кривые рассеяния монодисперсными частицами разной формы: 1- сфера с радиусом 5 нм; 2 – эллипсоид с радиусом 5 нм и аспектным отношением 10; 3 – сфера ядро@оболочка с радиусом ядра 5 нм и толщиной оболочки 1 нм.

Современное программное обеспечение позволяет быстро проводить расчеты интенсивности рассеяния при изменении параметров частицы, что в значительной мере повышает эффективность поиска наилучшего приближения, который ранее проводился визуально или автоматически на основе альбома кривых рассеяния, разработанного Кратки и его коллегами [160]. Несмотря на то, что данный подход может приводить к нескольким решениям, выбирается та модель, которая оптимально соответствует и данным рассеяния, и представлениям об изучаемом объекте, полученным другими методами.

Измерения МУРР на образцах коллоидного раствора, содержащего наночастицы CdS, стабилизированные ЭДТА, выполнялись на синхротроне ELETTRA (Триест, Австрия) с использованием рентгеновского излучения с длиной волны 154 пм (энергия фотонов 8 кэВ) и системы детектирования 2D-изображения Mar300. Сечение рентгеновского пучка составляло 3×0.3 мм. Интервал вектора рассеяния q в эксперименте составлял от 0.01 до 0.5 1/\AA . Раствор помещали в тонкостенный (15 мкм) стеклянный капилляр диаметром и длиной 1.5 и 10 мм, соответственно. Для перехода к абсолютной интенсивности рассеяния и калибровки расстояния образец-детектор использовали раствор бычьей сыворотки BSA [161] с концентрацией 5.8 мкг/мл и порошкообразный бегенат серебра, соответственно. Предварительные измерения МУРР исходных растворов солей Cd, Na, EDTA и самой воды использовались для коррекции фона конечного спектра МУРР раствора наночастиц CdS.

Измерения МУРР на образцах коллоидного раствора, содержащего наночастицы CdS, стабилизированные оболочками МПС и ZnS выполнялись на SAXS/WAXS установке, сконструированной обществом Фраунгофера на кафедре рентгеновской микроскопии Университета Вюрцбурга, Германия (Fraunhofer NCTS at the Chair of X-ray Microscopy of University Würzburg, Germany). Установка включает источник излучения Rigaku MicroMax-007 HF и детектор Dectris Eiger R 1M. Расстояние между образцом и детектором варьируется в пределах от 6 см до 3.5 м, что позволяет проводить измерения в интервале q от 0.005 and 5 1/\AA . Измерения проводили при вакууме ниже 0.1 мбар для предотвращения рассеяния

воздухом. Образцы были запечатаны в кварцевых капиллярах с внутренним диаметром 1 мм и толщиной стенки около 10 мкм. Представленные эксперименты проводились на расстояниях между образцом и детектором 572.1, 1767.5 и 3267.5 мм с временем интегрирования 2 часа. Все расстояния были откалиброваны с использованием бегената серебра в качестве стандарта. Кроме того, все данные были откалиброваны для перехода к абсолютной интенсивности рассеяния с помощью стандарта Glassy Carbon, используя описанный в работах [162,163] метод.

Измерения МУРР на образцах стекла, содержащего наночастицы CdS, выполнялись на установке для рентгеновской дифракции BRUCKER NANOSTAR (Jülich Center for Neutron Science (JCNS), г. Юлих, Германия) с использованием рентгеновского излучения Cu K α с длиной волны 154.18 пм и системы детектирования VANTEC 2000. Получение параллельного монохроматического пучка высокой интенсивности осуществляется с помощью системы коллимации MONTEL с тремя отверстиями, которая позволяет добиться высокого разрешения даже при малом времени измерения. Диапазон вектора рассеяния q в эксперименте составлял от 0.005 до 0.3 1/Å. Рабочие расстояния образец–детектор составляли 60, 270, 670 и 1070 мм. Пути прохождения рентгеновского пучка полностью вакуумированы. Измерительная камера снабжена подвижной платформой (в направлениях OX и OY), что позволяет сканировать рентгеновскими лучами до 18 образцов в автоматическом режиме, причем для каждого образца можно выбирать свой собственный режим. Данные записываются посредством соответствующего программного обеспечения.

Измерения МУРН на образцах коллоидных растворов и стекла, содержащих наночастицы CdS проводились с использованием высокомонокроматических тепловых нейтронов с длиной волны 500 и 1200 пм на рабочих станциях KWS-2 и KWS-3 нейтронного реактора FRM II (Jülich Center for Neutron Science (JCNS) at the Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ) Гарчинг, Германия) [164], соответственно. Диапазон измерений вектора рассеяния q в экспериментах с растворами и стеклами составлял 0.003-0.2 1/Å и 0.0003-0.035 1/Å, соответственно. Для получения

высокого контраста при приготовлении коллоидных растворов использовалась тяжелая вода вместо обычной. Раствор помещался в ячейку Hellma высокой точности с длиной оптического пути 2 мм, чтобы избежать сильного поглощения ядрами Cd, и площадью $2 \times 2 \text{ см}^2$ для увеличения статистики измерений. Коррекция фона была сделана с использованием пустых ячеек для образцов и измерения рассеяния карбида бора при тех же условиях. Для коррекции чувствительности детектора и перехода к абсолютной интенсивности рассеяния использовали оргстекло (Plexiglas) в качестве стандартного образца.

2.2.2 Динамическое рассеяние света

Гидродинамический диаметр (D_h) и дзета-потенциал (ζ) частиц дисперсной фазы непосредственно в коллоидном растворе определены методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.) (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург). В качестве источника излучения использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения 633 нм. Детектор обратного рассеянного излучения располагался под углом 173° по отношению к прошедшему лучу. Измерения проводили при температуре 25°C .

В основе метода ДРС лежит анализ флуктуаций интенсивности света, рассеянного частицами, находящимися в состоянии хаотического броуновского движения [165,166]. Броуновское движение дисперсных частиц в жидкой среде вызывает флуктуации локальной концентрации частиц, которые в свою очередь приводят к локальным неоднородностям показателя преломления и, соответственно, к флуктуациям интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через такую среду. Скорость флуктуации интенсивности зависит от размера частиц. Коэффициент диффузии частиц обратно пропорционален характерному времени релаксации флуктуаций интенсивности рассеянного света. Это характерное время является временем затухания экспоненциальной временной корреляционной функции рассеянного света. Размер

частиц (гидродинамический диаметр) D_h рассчитывается по формуле Стокса-Эйнштейна:

$$D_h = \frac{kT}{3\pi\eta D}, \quad (2.5)$$

где k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура;

η – вязкость;

D – коэффициент диффузии.

Следует отметить, что под гидродинамическим диаметром понимают размер рассеивающих центров, состоящих из наночастиц CdS, стабилизирующей органической или неорганической оболочки и сольватной оболочки из молекул дисперсионной среды [131]. Таким образом, диаметр, определяемый с помощью этой методики, представляет собой диаметр сферы, который имеет тот же коэффициент трансляционной диффузии, что и отдельная наночастица. Коэффициент трансляционной диффузии зависит не только от размера «ядра» частицы, но и от структуры ее поверхности, а также от концентрации и типа ионов в среде. Таким образом, метод ДРС является эффективным для изучения факторов, влияющих на размер наночастиц и стабильность полученных коллоидных растворов.

Кроме этого, метод ДРС позволяет изучать стабильность коллоидных растворов по результатам измерения ζ -потенциала, или электрокинетического потенциала, который является одним из важнейших факторов устойчивости коллоидных растворов. ζ -потенциал возникает в результате накопления электрических зарядов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Он измеряется в плоскости скольжения и является частью потенциала диффузного слоя. Плоскость скольжения образуется в результате того, что при движении дисперсных частиц наиболее удаленная от поверхности наночастицы часть диффузного слоя не участвует в движении, а остается неподвижной. Поэтому появляется нескомпенсированность поверхностного заряда частицы и становятся возможными электрокинетические явления. Анализ величины ζ -потенциала обеспечивает

понимание механизмов диспергирования и их контроль на уровне электростатических взаимодействий. Для полной электростатической стабилизации значение ζ -потенциала должно быть между $|30|$ и $|60|$ мВ [167].

Для измерения ζ -потенциала используют явление электрофореза, то есть движения заряженных частиц относительно жидкости, в которой они распределены, под действием приложенного электрического поля. В условиях электрофореза частицы движутся со скоростью, которая зависит от напряженности электрического поля, диэлектрической постоянной среды, вязкости и ζ -потенциала. Дзета-потенциал ζ соотносится с электрофоретической подвижностью уравнением Генри

$$\zeta = \frac{3 U_E \eta}{2 \varepsilon f}, \quad (2.6)$$

где U_E – электрофоретическая подвижность;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

η – вязкость;

f – функция Генри.

2.2.3 Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ

Структуру, морфологию и химический состав наночастицы CdS из коллоидного раствора исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai TF12 и FEI Tecnai TFF20 (Institute for Electron Microscopy and Nanoanalysis and Center for Electron Microscopy, Graz University of Technology, г. Грац, Австрия) при максимальном ускоряющем напряжении 120 и 200 кВ, соответственно, а также JEOL JEM-2010 (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск) с ускоряющим напряжением от 80 до 200 кВ. Коллоидный раствор капали на медную сетку с углеродным покрытием и помещали в микроскоп. Атомный состав определяли методом энергодисперсионного анализа

(ЭДА). Структуру образцов определяли методом электронной дифракции (микродифракция). Для расчета межплоскостных расстояний d_{hkl} получили профили интенсивностей дифракционных колец на электронограмме образца и определили значения их радиусов R . Значения d_{hkl} рассчитывали по формуле

$$d_{hkl} = B/R, \quad (2.7)$$

где $B = \lambda L$ - постоянная прибора (λ – длина волны электронов, Å; L – эффективная длина камеры, мм).

Химический состав образцов, содержащих наночастицы CdS, определили с использованием стандартной системы энергодисперсионного спектрометра на основе детектора X-Max^N 50 в сканирующем электронном микроскопе с фокусировкой ионного пучка LYRA3 (TESCAN) (демо-центр TESCAN, г. Санкт-Петербург). ЭДА проводился методом линейного сканирования поверхности образца при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка электронов 1.5 нА и фокусном расстоянии 3 мм. Для усреднения получаемых данных проводили анализ нескольких областей поверхности образцов. Для получения хорошей статистики время съемки каждого спектра было таким, чтобы в одном спектре набрать 300 000 рентгеновских импульсов. Перед проведением ЭДА на образцы напылялся углерод на установке Q150R E (Quorum Technologies, Великобритания) методом термического испарения углеродной нити. Использованный тип нити и подобранные настройки позволили получить слой углерода толщиной порядка 15 нм, достаточный для обеспечения стекания заряда без значительного изменения морфологии поверхности образцов.

2.2.4 Рентгеновская дифракция

Рентгенодифракционные измерения синтезированных образцов стекла с наночастицами CdS выполнили в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении на дифрактометре *Shimadzu XRD-7000* (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург) в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ в интервале углов 2θ от 5° до 40° с

высоким временем (10 сек) экспозиции в каждой точке. Рентгенодифракционные измерения синтезированных образцов коллоидных растворов с наночастицами CdS выполнили в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении на автодифрактометре STADI-P (STOE) (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург) в геометрии Брэгг-Брентано в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ в широком интервале углов 2θ от 10 до 80° высоким временем (10 сек) экспозиции в каждой точке. Для аттестации образцов по фазовому составу применяли программные пакеты Match! со встроенной базой данных Crystallography Open Database (COD) и WinXPow со ссылками на кристаллографическую базу Powder Diffraction Database (PDF).

Средний размер наночастиц в образцах оценивали как размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $\langle D_{\text{ОКР}} \rangle$ методом Вильямсона-Холла [168]. Аппроксимация профиля пиков проводилась с использованием функции псевдо-Фойгта, которая представляет собой взвешенную суперпозицию функций Гаусса и Лоренца [168]:

$$V(\theta) = ca \left[1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2}{\theta_L^2} \right]^{-1} + (1 - c)a \exp \left[-\frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\theta_G^2} \right], \quad (2.8)$$

где c – относительный вклад функции Лоренца в общую интенсивность пика;

θ_L и θ_G – параметры распределений Лоренца и Гаусса, соответственно;

a – нормирующий множитель интенсивности;

θ_0 – положение максимума функции и пика.

Поскольку используемое в эксперименте рентгеновское излучение состоит из двух длин волн $\lambda_1 = 154.056$ и $\lambda_2 = 154.439$ пм ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$), то каждый пик давал дублет с интенсивностью 0.497 от основной линии $\text{CuK}\alpha_1$. В связи с этим, для описания одного пика использовали суперпозицию двух функций псевдо-Фойгта (2.8): $V(\theta) = V_1(\theta) + 0.497 \cdot V_2(\theta)$. Положения максимумов $\theta_{0,1}$ и $\theta_{0,2}$ в соответствии с законом Вульфа-Брэгга связаны через межплоскостное расстояние, соответствующее данному пику, по формуле:

$$2\theta_{0,2} = 2 \arcsin \left[(\lambda_2 / \lambda_1) \sin(2\theta_{0,1} / 2) \right]. \quad (2.9)$$

Параметры a , c , θ_0 , θ_L и θ_G для каждого пика рассчитывали путем аппроксимации экспериментальной дифракционной картины методом наименьших квадратов.

Размер $\langle D_{\text{ОКР}} \rangle$ определяли по формуле

$$\langle D_{\text{ОКР}} \rangle = K_{hkl} \cdot \lambda / \cos \theta \cdot \beta(2\theta) = 1 / \beta^*(2\theta = 0), \quad (2.10)$$

где $\beta^*(2\theta) = \beta(2\theta) \cos \theta / \lambda$ – приведенное уширение;

$\beta(2\theta)$ – полное уширение пика, являющееся суперпозицией размерного β_s и деформационного β_d уширений.

Таким образом, средний размер ОКР определяли, экстраполируя зависимость $\beta^*(s)$ для каждого дифракционного пика на значение вектора рассеяния $s = 2(\sin \theta) / \lambda = 0$, а величину микродеформации кристаллической решетки находили из наклона этой прямой.

Межплоскостные расстояния d_{hkl} определяли по уравнению Вульфа-Брэгга:

$$d_{hkl} = n\lambda / (2\sin\theta_0) \quad (2.11)$$

где $n = 1, 2, 3$ и тд – порядок отражения.

Точность определения d_{hkl} (Δd_{hkl}) зависит от точности нахождения угла дифракции θ ($\Delta\theta$), и при прочих равных условиях тем меньше, чем больше угол θ . При стандартных измерениях можно принять, что во всем диапазоне углов $\Delta\theta = 0.05^\circ$, а для d_{hkl} выполняются следующие условия: а) $d_{hkl} > 150$ пм, $\Delta d_{hkl} = 2$ пм; б) $d_{hkl} < 150$ пм, $\Delta d_{hkl} = 1$ пм.

2.2.5 Оптическая абсорбционная и люминесцентная спектроскопия

Оптическая спектроскопия является одним из основных инструментов исследования люминесцентных материалов. Спектры оптического поглощения (ОП) были получены при комнатной температуре на спектрофотометрах Shimadzu UV-3600, FS-5 Edinburgh Instruments (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург) и Perkin Elmer Lambda 35 (Физико-технологический институт УрФУ, г. Екатеринбург) в диапазоне от 190 до 900 нм.

Фотолюминесценция образцов при возбуждении в УФ-диапазоне (380 нм) при комнатной температуре регистрировалась на спектрофлюориметре Cary Eclipse, FS-5 Edinburgh Instruments (Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург) в диапазоне 230-1600 нм и Perkin Elmer 55 LS (Физико-технологический институт УрФУ, г. Екатеринбург) в диапазоне от 420 до 900 нм.

Кривые затухания ФЛ при нескольких длинах волн регистрации в пределах полосы ФЛ (500, 610 и 680 нм) при возбуждении фотонами с длиной волны 380 нм при комнатной температуре определяли в диапазоне от 7.83 нс до 3.56 мкс в режиме коррелированного во времени подсчета одиночных фотонов на спектрофлюориметре Horiba Fluorog 3 (Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток). Ограничение съемки кинетики затухания ФЛ длиной волны 680 нм связано со значительным падением чувствительности ФЭУ начиная с 700 нм. Кроме этого, использование в качестве источника излучения светодиода небольшой мощности не позволило зафиксировать сигнал на ФЭУ в области 800-950 нм в связи с возбуждением ФЛ небольшой интенсивности.

2.2.6 Определение абсолютного квантового выхода

Квантовый выход фотолюминесценции является важным параметром для характеристики люминесцентных материалов. Абсолютное значение КВ (АКВ) представляет собой отношение количества фотонов, которое излучает материал, к количеству фотонов, им поглощенных. Абсолютный квантовый выход ФЛ в полосе от 400 до 880 нм при возбуждении фотонами с длиной волны 380 нм определяли на спектрофлюориметре FS5 (Edinburgh Instruments) с детектором в режиме единичного счета фотонов и интегрирующей сферой при комнатной температуре с шагом 1 нм и времени интеграции 1 сек в точке для лучшей статистики.

Значение АКВ рассчитывали, как отношение испущенных фотонов к поглощенным, по формуле:

$$\varphi_{\text{abc}} = \frac{E_{\text{sam}} - E_{\text{ref}}}{L_{\text{ref}} - L_{\text{sam}}}, \quad (2.12)$$

где E_{sam} – интегральная интенсивность ФЛ исследуемого образца;

E_{ref} – интегральная интенсивность ФЛ матрицы или растворителя (стекло без КТ или вода);

L_{sam} – интегральная интенсивность прошедшего через образец возбуждающего излучения;

L_{ref} – интегральная интенсивность возбуждающего излучения, прошедшего через матрицу или растворитель.

2.2.7 Модель композита на основе наночастиц CdS в стекле

Для визуализации внутренней структуры образцов стекла с наночастицами CdS с точки зрения распределения полупроводниковых наночастиц по размерам и величины диэлектрической прослойки между ними на основе результатов МУР было проведено моделирование структуры композита CdS-стекло с помощью программы, написанной магистрантом кафедры ФМПК ФТИ УрФУ Д. С. Путьским при участии автора в компьютерной среде Borland Delphi 7 [151]. В основу построения компьютерной модели в качестве критериев адекватности были использованы следующие условия: система композита является сильно разбавленной; частицы сферические; неупорядоченное распределение наночастиц в трехмерном ограниченном пространстве матрицы при исключении случая их наложения; объемное и количественное распределение частиц по размерам совпадает с результатами МУР; значение объемной концентрации сульфида кадмия соответствует экспериментальному. Алгоритм, по которому строится компьютерная модель, можно описать следующим образом:

- задается случайный массив координат x , y и z ;
- считаются значения максимума распределения и среднеквадратическое отклонение (СКО);

- генерируются значения диаметров частиц (преобразование Бокса-Мюллера);
- отсеиваются лишние значения по формуле расстояния между двумя точками в пространстве;

- рассчитывается объемная концентрация наночастиц;
- строятся 3D модель и проекции на разные плоскости;
- результаты (концентрация и распределение по размерам) выводятся на экран.

В результате программа выдает изображение (рисунок 2.2) смоделированного объекта, сечение, размер которого выбирается заранее оператором, общее количество частиц и количество частиц в выбранном сечении, объемную концентрацию сульфида кадмия в образце, а также выводит в Microsoft Excel координаты и диаметры сгенерированных частиц.

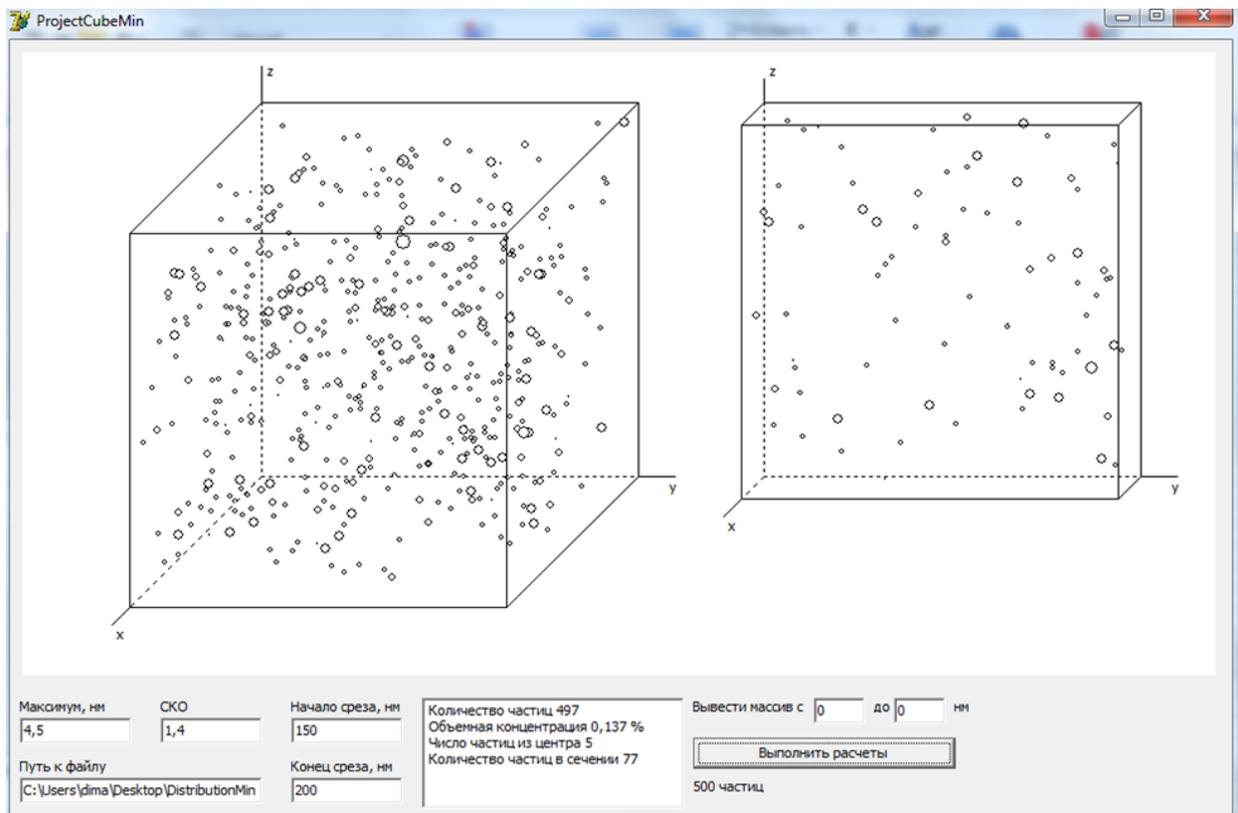


Рисунок 2.2 – Изображение и результаты моделирования структуры композита «наночастицы CdS-стекло»

Кроме этого с помощью Microsoft Excel программа автоматически выводит графики количественного и объемного распределения наночастиц по размерам, график распределения расстояний между всеми частицами, взятыми попарно, и

график распределения расстояний между произвольно взятыми из центральной области и всеми остальными частицами. Результатом работы программы также является парная функция распределения расстояний между поверхностями ближайших наночастиц, которая выводится в приложение Microsoft Excel автоматически после выполнения всех расчетов. Для уточнения получаемых результатов в программу была добавлена функция набора статистики. При моделировании последовательно просчитывается сто различных вариантов заполнения пространства частицами в соответствии с заданными начальными условиями.

Таким образом, имеется возможность выбора максимума распределения частиц по размерам, а также значения СКО, что позволяет использовать для моделирования данные, наиболее близкие к экспериментальным значениям.

2.2.8 Дополнительные методики и статистическая обработка экспериментальных данных

Для изучения процесса стабилизации наночастиц CdS молекулами ЭДТА проводились измерения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на протонах в растворе на спектрометре Bruker Ascend 400 MHz (Институт органической химии им. И.Д. Зелинского РАН, г. Москва) при 400 МГц и температуре 296 К. Протоны в ЭДТА и в его комплексах способны к процессам внутримолекулярного обмена и, таким образом, ЯМР-чувствительны [169–171]. ЭДТА⁴⁻ имеет четыре атома кислорода и два атома азота. Данная молекула может захватывать ион металла, используя все шесть из этих донорных атомов, чтобы образовать октаэдрическую гексакоординатную структуру. Предыдущие исследования ЯМР на протонах комплексов ЭДТА с металлами показывают, что в зависимости от характеристик координационных связей металл-азот и металл-кислород, можно наблюдать при комнатной температуре дуплет АВ или синглет ацетат-метиленовых протонов в комплексе ЭДТА-металл [170,172,173]. Исследование ЯМР проводилось для

растворов, содержащих молекулы ЭДТА в трех состояниях: свободные молекулы (ЭДТА), комплексы молекул с ионами Cd (Cd-ЭДТА) и комплексы с наночастицами CdS (CdS-ЭДТА). Для спектрального исследования исходные ионные и коллоидные растворы смешивали со стандартом дейтерированной воды в соотношении 3:1 для подавления ^1H -сигнала от протонов в молекулах воды.

Иммобилизация МПС на наночастицах подтверждалась данными ИК спектроскопии, выполненной на инфракрасном фурье-спектрометре Nicolet 6700, Thermo Electron Corporation с приставкой для измерения нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Smart Orbit (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург).

Содержание серы в полученных образцах стекла определялось титриметрическим методом (Уральский институт металлов, г. Екатеринбург). В основе метода лежит сжигание навески измельченного образца в потоке кислорода при температурах от 1250 до 1350 °С. При этом происходит образование двуокиси серы, которая поглощается водой с образованием сернистой кислоты. Последующее титрование раствором йодид-йодата калия в присутствии индикатора крахмала позволяет рассчитать концентрацию серы. Для проведения анализа образцы стекла были размолоты в агатовой ступке и просеяны для получения частиц около 100 мкм.

Экспериментальные данные МУР были обработаны с использованием программного обеспечения, доступного на лабораторном оборудовании или рабочей станции, согласно стандартной методике, которая включает корректировку радиальных интегрированных профилей интенсивности на пропускание, толщину образца, эффективность детектора и пустого пучка (без образца) в соответствии с [174,175]. Далее данные были обработаны программой IRENA (IgorPro), которая позволяет моделировать рассеяние от нескольких популяций частиц с учетом как форм-фактора, так и структурного фактора [158].

Для описания распределения наночастиц по размерам, полученного по результатам МУР, ДРС и ПЭМ, использовали логарифмически-нормальный закон [158]:

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.13)$$

где $f(x)$ – плотность вероятности случайной величины x ;

μ – математическое ожидание случайной величины x ;

σ – ее среднее квадратическое отклонение.

Использование логнормальной функции для описания распределения частиц по размерам обусловлено несколькими факторами. Во-первых, в исследуемых системах частицы не могут быть меньше определенного значения (критический радиус зародыша). Во-вторых, нельзя исключать, что эффект от факторов, влияющих на образование и рост частиц (температура, время, локальный состав, скорость диффузии и др.), накапливается в зависимости от предыдущего их количества. Кроме того, осложняющее влияние на вид распределения оказывают продукты химической реакции, образование частиц различного состава и сложная морфология частиц.

Спектры оптической абсорбции, спектры ФЛ и затухания ФЛ обрабатывались с помощью программных пакетов OriginPro и SigmaPlot 11.2. При анализе спектров ФЛ и возбуждения ФЛ использовали методику разложения полос свечения на индивидуальные гауссовы составляющие. Аппроксимация экспериментальных спектров проводилась методом наименьших квадратов. Критерием достоверности проведенной аппроксимации являлось значение $R^2 > 0.999$.

Кинетические кривые затухания ФЛ были аппроксимированы линейной комбинацией трех или четырех экспоненциальных функций $I(t) = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i}$, где I это интенсивность ФЛ; $i=1\dots 4$; амплитуда A_i и время τ_i – это рассчитываемые параметры. Среднее время затухания ФЛ $\langle \tau \rangle$ определялось по формуле [176]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_j A_j \tau_j} \quad (2.14)$$

Для полученных образцов по спектрам оптического поглощения согласно теории Тауца [177] определили тип оптического перехода, вычислили значение

ширины запрещенной зоны E_g , а также по формуле 1.4 из раздела 1.1.3 оценили средний размер образовавшихся полупроводниковых наночастиц CdS.

2.3 Предварительные эксперименты по синтезу наночастиц CdS в матрице стекла

В ходе изучения фундаментальных аспектов размерного квантования возрос интерес к изучению условий образования и свойств полупроводниковых наночастиц в аморфных матрицах [1,2,17,151,178,179]. В качестве объектов активно использовали коммерческие цветные стекла, которые содержали наночастицы CdS_xSe_{1-x} . Содержание селена позволяет изменять край оптического поглощения в более широком диапазоне. Однако, в работе [1] было установлено, что размерные квантовые эффекты необходимо изучать на стеклах, содержащих один сорт наночастиц (или CdS, или CdSe и тд). Это обусловлено значительным влиянием неконтролируемого изменения состава и стехиометрии образующихся наночастиц CdS_xSe_{1-x} , представляющих собой твердый раствор замещения. В конечном итоге, разделение размерных эффектов и вклада от нестехиометрии становится трудновыполнимой задачей. Данное наблюдение привело к появлению большего числа работ, посвященных синтезу наночастиц CdS в стеклах различного состава и изучению их оптических свойств [16,97,98,150,180]. Важно отметить, что синтез стекла с наночастицами CdS требует особого внимания к выбору исходных компонентов и оптимизации условий синтеза матрицы. Важными этапами работы являются выбор исходных компонентов, температурно-временных режимов синтеза, отжига и дополнительной термообработки для формирования наночастиц.

Обзор литературы по синтезу стекол, содержащих полупроводниковые наночастицы, позволяет заключить, что основными компонентами для матрицы являются следующие оксиды кремния (SiO_2), цинка (ZnO), натрия (Na_2O), калия (K_2O) и бора (B_2O_3). Кроме этого отмечается, что после плавления исходных компонентов стекла и закалки сера находится в соединении с ионами цинка, а не

кадмия. При этом окрашивание происходит только в результате формирования и роста частиц CdS после дополнительной термообработки [146,147]. Таким образом, оксид цинка принимает активное участие в образовании наночастиц CdS в матрице стекла согласно реакции $ZnO + CdS \leftrightarrow ZnS + CdO$ [146,147]. Обратимость реакции позволяет цинку удерживать серу при высоких температурах, а в процессе дополнительной термообработки около температуры стеклования отдавать ее кадмию. В стекле ион цинка участвует в формировании структурной сетки, и вследствие большого сродства к сере связывает ее ионы в аморфной матрице. Высокое значение теплоты образования химической связи цинка-сера свидетельствует о формировании тетраэдрических кластеров на основе цинка в окружении серы. Наличие в шихте щелочных оксидов и борного ангидрида облегчает ее плавление благодаря их способности разрушать кремнекислородный каркас. Более низкие температуры синтеза (до 1500 °С) по сравнению с температурой плавления чистого диоксида кремния (1700 °С) позволяют снизить улетучивание компонентов в период плавления шихты.

В ходе предварительных экспериментов было синтезировано 6 серий стекол разного состава (таблица 2.1). Синтез серии 1 проводился из измельченного листового стекла, смешанного с микрокристаллическим сульфидом кадмия. Синтез стекол серии 2-6 проводили, используя в качестве исходных компонентов порошки оксидов (SiO_2 , ZnO), карбонатов (K_2CO_3 , Na_2CO_3), неорганических кислот (H_3BO_3) и сульфидов (CdS).

Отжиг для снятия остаточных напряжений в полученных образцах стекла представляет собой изотермическую выдержку при температуре около температуры размягчения стекла с последующим медленным охлаждением по определённому режиму. Для расчета режима отжига использовали стандартную методику, описанную в [181].

Для выделения нанокристаллической фазы CdS образцы стекла подвергали дополнительной термообработке, заключающейся в нагревании в электрической муфельной печи на воздухе в изотермическом режиме вблизи температуры стеклования (для данного состава $T_g = 510$ °С [182]). Так как размер и количество

наночастиц. При уменьшении продолжительности синтеза до 3.5 часов содержание серы в стекле уменьшается в десять раз по сравнению с исходным. В данном случае достаточно дополнительной термообработки в течение 24 часов при температуре 600 °С для формирования наночастиц CdS в стекле. Для синтеза стекол серии 1-4 использовали два типа порошков CdS – микрокристаллический и наноразмерный. В случае добавления в шихту наноразмерного порошка, в результате температурной обработки при различных режимах не наблюдалась окраска образцов, то есть образование наночастиц CdS не происходило. Кроме того, химический анализ показал следовое содержание серы в данном стекле порядка 0.0008 масс. %. С учетом полученных результатов, для синтеза последующих образцов при приготовлении шихты использовали микрокристаллический порошок CdS.

Таким образом, результаты предварительных экспериментов позволили установить состав стекла, прекурсоры для получения наночастиц CdS, оптимальную продолжительность синтеза, режимы отжига и дополнительной термообработки.

2.4 Выводы по главе 2

1. Выбраны основные объекты исследования и методики их синтеза, которые позволяют сформировать наночастицы CdS в двух матрицах – силикатном стекле и водной среде, а также использовать несколько видов стабилизирующих оболочек.

2. Описан комплекс современных экспериментальных методик для получения достоверных сведений о размере и распределении по размерам наночастиц, их фазовом составе, атомной структуре и морфологии в исследуемых образцах.

3. Приведено описание экспериментальных методик, позволяющих получить сведения о состоянии коллоидных наночастиц непосредственно в водном растворе

для установления влияния условий синтеза на гидродинамический размер и механизм их стабилизации.

4. Приведено описание экспериментальных и расчетных методик, позволяющих установить и визуализировать структуру нанокompозита на основе наночастиц CdS в матрице стекла.

5. Описан комплекс современных экспериментальных методик, позволяющих получить достоверные данные об оптических и люминесцентных свойствах исследуемых образцов, в том числе эксперименты по кинетике затухания ФЛ и определению квантового выхода ФЛ.

6. Установлен состав стеклянной матрицы, оптимальные температурно-временные режимы синтеза, отжига и дополнительной термообработки.

ГЛАВА 3. НАНОЧАСТИЦЫ CdS В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ СТЕКЛА

В данной главе приводится подробное описание синтеза композита на основе наночастиц CdS, диспергированных в диэлектрической матрице силикатного стекла. Полученные композиты аттестованы по размерам наночастиц, их морфологии, кристаллической структуре и оптическим свойствам. Высокотемпературный синтез композита проводился на кафедре технологии стекла Департамента строительного материаловедения ИНМиТ УрФУ, г. Екатеринбург.

Основной материал данной главы изложен в работах [184–191].

3.1 Синтез наночастиц в матрице стекла

На основе обзора литературы и предварительных экспериментов в качестве матрицы было выбрано стекло, содержащее SiO_2 – 64, ZnO – 13, K_2O – 11, Na_2O – 9, V_2O_3 – 3 вес.%, в которое добавляли 0.9 вес.% микрокристаллического CdS.

Было синтезировано две серии образцов силикатного стекла указанного состава. Схема синтеза стекла серии 1 с наночастицами CdS представлена на рисунке 3.1. Исходные порошковые компоненты измельчали и тщательно перемешивали в корундовой ступке, получая таким образом шихту. Далее шихту пересыпали в корундовый тигель и помещали в печь с карбид-кремниевыми нагревательными элементами при температуре 800°C . Температуру в печи поднимали до 1450°C и выдерживали расплав при данной температуре в течение 3 часов в атмосфере воздуха. После отлива расплава в графитовые формы, стекло закалялось на воздухе в течении 2-3 минут. Далее стекло помещалось в печь для отжига в течение 30 минут при температуре 550°C с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры. Отжиг направлен на снятие внутренних

напряжений в стекле, возникших в нём при закалке. В подобных условиях был проведен синтез эталона – стекла того же состава, но без введения порошка CdS в шихту.

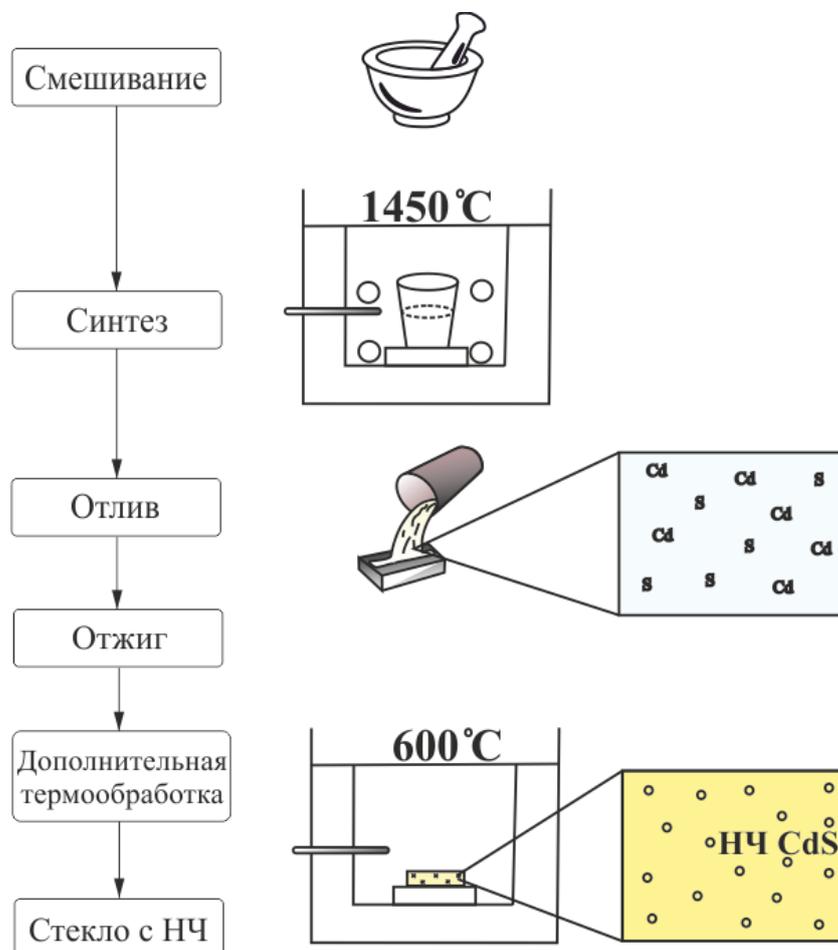


Рисунок 3.1 – Схема синтеза образцов Серии 1.

Охлажденные образцы, как эталона, так и стекла с CdS были бесцветными и прозрачными. Бесцветность и прозрачность эталона свидетельствовали о том, что используемые для синтеза исходные материалы не содержали примесей, вызывающих нежелательное окрашивание стекла. Отсутствие окраски образцов с добавками CdS после быстрого охлаждения расплава связано с тем, что ионы кадмия и серы сохранили свое равномерное гомогенное распределение в аморфной матрице на молекулярном уровне, и частицы CdS не сформировались. Для формирования наночастиц CdS образцы стекла подвергали дополнительной термообработке, заключающейся в нагревании на воздухе в изотермическом режиме вблизи температуры стеклования. В процессе дополнительной

термообработки за счет медленной диффузии происходит перераспределение ионов кадмия и серы в матрице стекла, вследствие чего образуется все больше связей Cd – S [146]. В результате этих процессов развивается типичная для CdS желтая окраска стекла. Как показали эксперименты, в результате прохождения аналогичных режимов дополнительной термообработки эталонное стекло без добавок CdS остаётся прозрачным и бесцветным. Этот факт подтверждает, что причиной появления желтой окраски в синтезированном стекле является именно образование частиц сульфида кадмия. Результаты предварительных экспериментов позволили определить оптимальный режим дополнительной термообработки, при котором образцы выдерживали при температуре 600 °С от 6 до 48 часов.

Синтез образцов стекла серии 2 проводился в печи в платиновом тигле при температуре 1440 °С в атмосфере воздуха в течение 1 часа (рисунок 3.2). Изначально в тигель помещалось 10 % шихты, которую нагревали до 1000 °С. После повышения температуры до 1300 °С образовывалось большое количество пузырей. Спустя час за четыре засыпки в тигель была помещена остальная шихта. После этого температуру повысили до 1440 °С, и стекломассу выдерживали в течение часа до удаления образовавшихся пузырей. После закалки на воздухе образцы помещались в печь для проведения отжига при температуре 550 °С в течение 30 минут с целью снятия внутренних напряжений. Охлаждение происходило в инерционном режиме вместе с печью до комнатной температуры.

В литературе нередко отмечается применение дополнительной термообработки в несколько стадий, что позволяет разделить процессы зародышеобразования и роста частиц новой фазы, что в свою очередь позволяет контролировать размеры и дисперсию растущих наночастиц [1,11,12,146]. В связи с этим, образцы серии 2 на первой стадии дополнительной термообработки выдерживали при температуре 500 °С в течение 20 часов. Вторую стадию дополнительной термообработки, на которой происходит рост наночастиц из зародышей, сформировавшихся на предыдущем этапе, проводили при температуре 600 °С в течение 6 и 24 часов.

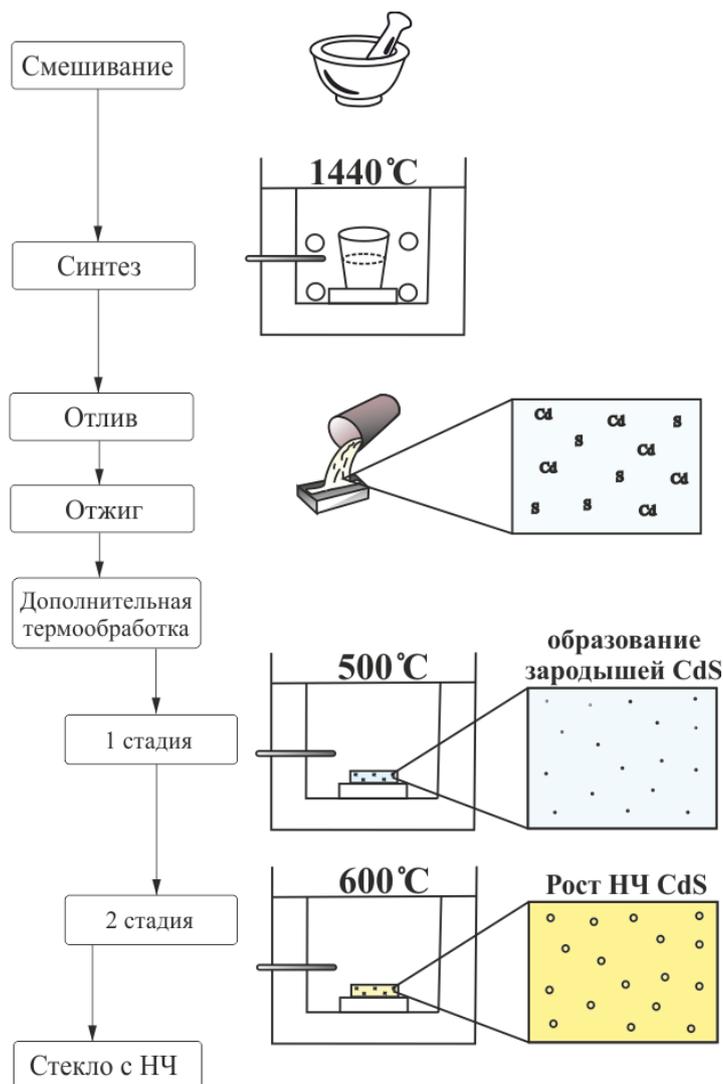


Рисунок 3.2 – Схема синтеза образцов Серии 2.

3.2 Исследование структуры, фазового состава и определение размера частиц в синтезированных образцах

Рентгенофазовый анализ. На дифрактограмме стекла с CdS после изотермической термообработки наблюдается диффузное гало в диапазоне углов $10\text{-}20^{\circ}$ (рисунок 3.3). Данный факт указывает на аморфное состояние образца. Дифракционные пики от кристаллической фазы наночастиц сульфида кадмия не проявляются вследствие малого размера и количества наночастиц в стекле. Таким образом, стандартный рентгено-дифракционный эксперимент в диапазоне больших углов рассеяния не позволяет провести фазовый анализ и определить

средний размер областей когерентного рассеяния, соответствующий размеру наночастиц CdS в матрице стекла.

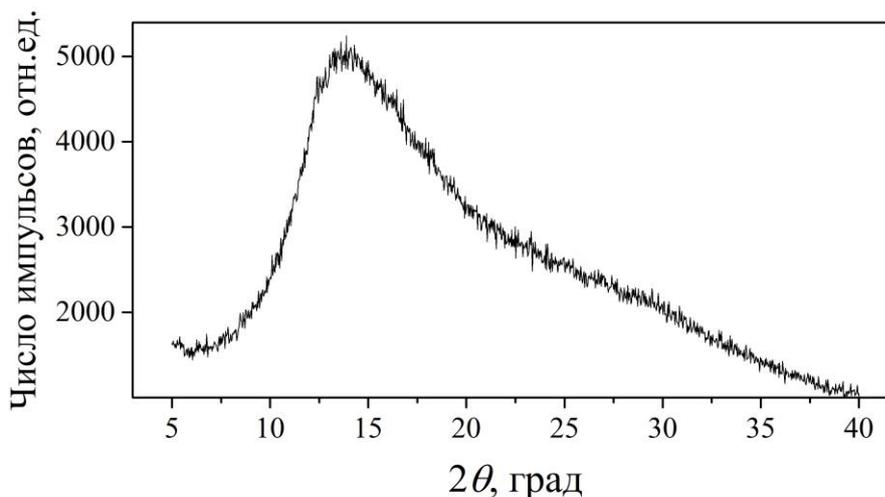


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма стекла серии 1 с наночастицами CdS после дополнительной термообработки при 600 °С в течение 48 ч.

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов. Спектры МУР на образцах стекла с CdS без термообработки и после 12, 24 и 48 часов при 600 °С представлены на рисунке 3.4. Рассеяние на образцах после 6 и 9 ч дополнительной термообработки не отличается от рассеяния на стекле, не подвергавшемся дополнительной термической обработке, что указывает не только на чрезвычайно малый размер наночастиц, но и на их небольшое количество. Рассеяние на образце стекла, имеющего в составе ионы кадмия и серы, но не подвергавшегося дополнительной термообработке, идентично рассеянию от стеклянной матрицы. Это свидетельствует о том, что на этапе отжига для снятия остаточных внутренних напряжений при температуре 550°С в течение 30 минут не происходит зародышеобразования наночастиц CdS.

Важным изменением в структуре спектра МУР является возрастающая с продолжительностью дополнительной термообработки интенсивность рассеяния для значений q больше 0.01 \AA^{-1} , что указывает на образование частиц CdS.

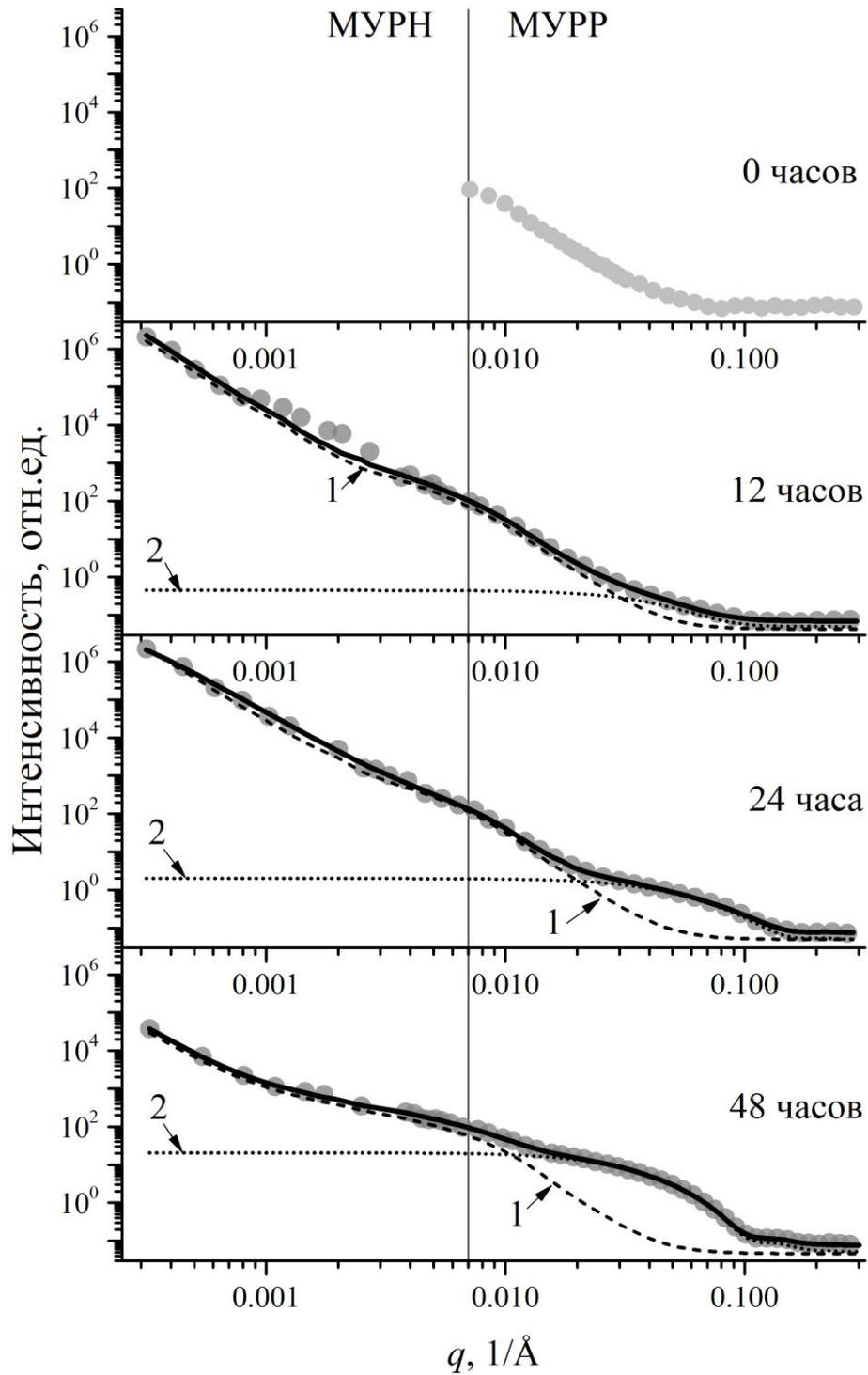


Рисунок 3.4 – Экспериментальные спектры МУРН и МУРР для образцов серии 1, не подверженных вторичной термической обработке (0 часов) и отожжённых в течение 12 , 24 и 48 часов при температуре 600°C. Черные сплошные линии обозначают модельные кривые, учитывающие рассеяние от матрицы стекла (1) и частиц CdS (2). Ошибка измерений не превышает размера символа (круг).

В работах [12,14] подобные колебания интенсивности рассеяния принимались как интерференционные максимумы, обусловленные существованием определенного порядка в распределении наночастиц в объеме матрицы стекла. Однако упорядоченное распределение частиц приводит к дополнительным интерференционным эффектам, что уменьшает интенсивность рассеяния при малых углах. Наблюдаемое увеличение интенсивности рассеяния после термообработки и отсутствие моодисперсного распределения частиц (рисунок 3.5) свидетельствует о том, что рассеяние на полученных образцах не связано с интерференционными эффектами вследствие пространственного упорядочения частиц CdS в матрице стекла, а вызвано только образованием и ростом частиц CdS.

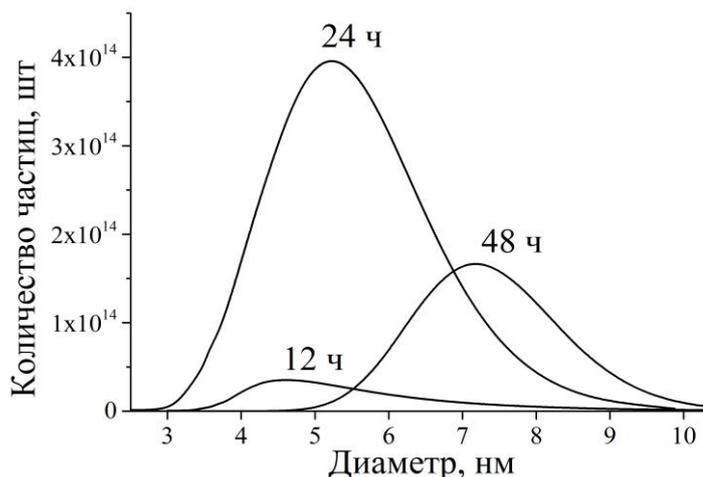


Рисунок 3.5 – Распределение частиц по размерам в образцах серии 1, подверженных дополнительной термической обработке в течение 12, 24 и 48 часов при температуре 600°C.

Для образцов, прошедших дополнительную термообработку в течение 12 ч, рассеяние на малых углах описывается моделью рассеяния на сферических частицах со средним диаметром 4.8 нм (таблица 3.1). Однако этот подход оказывается неточным для описания функции рассеяния на образцах с более длительной термообработкой. В этом случае экспериментальные данные описываются моделью рассеяния на эллипсоиде с аспектным отношением 3. Размер эллипсоидов и количество осажденного CdS с увеличением продолжительности термообработки увеличивается (таблица 3.1.)

Таблица 3.1 – Параметры моделирования результатов МУР на наночастицах CdS в матрице стекла (серия 1).

| Распределение по размерам | Параметры моделирования | 12 ч | 24 ч | 48 ч |
|---------------------------|---|-------|------------------------------|----------|
| | <i>Форма</i> | Сфера | Эллипсоид, малая/большая оси | |
| Логнормальная функция | <i>Диаметр, нм</i> | 4.8 | 5.5/16.5 | 7.6/22.8 |
| | <i>FWHM, нм</i> | 1.8 | 2.5 | 2 |
| | <i>Отношение объемов CdS/glass, мм³/см³</i> | 0.06 | 0.5 | 1 |

Наблюдаемые методом МУР изменения среднего размера, распределения по размерам и формы частиц в стекле с увеличением продолжительности дополнительной термообработки (рисунок 3.4 и 3.5) не согласуются с теорией о росте частиц в стекле [77], согласно которой со временем происходит переход к режиму созревания Оствальда, когда доступный CdS перераспределяется с незначительными изменениями общего объема. Согласно данному механизму наночастицы стремятся к изотропному росту с образованием частицы со сферической формой, которые термодинамически более выгодны из-за минимизации общей поверхностной энергии [65]. Однако, полученные данные свидетельствуют, что наночастицы ведут себя как кластеры в коллоидном растворе, которые укрупняются путем сцепления друг с другом вместо растворения меньших частиц и повторного осаждения ионов, как в случае созревания Оствальда. Наночастицы после 24 ч термообработки, соединяются вместе с некоторыми суммарными поверхностными изменениями, что указывает на механизм ориентированного присоединения – механизм роста в наномасштабных системах, в результате которого наночастицы с общими кристаллографическими ориентациями соединяются вместе, образуя наночастицу с анизотропной формой [192–194]. Для гексагональной структуры наночастиц CdS преимущественный рост возможен вдоль кристаллографического направления [001] [65].

Рассеяние при q меньше 0.01 1/\AA обусловлено флуктуациями плотности и концентрации компонентов матрицы стекла [13,195,196]. Данные неоднородности представляют собой вытянутые объекты диаметром 25 нм и длиной 1.7 мкм, размер

которых с увеличением продолжительности термообработки уменьшается. Подобные неоднородности образцов, связанные с плохо определенными агрегатами, были найдены в работе [13,15]. Результаты моделирования МУР свидетельствуют о наличии в матрице стекла дефекта, называемого «свиль», который обычно имеет форму нитей и может постепенно растворяться в процессе дополнительной термообработки [147].

Химический анализ на содержание серы. При введении 0.9 мас. % CdS ожидаемое содержание серы в стекле составляет 0.198 мас. %. Проведенный химический анализ показал уменьшение содержания серы по сравнению с изначальным в 5 раз, которого, однако, хватило для того, чтобы связаться с кадмием и образовать наночастицы CdS, что в дальнейшем подтвердилось окраской образцов и результатами оптической спектроскопии.

Результаты ЭДА подтверждают присутствие в образцах атомов Cd, S, Zn, Si, K, Na и O и свидетельствуют о равномерном распределении всех элементов, включая Cd и S (таблица 3.2). Улетучивание компонентов шихты во время высокотемпературного синтеза, неточное количественное определение легких элементов методом ЭДА и неточности метода в связи с его зависимостью от качества поверхности привели к наблюдаемой разнице между экспериментальным и теоретическим химическим составом стекла. Углеродный слой, напыленный на поверхность образца, не позволил определить содержание бора.

Таблица 3.2 –Элементный состав стекла.

| Элемент | Теоретический состав, ат. % | Экспериментальный состав, ат. % |
|---------|-----------------------------|---------------------------------|
| Si | 23.14 | 20.29±0.95 |
| O | 59.86 | 66.85±1.45 |
| Na | 6.31 | 6.79±0.41 |
| K | 5.08 | 3.58±0.29 |
| B | 1.87 | - |
| Zn | 3.47 | 2.37±0.42 |
| Cd | 0.16 | 0.09±0.08 |
| S | 0.16 | 0.04±0.02 |

Модель распределения наночастиц CdS в матрице стекла. Принимая во внимание результаты МУР, рентгенофазового и химического анализов, смоделировано распределение наночастиц CdS в матрице силикатного стекла. В случае, когда средний диаметр частиц составляет 4.8 нм (образец серии 1 после 12 ч при 600 °С, в котором частицы имеют сферическую форму), а объемная концентрация полупроводниковой фазы порядка 0.2 об.%, происходит равномерное заполнение объема полупроводниковыми наночастицами со средним значением диэлектрической прослойки между наночастицами около 15 нм (рисунок 3.6).

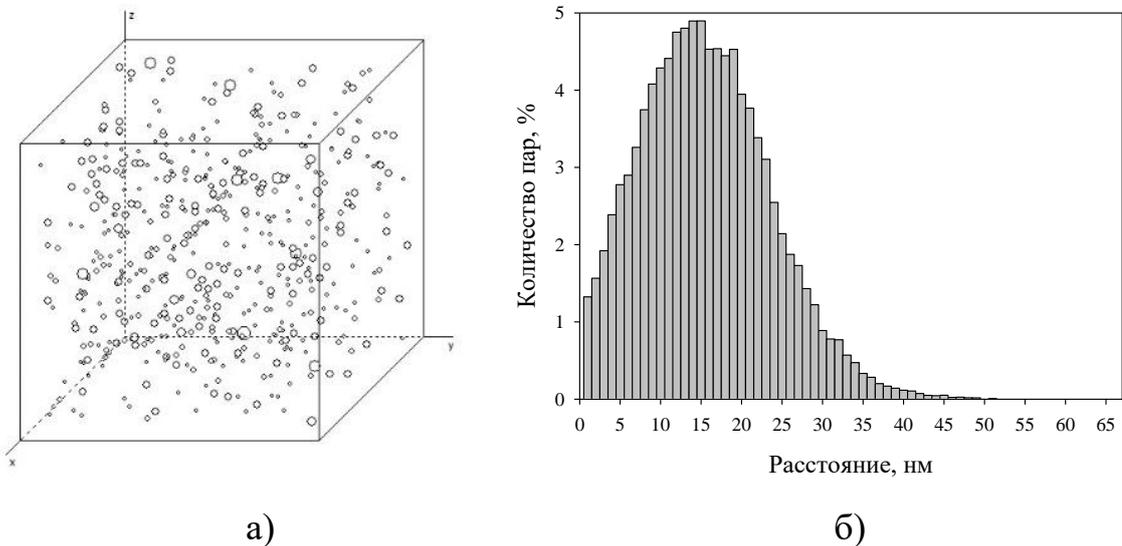


Рисунок 3.6 – а) Модель внутренней структуры композита «наночастицы CdS-стекло», ограниченной в пространстве кубом с размером ребра 300 нм. Диаметры кружков пропорциональны диаметру частиц, среднее значение которого составляет 4.8 нм со среднеквадратическим отклонением 1.3 нм.
 б) Функция парного распределения расстояний между поверхностями ближайших наночастиц со средним диаметром 4.8 нм.

3.3 Фотолюминесценция наночастиц CdS в матрице стекла

На рисунке 3.7а представлены спектры оптического поглощения и фотолюминесценции образцов стекла, *подверженного одностадийной дополнительной термообработке (серия 1)*. Край поглощения эталонного стекла без CdS находится около 330 нм. В стекле с наночастицами CdS наблюдается сдвиг края ОП в длинноволновую область от 350 до 550 нм. При этом на спектрах можно различить вклады от матрицы стекла и наночастиц CdS. ОП образцов серии 1, подвергавшихся дополнительной термообработке в течение 6 и 9 часов, определяется в основном поглощением матрицы стекла. С увеличением продолжительности термообработки вклад поглощения наночастиц сульфида кадмия увеличивается. Для образца, прошедшего дополнительную термообработку в течение 48 часов, спектр ОП обусловлен только поглощением наночастиц. Следует отметить, что на спектрах отсутствуют полосы, которые можно отнести к вкладу других фазовых компонентов в составе стекла. Этот факт подтверждает, что после дополнительной термообработки в стекле в виде другой фазы выделяется только CdS [16]. Кроме этого, наблюдаемый синий сдвиг края ОП по сравнению с микрокристаллическим CdS (при малой продолжительности дополнительной термообработки) свидетельствует о проявлении квантово-размерного эффекта, который также наблюдали в работах [1,2,16,97,98,150] при получении наночастиц в матрице стекла.

На рисунке 3.7б представлены спектры ОП образцов стекла, *подверженного двухстадийной дополнительной термообработке (серия 2)*. Наблюдаемый выраженный пик вблизи края ОП образца после 6 часов свидетельствует о формировании частиц меньшего размера и с более узким распределением по размерам, чем в случае одностадийной дополнительной термообработки. Подобная структура спектров ОП характерна для КТ в коллоидных растворах [4,23,25,26,92,127–129] и редко наблюдается для наночастиц в стеклах [1,2,197].

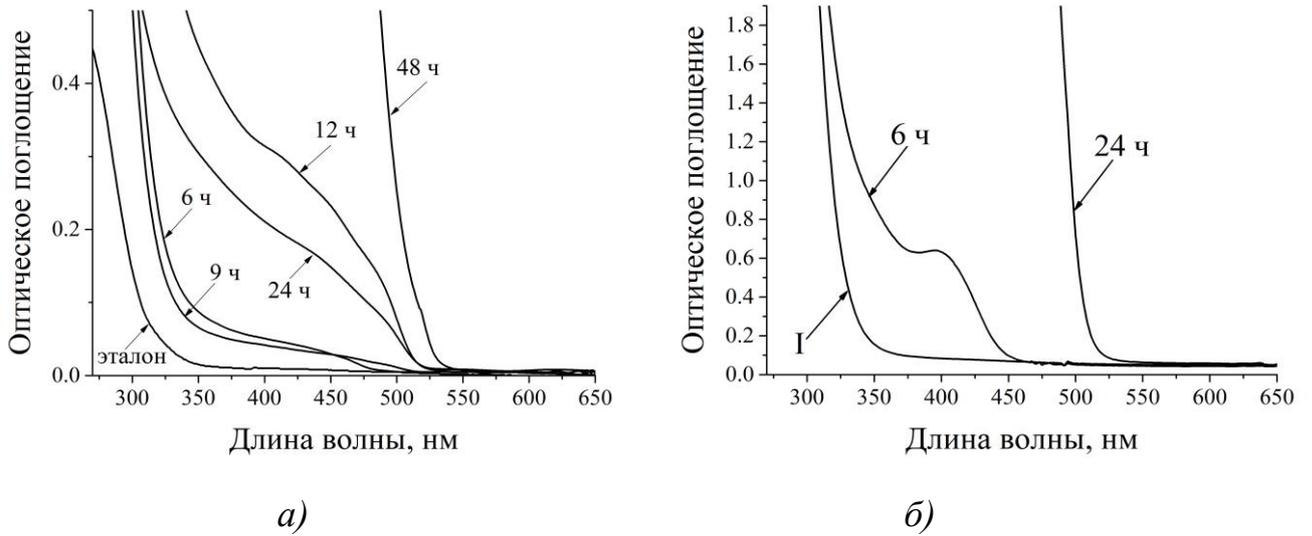


Рисунок 3.7 – Спектры оптического поглощения стекол после одностадийной (а) и двухстадийной (б) дополнительной термообработки и эталонного стекла без CdS. Римской I обозначен образец после первой стадии термообработки в серии 2.

По спектрам оптического поглощения образцов серии 1 и 2 вычислили значения ширины запрещенной зоны E_g по методу Тауца [177] и оценили средний размер (формула 1.4) образовавшихся в стекле полупроводниковых частиц CdS (таблица 3.3). Уменьшение E_g свидетельствует об увеличении размера частиц в процессе дополнительной термообработки. Сравнение с результатами МУР показывает, что диаметр наночастиц, рассчитанный по положению края оптического поглощения, завышен примерно в два раза. Это указывает на значительный вклад в оптическое поглощение от крупных частиц, сформировавшихся в стекле наряду с наночастицами.

Таблица 3.3 – Ширина запрещенной зоны стекол с наночастицами CdS и их средний диаметр в зависимости от продолжительности дополнительной термообработки при температуре 600 °С.

| Длительность термообработки, ч | E_g , эВ | $\langle D \rangle$, нм |
|--------------------------------|------------|--------------------------|
| <i>Серия 1</i> | | |
| 6 | 2.61 | 6 |
| 9 | 2.48 | 10 |
| 12 | 2.45 | 15 |
| 24 | 2.44 | 18 |
| 48 | 2.42 | - |
| <i>Серия 2</i> | | |
| 6 | 2.84 | 4 |
| 24 | 2.45 | 15 |
| 48 | 2.42 | >15* |
| Стекло без CdS | 4.1 | - |

*В данном образце по результатам анализа спектров поглощения определить размер не удалось, так как значение E_g для него соответствует E_{g0} (2.42 эВ) и размерный эффект не проявляется.

Спектры ФЛ образцов стекла с наночастицами CdS из серии 1 и 2 представлены на рисунках 3.8 и 3.9, соответственно. При возбуждении фотонами с энергией 3.3 эВ (380 нм) образцы проявляют ФЛ в виде широкой бесструктурной полосы в диапазоне от 450 до 1100 нм, что согласуется с полученными ранее результатами для наночастиц в стеклах [1,2,97,150,152,153]. С увеличением продолжительности дополнительной термообработки положение пика ФЛ постепенно смещается в красную область на 100 нм, что вызвано увеличением размера наночастиц CdS. Значительная ширина полос ФЛ может определяться рядом причин, среди которых безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения при взаимодействии наночастиц, наличие центров ФЛ с разными расстояниями в донорно-акцепторных парах внутри одной частицы, а также дисперсия наночастиц по размерам [92,115]. Фактором взаимодействия наночастиц можно пренебречь, так как согласно расчетам (раздел 3.2.), частицы в стекле разделены диэлектрической матрицей толщиной около 15 нм. Наличие нескольких

центров ФЛ, как и дисперсия по размерам, приводит к тому, что суммарная ФЛ формируется из набора полос ФЛ наночастиц разного размера с различными дефектами внутренней структуры.

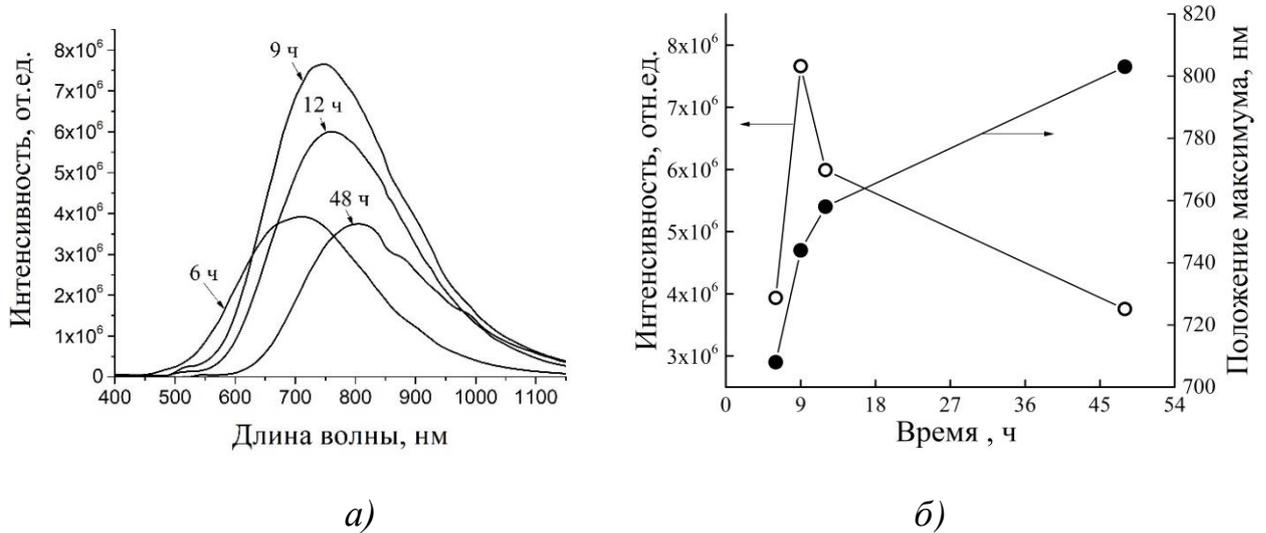


Рисунок 3.8 – а) Спектры ФЛ образцов стекла серии 1 после дополнительной термообработки при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6, 9, 12 и 48 часов при возбуждении фотонами с длиной волны 380 нм. б) Изменение интенсивности (открытые символы) и положения максимума (закрытые символы) ФЛ с увеличением продолжительности термообработки.

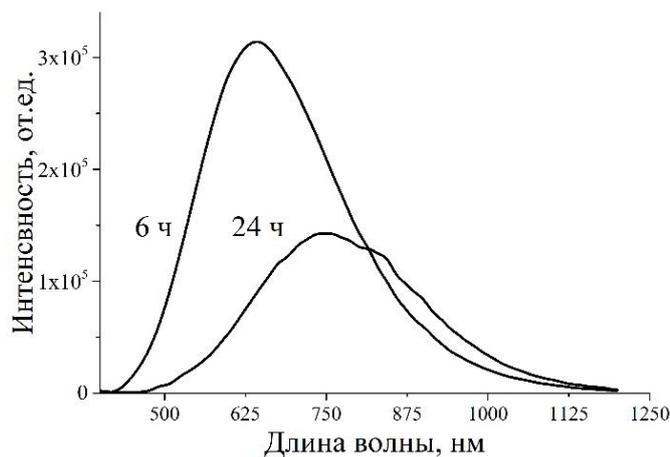


Рисунок 3.9 – Спектры ФЛ образцов стекла серии 2 после дополнительной термообработки при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 и 24 часов при возбуждении фотонами с длиной волны 380 нм.

Согласно литературным данным [92,99,100,103,109,112,113,116] такими центрами выступают дефекты кристаллической структуры, к которым относят

поверхностные состояния (оборванные связи), междуузельные ионы кадмия и серы, вакансии серы, вакансии кадмия (одионочные, в паре с вакансией серы или кислородом). Однако в литературе недостаточно экспериментальных данных и теоретических расчетов о возможных процессах рекомбинации с участием всех перечисленных дефектов. В работе [103] приведены экспериментальные данные по синтезу наночастиц CdS диаметром от 3.2 до 3.8 нм в желатиновой матрице, проанализирована их ФЛ и рассчитаны положения энергетических уровней дефектов относительно уровней дна ЗП и потолка ВЗ в наночастицах. В основу расчета легло предположение, что дефектные уровни в ЗЗ сдвигаются от центра зоны пропорционально эффективным массам электрона и дырки в CdS аналогично изменению электронного и дырочного уровней при переходе от микрокристаллического в наносостояние. Рассчитанные значения энергии квантов в максимумах полос ФЛ для описываемых дефектов совпадают с соответствующими энергиями, полученными из разложения экспериментальных спектров ФЛ на составляющие (расхождение не превышает 6%). Полученные результаты свидетельствуют о том, что анализ экспериментальных спектров ФЛ позволяет получить информацию о присутствующих дефектах кристаллической структуры. Таким образом, согласно [99,100,103,109,116] вакансии кадмия V_{Cd} приводят к ФЛ монокристалла в полосе при 1.2 эВ, комплекс вакансии кадмия с кислородом $[V_{Cd}-O_S]$ – 1.51 эВ, донорно-акцепторная пара $[V_{Cd}-V_S]$ – 1.72 эВ, междуузельный атом кадмия Cd_i – 2.05 эВ, междуузельный атом серы S_i – 2.38 эВ и вакансии серы V_S – в области 1.77-1.85 эВ. В связи с тем, что в литературе отсутствуют точные данные о положении уровней в ЗЗ, связанных с оборванными связями на поверхности наночастиц, и ФЛ с их участием, их идентифицирование затруднено. Исключение вклада в ФЛ от данного дефекта в наночастицах CdS в случае синтеза в матрице стекла обусловлено очень малой вероятностью существования оборванных связей, поскольку наночастицы связаны с диэлектрической матрицей через элементы, входящие в состав стекла, например, образуя связи с кислородом и цинком матрицы [17,179,180].

Основываясь на литературных данных провели анализ спектров ФЛ полученных образцов с помощью разложения полосы ФЛ на элементарные составляющие гауссианы (рисунок 3.10 и 3.11). В структуре спектров ФЛ всех образцов обнаружены как полосы свечения дефектных центров, так и полоса, ассоциирующаяся с экситонным переходом. Более подробно параметры разложения на гауссианы (положение максимума ФЛ E_{max} , FWHM и интегральная интенсивность A для каждого излучательного перехода) приведены в таблице 3.4.

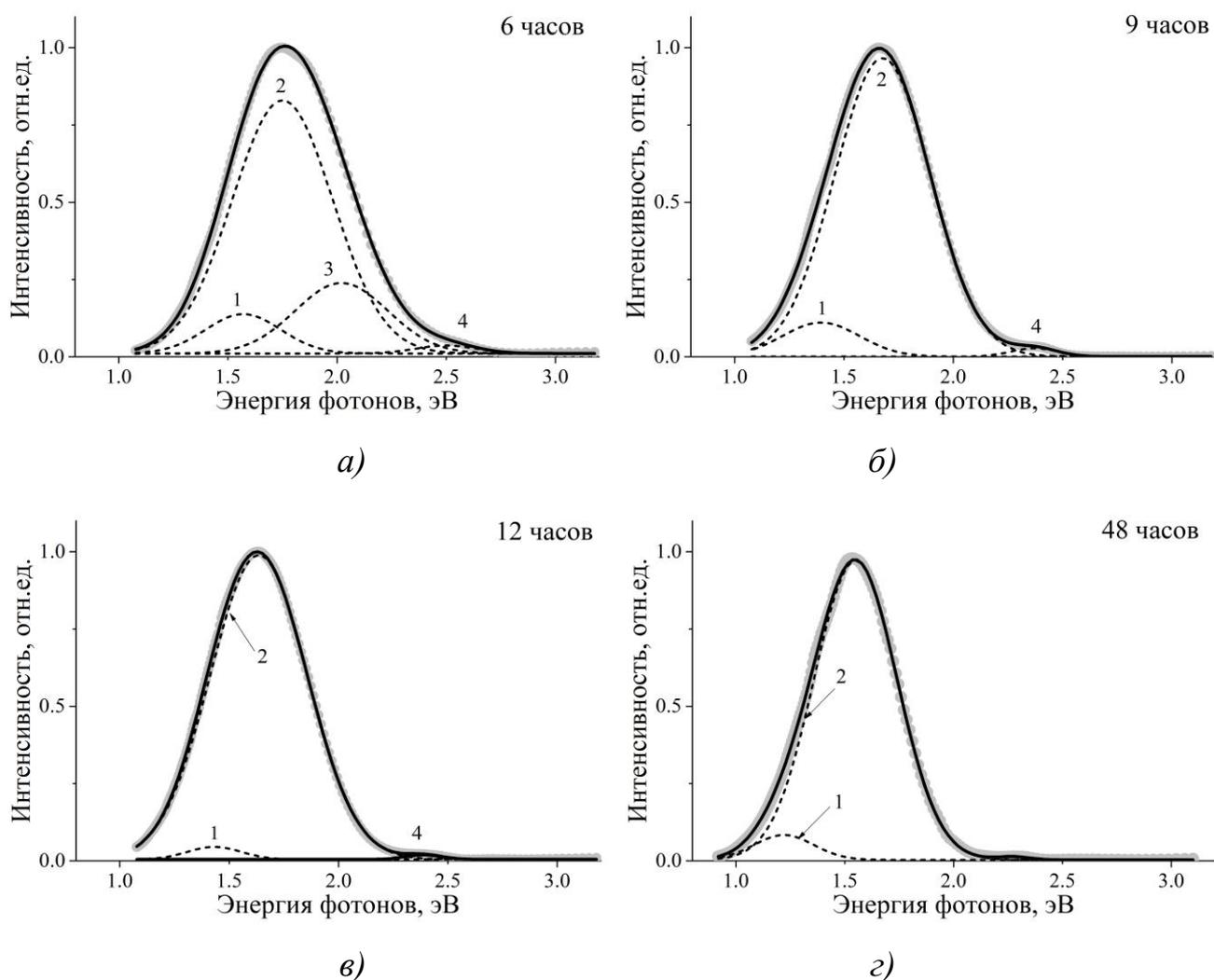


Рисунок 3.10 – Спектры ФЛ, аппроксимированные гауссианами, образцов стекла серии 1 после дополнительной термообработки при температуре 600 °С в течение а) б, б) 9, в) 12 и г) 48 часов при облучении длиной волны 380 нм.

Таблица 3.4 – Параметры аппроксимации спектров ФЛ стекол серии 1 с наночастицами CdS в зависимости от продолжительности дополнительной термообработки

| Полоса ФЛ | Тип центра ФЛ | Параметры пика | Время дополнительной термообработки при 600 °С, ч | | | |
|-----------|-------------------------|----------------|---|-------|-------|-------|
| | | | 6 | 9 | 12 | 48 |
| 1 | Дефект V_{Cd} | E_{max} , эВ | 1.57 | 1.39 | 1.37 | 1.22 |
| | | A | 0.087 | 0.049 | 0.006 | 0.027 |
| | | $FWHM$, эВ | 0.47 | 0.41 | 0.24 | 0.32 |
| 2 | Дефект $[V_{Cd} - O_S]$ | E_{max} , эВ | 1.75 | 1.68 | 1.63 | 1.55 |
| | | A | 0.404 | 0.531 | 0.552 | 0.461 |
| | | $FWHM$, эВ | 0.5 | 0.52 | 0.52 | 0.45 |
| 3 | Дефект $[V_{Cd} - V_S]$ | E_{max} , эВ | 2.02 | - | - | - |
| | | A | 0.143 | - | - | - |
| | | $FWHM$, эВ | 0.46 | - | - | - |
| 4 | Экситонный переход | E_{max} , эВ | 2.50 | 2.37 | 2.36 | - |
| | | A | 0.012 | 0.007 | 0.004 | - |
| | | $FWHM$, эВ | 0.33 | 0.25 | 0.24 | - |

Разложение полосы ФЛ образцов серии 2 на элементарные гауссианы представлено на рисунке 3.11, параметры аппроксимации (положение максимума ФЛ E_{max} , $FWHM$ и интегральной интенсивности A) приведены в таблице 3.5.

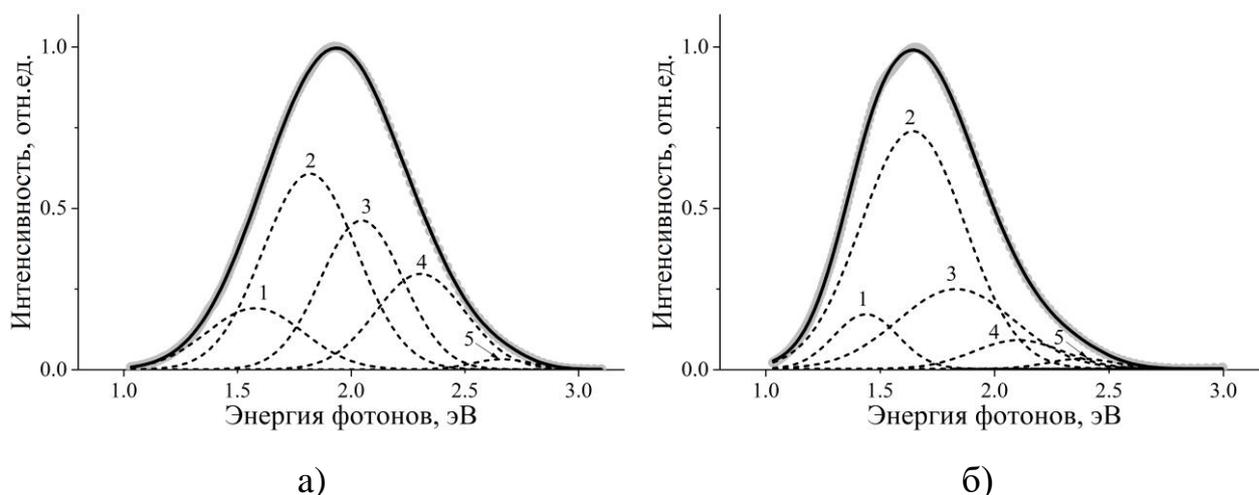


Рисунок 3.11 – Спектры ФЛ образцов стекла серии 2 после второй стадии дополнительной термообработки при температуре 600 °С в течение 6 (а) и 24 (б) часов при возбуждении фотонами с длиной волны 380 нм.

Таблица 3.5 – Параметры аппроксимации спектров ФЛ стекол серии 2 с наночастицами CdS в зависимости от продолжительности дополнительной термообработки

| Полоса ФЛ | Тип центра ФЛ | Параметры пика | Время дополнительной термообработки | |
|-----------|-------------------------|----------------|-------------------------------------|---------|
| | | | 6 часов | 24 часа |
| 1 | Дефект V_{Cd} | E_{max} , эВ | 1.58 | 1.44 |
| | | A | 0.10 | 0.06 |
| | | $FWHM$, эВ | 0.50 | 0.33 |
| 2 | Дефект $[V_{Cd} - O_S]$ | E_{max} , эВ | 1.82 | 1.64 |
| | | A | 0.31 | 0.42 |
| | | $FWHM$, эВ | 0.48 | 0.54 |
| 3 | Дефект $[V_{Cd} - V_S]$ | E_{max} , эВ | 2.05 | 1.83 |
| | | A | 0.21 | 0.16 |
| | | $FWHM$, эВ | 0.43 | 0.60 |
| 4 | Дефект Cd_i | E_{max} , эВ | 2.30 | 2.10 |
| | | A | 0.14 | 0.04 |
| | | $FWHM$, эВ | 0.46 | 0.46 |
| 5 | Экситонный переход | E_{max} , эВ | 2.71 | 2.38 |
| | | A | 0.01 | 0.01 |
| | | $FWHM$, эВ | 0.31 | 0.34 |

Изменение спектров ФЛ с увеличением продолжительности дополнительной термообработки и, соответственно, с увеличением размера наночастиц, свидетельствует о том, что с ростом частиц вклад от дефектов типа Cd_i , V_{Cd} и $[V_{Cd}-V_S]$ постепенно исчезает. Основной вклад в ФЛ наночастиц CdS в матрице стекла осуществляют центры свечения, которые формируются на основе вакансии кадмия, связанной с кислородом в позиции серы $[V_{Cd}-O_S]$. Фотолюминесценция преимущественно в полосе 1.55-1.82 эВ (в зависимости от размера частиц) обусловлена присутствием кислорода, который выступает акцептором, и приводит к образованию вакансий кадмия и дырок, которые компенсируют донорные дефекты типа междоузельных атомов и вакансий серы и препятствуют возникновению ФЛ с их участием [109]. Существование дефекта $[V_{Cd}-O_S]$ обусловлено формированием наночастиц в матрице стекла, одним из основных компонентов которого является кислород. Это приводит к тому, что атомы Cd

находятся в двух типах окружения: растворены в стекле и связаны с О или сконцентрированы в частицах CdS и связаны с S [17,180]. При этом, в исходном стекле без дополнительной термообработки, в котором кадмий связан с кислородом, ФЛ не проявляется. В процессе дополнительной термообработки окружение кадмия с О на S меняется постепенно, что приводит к включению атома кислорода в структуру образующихся частиц. Таким образом, присутствие кислорода играет определяющую роль в формировании ФЛ наночастиц CdS в длинноволновой области.

Важно отметить, что для всех образцов (кроме образца серии 1 после 48 ч) помимо интенсивной ФЛ дефектов наблюдается слабое свечение в полосе с максимумом 2.36-2.71 эВ (в зависимости от условий дополнительной термообработки и размера наночастиц), которое можно считать результатом рекомбинации экситонов [92,105,111]. В процессе роста наночастиц вклад коротковолновой полосы также уменьшается и исчезает, что обусловлено уменьшением энергии связи экситона с увеличением размера частиц, приводящим к его быстрому распаду при комнатной температуре.

Квантовый выход ФЛ. Самый высокий КВ, равный 16%, имеет образец после 6 часов при двухстадийном режиме дополнительной термообработки (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Квантовый выход образцов стекла с наночастицами CdS.

| Время дополнительной термообработки образца при 600 °С, ч | Квантовый выход, % |
|---|--------------------|
| Одностадийная термообработка | |
| 6 | 6.4 |
| 9 | 8.0 |
| 12 | 6.9 |
| 48 | 3.6 |
| Двухстадийная термообработка | |
| 6 | 16 |
| 24 | 5.3 |

Изменение КВ с увеличением продолжительности термообработки указывает на то, что частицы с минимальным размером содержат большое количество дефектов атомной структуры. Рост наночастиц в процессе

дополнительной термообработки сопровождается изменением атомной структуры и приводит к исчезновению вклада от некоторых дефектов, которые являются центрами излучательной рекомбинации в длинноволновой области, что проявляется в уменьшении ФЛ и КВ ФЛ.

Спектры возбуждения ФЛ в значении максимума ФЛ для наночастиц CdS в матрице стекла имеют вид широкой полосы в диапазоне от 2 до 4.5 эВ (рисунок 3.12). Вырождение дискретных возбужденных состояний в зону вследствие длительной дополнительной термообработки свидетельствует о формировании больших частиц, которые обладают свойствами микрокристаллического материала. Дискретные возбужденные состояния вследствие квантово-размерного расщепления наблюдаются только для частиц размером не более 4 нм (образец после двухстадийной дополнительной термообработки, серия 2). Однако разрешаются они недостаточно хорошо, что связано с перекрыванием состояний вследствие распределения частиц по размерам.

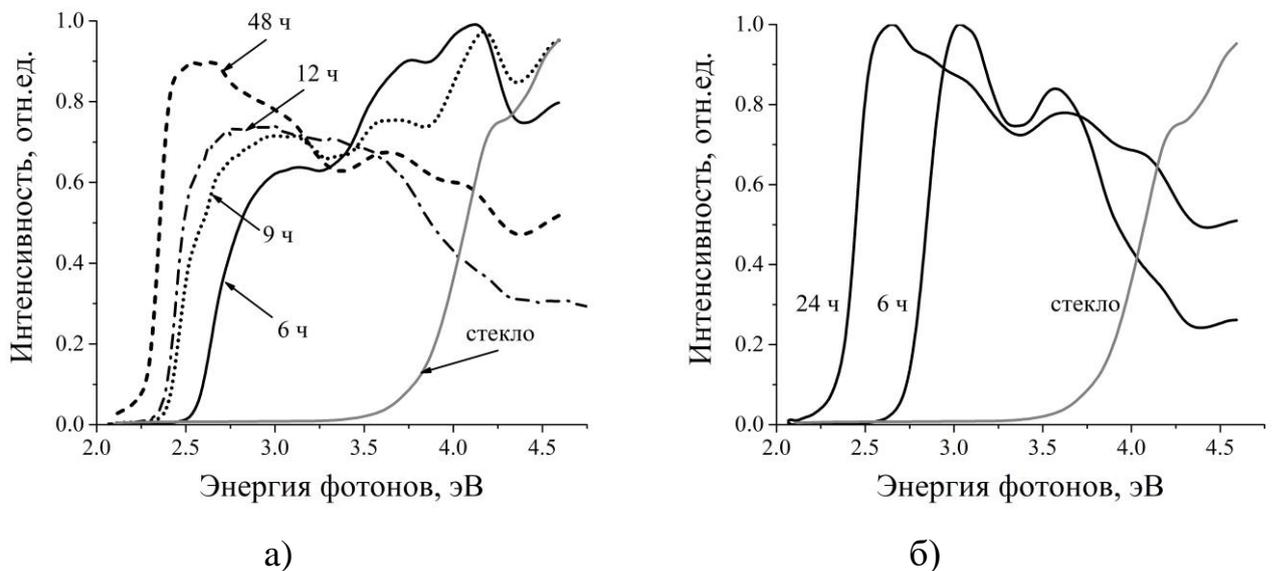


Рисунок 3.12 – Спектры возбуждения ФЛ стекол с наночастицами CdS после одностадийной (а) термообработки в течение 6, 9, 12 или 48 часов, и образцов после двухстадийной (б) термообработки в течение 6 и 24 часов.

Кривые затухания ФЛ исследуемых стекол с наночастицами CdS аппроксимированы суперпозицией трех или четырех экспонент (рисунок 3.13). Суперпозиция нескольких экспонент успешно применяется для описания

процессов в наносистемах, где наблюдается дисперсия по размерам наночастиц, структурное разупорядочение или дефекты [92,107,117–120]. Указанные факторы способствуют миграции возбуждения по несовершенствам структуры, что приводит к распределению по временам затухания. Значения среднего времени затухания ФЛ образцов, рассчитанные по формуле (2.14), представлены в таблице 3.7. В отличие от работ [92,107,111,113], в которых время затухания ФЛ составляет от 50 до 180 нс, что обусловлено участием поверхностных дефектов в рекомбинации носителей заряда, полученные значения порядка микросекунд свидетельствуют о локализации центров ФЛ в объеме наночастиц.

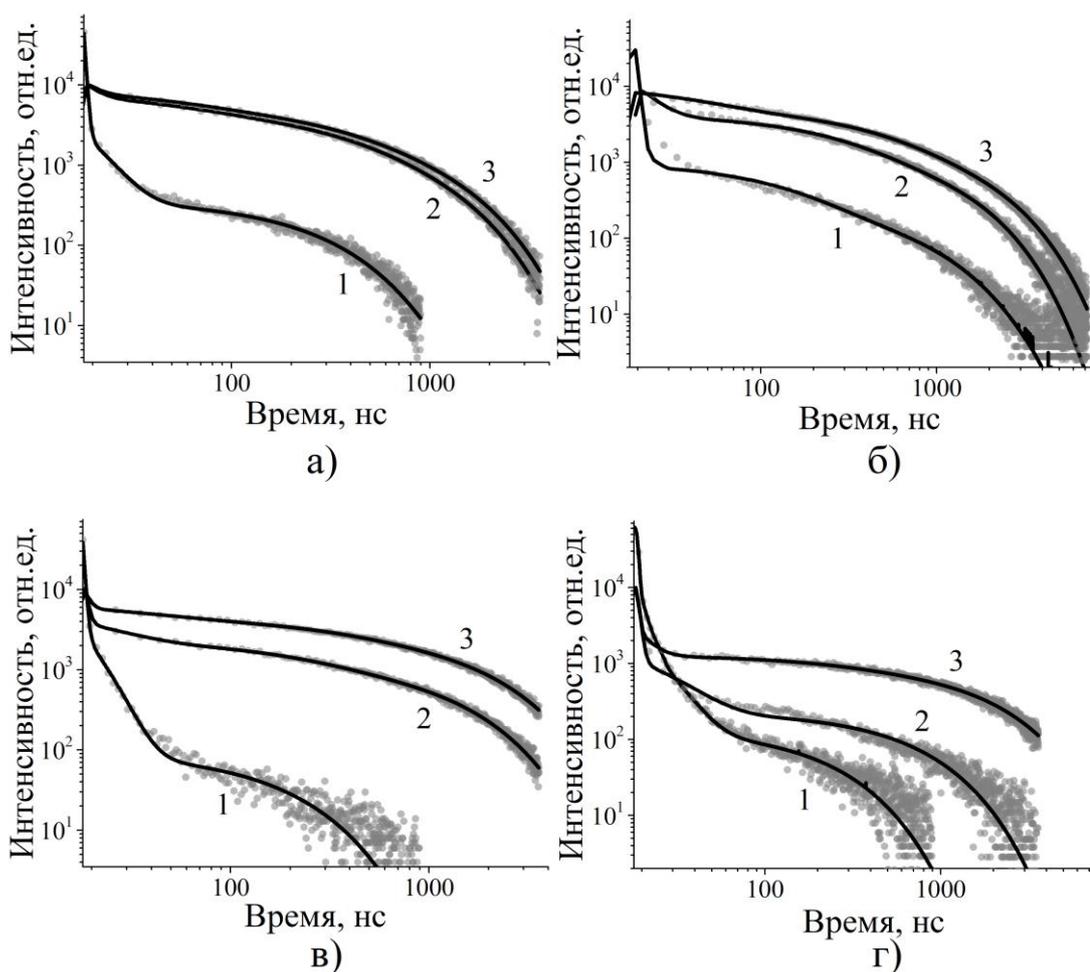


Рисунок 3.13 – Кинетика затухания ФЛ наночастиц CdS в матрице стекла в зависимости от среднего размера наночастиц: а) 4 нм (серия 2, б ч), б) 6 нм (серия 1, б ч), в) 15 нм (серия 2, 24 ч) и г) больше 15 нм (серия 1, 48 ч) в полосах 2.48 (1), 2.03 (2) и 1.82 (3) эВ. Круглыми символами обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – результирующая кривая.

Таблица 3.7 – Среднее время затухания ФЛ наночастиц CdS в стекле.

| Образец | E_{hv} , эВ $\langle D_{opt} \rangle$, нм | 2.48 | | 2.03 | | 1.82 | |
|-------------------|--|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| | | $\langle t \rangle$, нс | N_{exp} | $\langle t \rangle$, нс | N_{exp} | $\langle t \rangle$, нс | N_{exp} |
| 6 ч (Серия 2) | 4 | 129 | 3 | 623 | 4 | 710 | 4 |
| 6 ч (Серия 1) | 6 | 241 | 4 | 796 | 3 | 1070 | 3 |
| 24 ч (Серия 2) | 15 | 24.6 | 3 | 1030 | 4 | 1480 | 4 |
| 48 ч (Серия 1) | >15 | 18.7 | 4 | 460 | 3 | 1460 | 3 |

Наблюдаемое длинноволновое смещение спектра ФЛ (см. рисунок 3.8 и 3.9) и увеличение времени затухания ФЛ связывают с двумя причинами: донорно-акцепторным механизмом излучательной рекомбинации и понижением энергии возбуждения в результате обмена электронным возбуждением между наночастицами [115,198]. В случае донорно-акцепторного механизма наибольшей энергией кванта излучения обладают переходы, для которых расстояние между донором и акцептором является наименьшим и вероятность рекомбинации выше. Такие переходы дают основной вклад в излучение на начальном этапе затухания ФЛ. Вследствие наличия разных расстояний между донором и акцептором в процессе затухания ФЛ в последнюю очередь рекомбинируют удаленные донорно-акцепторные пары. Это вызывает увеличение времени затухания ФЛ и длинноволновое смещение положения максимума ФЛ. В случае понижения энергии возбуждения (в результате обмена электронным возбуждением между наночастицами) основным фактором, определяющим перенос энергии между наночастицами, является среднее расстояние между ними. Известно, что с увеличением концентрации повышается вероятность образования скоплений наночастиц, контактирующих друг с другом [198,199]. Вследствие этого основное состояние экситонов охватывает весь объем каждого скопления, приводя к исчезновению размерного эффекта вследствие взаимодействия частиц между собой. В связи с тем, что полученные наночастицы CdS в твердой матрице стекла отделены друг от друга диэлектрической прослойкой порядка 15 нм,

взаимодействие между ними можно исключить. Таким образом, затухание ФЛ в исследуемых образцах определяется процессами, протекающими в объеме наночастиц.

Таким образом, изучение фотолюминесцентных свойств стекол, в которых диспергированы наночастицы CdS, позволило проследить формирование дефектов в структуре наночастиц в процессе их роста в матрице стекла. Полученные результаты свидетельствуют о том, что на ранних этапах роста наночастицы CdS содержат большое количество дефектов атомной структуры, влияние которых с увеличением продолжительности термообработки уменьшается, приводя к уменьшению интенсивности длинноволновой ФЛ. По мере увеличения размера наночастицы, изменяется вклад в ФЛ от разных типов дефектов, уменьшается плотность локальных состояний и количество внутризонных рекомбинаций на энергии, меньше энергии межзонного перехода. Двухстадийная термообработка с выдержкой в течение 6 ч при 600 °С позволяет формировать в матрице стекла частицы CdS с минимальным размером около 4 нм и КВ около 16 %. В таких наночастицах образуется большое количество структурных дефектов, которые обуславливают интенсивную ФЛ в диапазоне 600-1200 нм. Одностадийная термообработка с выдержкой в течение 9 ч при 600 °С в матрице стекла позволяет формировать частицы CdS более крупного размера (но не более 10 нм) с минимальным количеством структурных дефектов, при этом АКВ уменьшается не более, чем в два раза.

3.4 Выводы по главе 3

1. Проведен синтез наночастиц CdS в диэлектрической матрице силикатного стекла состава (мас.%) 64 SiO₂ – 13 ZnO – 11 K₂O – 9 Na₂O – 3 B₂O₃. Использование двухстадийного режима дополнительной термообработки позволило разделить процессы зародышеобразования и роста наночастиц CdS в стекле. Установлено, что начальное зародышеобразование наночастиц CdS сопровождается изменением

локального состава и структуры стеклянной матрицы. Обнаружено, что дополнительная термообработка образцов сильно влияет на распределение наночастиц по размерам, которое становится более узким с увеличением продолжительности термообработки. Одностадийная дополнительная термообработка в течение 9 ч при 600 °С позволяет сформировать частицы с диаметром не более 10 нм с минимальным количеством структурных дефектов. Форма частиц при этом изменяется с увеличением продолжительности термообработки от сферической до эллипсоидной с коротким и длинным радиусами 4 и 12 нм, соответственно. В результате двухстадийной дополнительной термообработки в течение 6 ч получены наночастицы CdS сферической формы с минимальным размером около 4 нм и более узким распределением наночастиц по размерам.

2. По результатам МУРР рассчитано среднее расстояние между наночастицами в образце стекла серии 1 после 12 ч при 600°С, которое составляет порядка 15 нм. Таким образом, полупроводниковые наночастицы надёжно изолированы друг от друга диэлектрической матрицей, которая препятствует их скоплению и укрупнению. Установлено, что используемые концентрации полупроводниковой фазы позволяют получить пространственное распределение образовавшихся наночастиц при котором не происходит перекрытия их электронных и дырочных состояний, а значит не происходит миграции возбуждения и появления перколяционного перехода в изучаемой системе.

3. ФЛ наночастиц CdS в стекле представлена широкой полосой, положение максимума и интенсивность которой зависят от продолжительности дополнительной термообработки образцов. С ее увеличением наблюдается постепенное смещение максимума ФЛ в красную область на 100 нм, которое указывает на укрупнение частиц CdS и изменение вкладов от разных структурных дефектов, участвующих в излучательной рекомбинации носителей заряда. Установлено, что в наночастицах CdS ФЛ обусловлена следующими дефектами: вакансии кадмия, междоузельные атомы кадмия, дефект на основе вакансии кадмия и вакансии серы [$V_{Cd}-V_S$] и дефект на основе вакансии кадмия и кислорода в

позиции серы $[V_{Cd-O_S}]$. Основной вклад в ФЛ осуществляет дефект типа $[V_{Cd-O_S}]$, возникающий вследствие формирования наночастиц в окружении кислорода из матрицы стекла, который встраивается в структуру наночастиц CdS. Установлено, что кроме интенсивной ФЛ на дефектах наблюдается слабое свечение в полосе с максимумом при 2.5-2.8 эВ, вызванное рекомбинацией экситонов.

4. Многоэкспоненциальная кинетика затухания ФЛ наночастиц CdS в стекле свидетельствует о дисперсии размеров наночастиц, структурном разупорядочении и дефектах. Максимальный КВ ФЛ наночастиц в матрице стекла CdS после одностадийной дополнительной термообработки достигал 8 %, после двухстадийной – 16%.

ГЛАВА 4. НАНОЧАСТИЦЫ CdS В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В данной главе приводится подробное описание синтеза наночастиц CdS в водном растворе, стабилизированных ЭДТА, МПС или ZnS. Полученные образцы аттестованы по размеру, морфологии, кристаллической структуре и оптическим свойствам.

Основной материал главы изложен в работах [136,200–207].

4.1 Наночастицы CdS с оболочкой на основе ЭДТА

4.1.1 Синтез стабильных коллоидных растворов

Прозрачный коллоидный раствор с твердой дисперсной фазой CdS был получен методом химической конденсации в водном растворе по схеме, разработанной в [130]. Для установления влияния соотношения ионов кадмия и ЭДТА на стабильность растворов, размер наночастиц CdS и величину их ζ -потенциала были проведены эксперименты по получению растворов при начальных концентрациях ионов кадмия и серы $C_{Cd^{2+}}=C_{S^{2-}}=8$ ммоль/л и изменении концентрации ионов ЭДТА от 1.6 до 16 ммоль/л.

Чтобы избежать сильного рассеяния нейтронов на ядрах водорода в эксперименте МУРН, был синтезирован стабильный коллоидный раствор в дейтерированной воде (D_2O).

4.1.2 Исследование структуры, фазового состава и определение размера частиц в синтезированных образцах

Микрофотографии ПЭМ наночастиц CdS, осажденных из коллоидных растворов, показаны на рисунке 4.1а. Наночастицы CdS представляют собой более

темные области относительно фона, в некоторых из которых можно разрешить атомные плоскости. Все наночастицы имеют близкую к сферической форму и равномерное распределение по размерам. Средний диаметр наночастиц CdS составляет 4.4 нм (ширина распределения по размерам FWHM = 1.5 нм) в соответствии с результатами анализа распределения по размерам с использованием логнормальной функции. Из рисунка также видно, что агломерации наночастиц не наблюдается, что свидетельствует об эффективности ЭДТА в качестве стабилизатора..

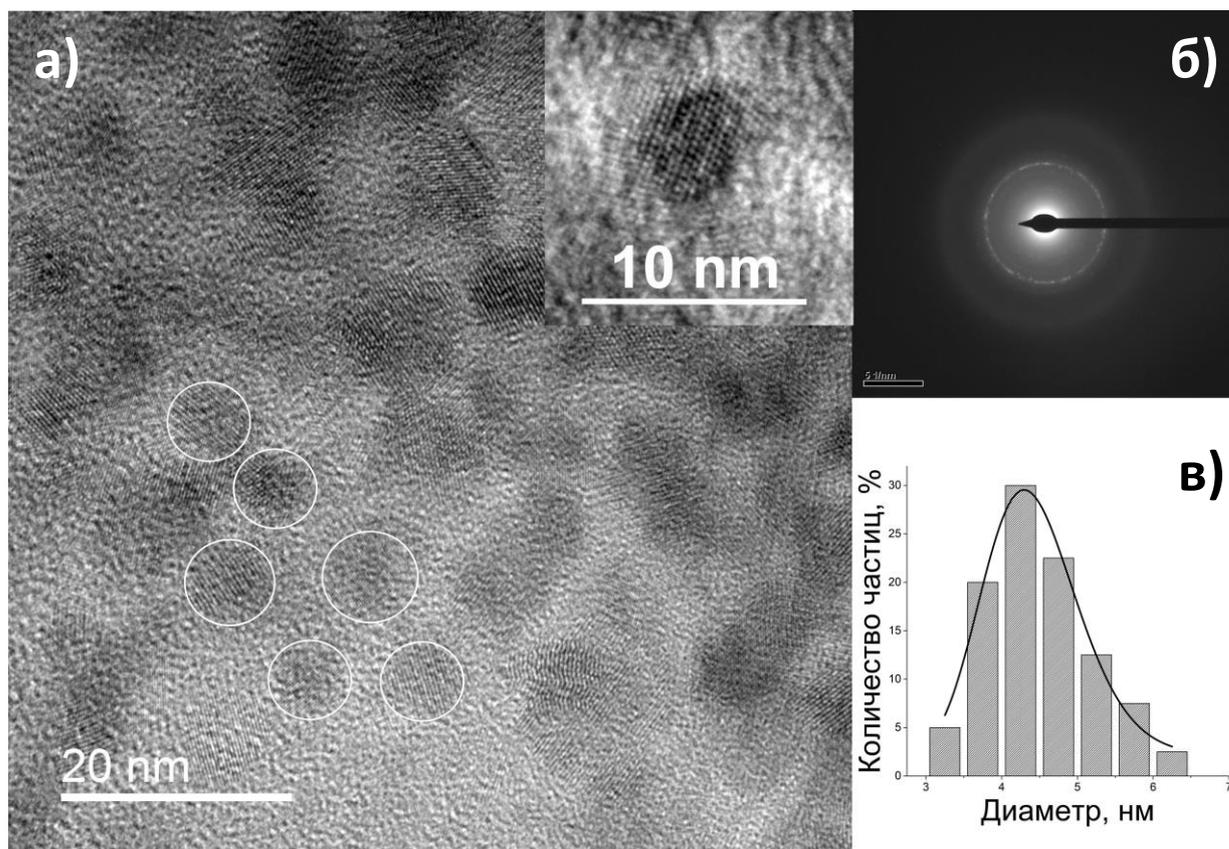


Рисунок 4.1 – Микрофотографии ПЭМ образцов раствора, содержащего наночастицы CdS: микрофотография (а) с увеличением изображения одной частицы (вставка), микродифракция (б) и распределение по размерам (в).

Для построения гистограммы анализировали около 100 частиц.

На рисунке 4.1б показан результат микродифракции на наночастицах CdS. Межплоскостные расстояния, рассчитанные по формуле (2.7), составляют 336, 203 и 175 пм, и им соответствуют индексы Миллера (001), (100) и (101)

неупорядоченной гексагональной структуры CdS, что согласуется с предыдущими исследованиями нанопорошков CdS [62,65].

Рентгенофазовый анализ. Средний размер областей когерентного рассеяния $\langle D_{\text{окр}} \rangle$, определенный методом Вильямсона-Холла, составил 4 нм и согласуется с результатами ПЭМ. Величина микродеформаций кристаллической решетки CdS равна 0.14 %. На рентгенограмме CdS положения пиков и межплоскостные расстояния, рассчитанные по формуле (2.11), соответствуют неупорядоченной гексагональной плотноупакованной структуре CdS [62,65], что согласуется с результатами ПЭМ (рисунок 4.2).

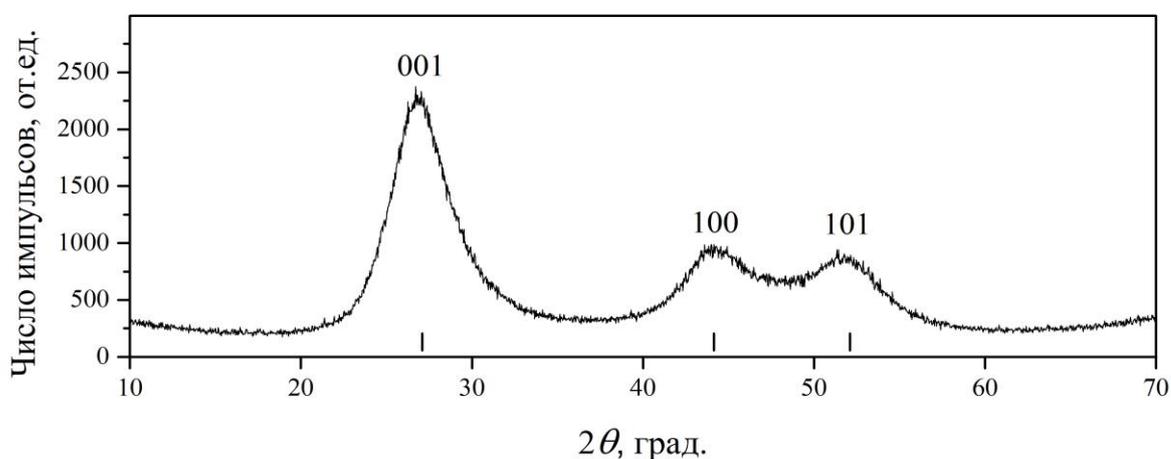


Рисунок 4.2 – Дифрактограмма порошка наночастиц CdS, полученного центрифугированием стабильного коллоидного раствора, с указанием вертикальными линиями положения дифракционных пиков и индексов Миллера неупорядоченной гексагональной структуры CdS.

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов. На рисунке 4.3 показаны кривые МУР и результаты моделирования. Согласно результатам МУРР обнаружено, что наночастицы CdS имеют форму, близкую к цилиндрической (рисунок 4.3, а). Распределение частиц по размерам описывается логнормальной функцией со средним диаметром цилиндра 6.4 нм и высотой 4 нм. Органическую оболочку из ЭДТА вокруг наночастиц зарегистрировать не удалось из-за ее низкого электронного контраста с дисперсионной средой.

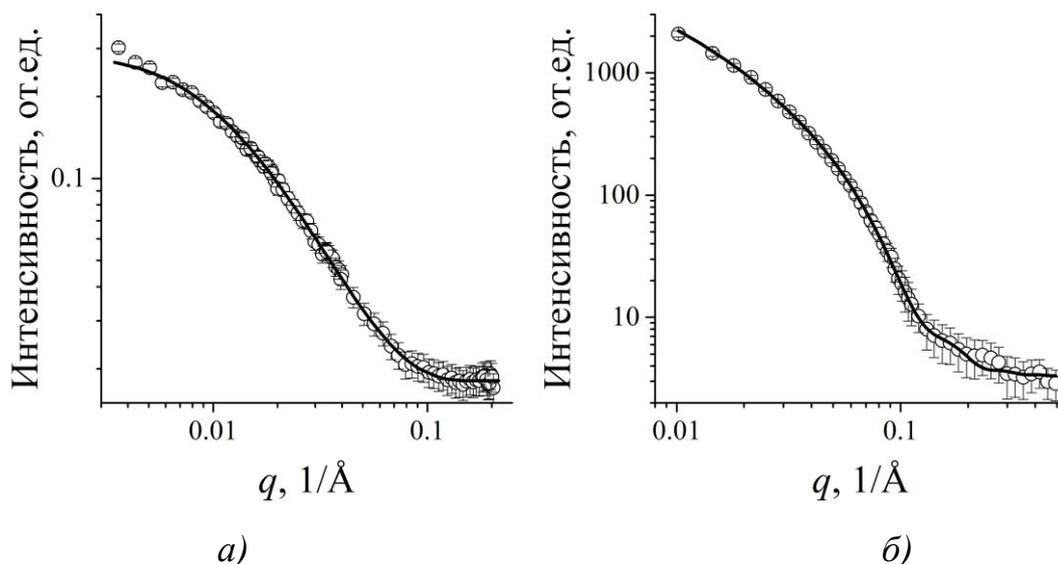


Рисунок 4.3 – Экспериментальные спектры МУРР (а) и МУРН (б) наночастиц CdS в водном (H_2O и D_2O) растворе (точки и погрешности). Кривая моделирования (сплошная линия) описывает логнормальное распределение размеров частиц с формой цилиндра (а) и цилиндра с оболочкой (б).

Таблица 4.1 – Параметры моделирования МУР на наночастицах CdS в водном коллоидном растворе, стабилизированном ЭДТА

| Параметры моделирования | МУРР | МУРН |
|--|---------------|--------------------------|
| Функция распределения по размерам | Логнормальная | |
| Форма частиц | Цилиндр | Цилиндр ядро/оболочка |
| Диаметр, нм | 6.4 | 4.4 |
| Высота, нм | 4.0 | 3.2 |
| Толщина оболочки, нм | - | 1.2 |
| FWHM, нм | 2 | 1.5 |
| Контраст электронных плотностей по отношению к растворителю (вода), $10^{20} \cdot \text{см}^{-4}$: | | |
| CdS | 720 | 25.6 |
| ЭДТА | 3.4 | 24.6 |

Результаты моделирования спектров МУРН хорошо согласуются с экспериментальными данными (рисунок 4.3, б). Однако, если не учитывать наличие стабилизирующей оболочки, обработка данных затрудняется, и результаты нейтронного рассеяния не могут быть воспроизведены выбранной

моделью рассеяния. Таким образом, моделирование показало, что частицы имеют цилиндрическую форму со средним диаметром 4.4 и высотой 3.2 нм с оболочкой ЭДТА толщиной 1.2 нм. Распределение наночастиц CdS по размеру, как и в случае МУРР, описано логнормальной функцией. Возможность зарегистрировать рассеяние от органической оболочки обеспечивается высоким контрастом для нейтронов между дисперсионной средой, оболочкой из ЭДТА и ядром CdS. Следует отметить, что небольшое различие в размерах наночастиц, обнаруженное в экспериментах МУРР и МУРН, может быть связано с неопределенностями в моделировании спектров и находится в пределах ошибки метода. Цилиндрическую форму частиц, установленную в результате моделирования МУР, можно объяснить появлением преимущественного направления роста [65].

Средний гидродинамический диаметр D_h и дзета-потенциал ζ наночастиц CdS, покрытых оболочкой ЭДТА, составили 16 нм и -24 мВ, соответственно. Большой гидродинамический диаметр наночастиц не противоречит результатам МУР и ПЭМ, и, наряду с модулем величины ζ -потенциала, свидетельствует о существенной толщине сольватной оболочки вокруг наночастицы сульфида кадмия, обеспечивающей стабильность коллоидного раствора.

Измерения ДРС (рисунок 4.4а) показали, что раствор при значении начальных концентраций ионов Cd^{2+} и S^{2-} , равных 8 ммоль/л, остается стабильным при соотношении ионов ЭДТА к ионам кадмия от 0.4 до 1.2 (или при концентрации ЭДТА от 3.2 до 9.6 ммоль/л). При этом, наименьший D_h наночастиц – порядка 16 ± 5 нм – достигается в более узком интервале соотношения Cd/ЭДТА от 0.6 до 1 (или при концентрации ЭДТА от 4.8 до 8 ммоль/л).

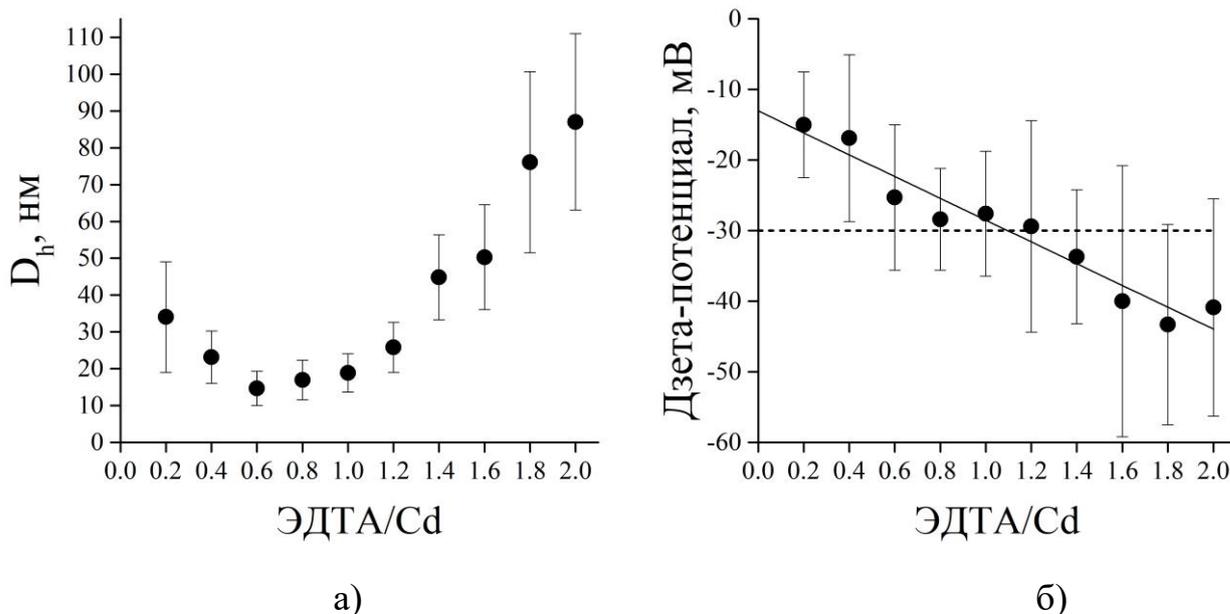


Рисунок 4.4 – Зависимость гидродинамического диаметра D_h (а) и дзета-потенциала (б) наночастиц CdS от соотношения ионов ЭДТА и кадмия.

При недостатке ЭДТА более 40 % растворы становятся непрозрачными и выпадают в осадок, что согласуется с литературными данными [208–210]. Избыток более 20% также приводит к нарушению стабильности коллоидных створов. Увеличение ζ -потенциала (рисунок 4.4б) наряду с увеличением D_h свидетельствует о расширении сольватной оболочки при увеличении концентрации ЭДТА. При экстраполяции аппроксимирующей прямой, полученной методом наименьших квадратов, ζ -потенциал наночастиц CdS в отсутствие стабилизатора совпадает с экспериментальным значением, равным -13 мВ, что подтверждает нестабильность системы и склонность к агломерации и седиментации при отсутствии ЭДТА.

Методом ЯМР спектроскопии изучили поведение молекул ЭДТА в растворе в трех состояниях: свободные молекулы (ЭДТА), комплексы с ионами Cd (Cd-ЭДТА) и комплексы с наночастицами CdS (CdS-ЭДТА) (рисунок 4.5). Спектр ЯМР свободных молекул ЭДТА состоит из двух синглетов при 3.79 ppm и 3.58 ppm, соответствующих восьми ацетат-метиленовым протонам (B) и четырем амин-метиленовым протонам (A), соответственно [211]. Спектр комплексов ЭДТА с ионами кадмия Cd-ЭДТА представляет собой дуплет АВ* с центром в 3.2 ppm от ацетат-метиленовых протонов и синглет А* на 2.66 ppm от амин-метиленовых

протонов. Образование дуплета АВ* [169,212] указывает на химическую или магнитную неэквивалентность ацетатных протонов, которая возникает в связи с особенностями геометрии комплексов ЭДТА с металлами. Химический сдвиг в сторону большего поля для комплексов Cd-ЭДТА свидетельствует об образовании ковалентных связей Cd-N, которые увеличивают экранирование протонов в молекуле ЭДТА.

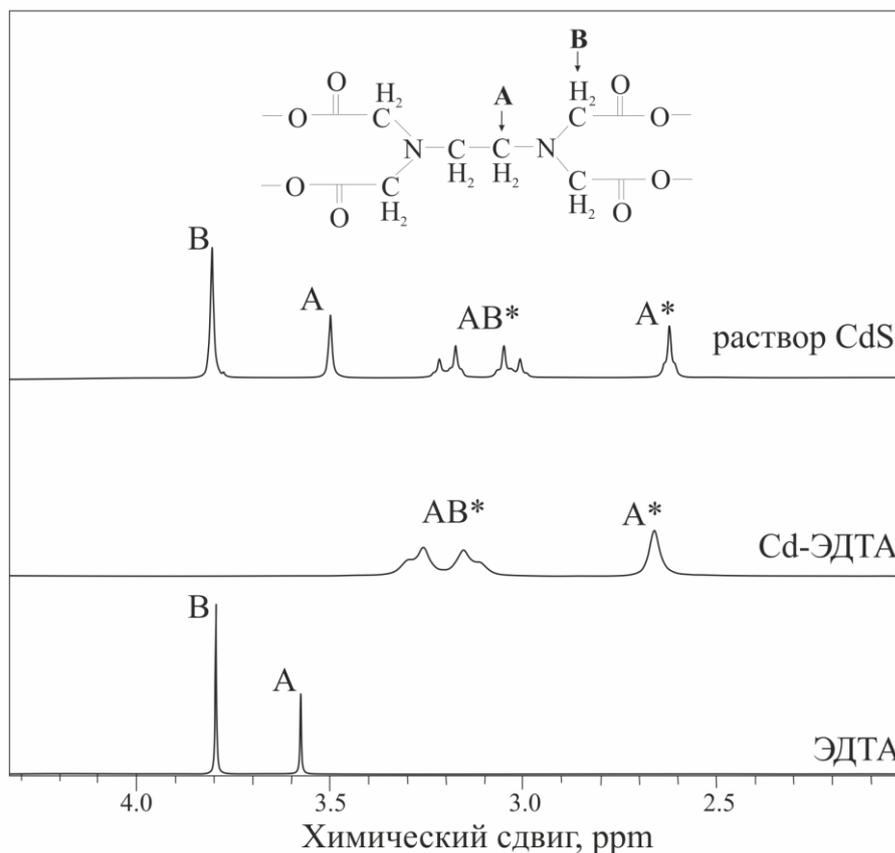


Рисунок 4.5 – Спектры ЯМР (химические сдвиги, δ , ppm) образцов: коллоидный раствор с наночастицами CdS, комплекс ЭДТА с ионами Cd и свободные молекулы ЭДТА. На вставке: молекула ЭДТА с указанием амин-метиленовых **A** и ацетат-метиленовых **B** протонов.

В стабильном коллоидном растворе наночастиц CdS с оболочкой из ЭДТА (CdS-ЭДТА) присутствуют как свободные ЭДТА, так и в комплексе с Cd. Однако положение сигналов, характерное для комплексов Cd-ЭДТА, сдвигается в сторону большего поля. Это свидетельствует о частичном изменении конфигурации комплексов Cd-ЭДТА в присутствии наночастиц. Сигнал на спектрах ЯМР от

свободных молекул ЭДТА в коллоидном растворе CdS также отличаются от случая, когда наночастицы в системе отсутствуют. Это подтверждает, что удаление металла из комплекса происходит необратимо [209,213]. Необратимость диссоциации комплексов, т.е. устойчивость молекулы ЭДТА после удаления металла обусловлена устойчивостью хелатных структур. Таким образом, после удаления катиона молекула ЭДТА «схлопывается» и больше не участвует в процессах комплексообразования с ионами.

Механизм стабилизации наночастиц CdS в водном растворе с ЭДТА. Как отмечалось в разделе 2.2.2., стабильность коллоидной системы можно оценить по значению ζ -потенциала, значение которого определяется количеством нескомпенсированных на поверхности скольжения зарядов адсорбционного слоя. По результатам измерения ζ -потенциала наночастиц CdS в водном растворе было установлено, что стабильность и минимальный размер дисперсной фазы достигается и при значениях ζ -потенциала больше минус 30 мВ, принятого в литературе за пороговое значение стабильности растворов.

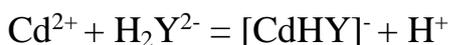
В первых работах [130,131] по синтезу коллоидного водного раствора с наночастицами CdS с использованием ЭДТА в качестве стабилизатора выдвинуто предположение, что стабильность раствора обусловлена тем, что ионы ЭДТА могут образовывать с поверхностными ионами кадмия, принадлежащими кристаллу, прочный комплекс $[CdY]^{2-}$, сообщая ей избыточный отрицательный заряд. Таким образом, агрегативная и седиментационная устойчивость коллоидного раствора достигается за счет образования двойного ионного и адсорбционно-сольватного слоев, возникающих путем адсорбции на поверхности наночастиц CdS ионов ЭДТА Y^{4-} .

Две иминодиацетатные группировки, входящие в состав молекулы ЭДТА, придают ей свойства слабого электролита [134]. По этой причине ионное состояние ЭДТА в растворе и, следовательно, его способность к комплексообразованию с ионами металлов при прочих равных условиях зависят от pH раствора. Это приводит к тому, что практически при любых значениях pH в растворе имеется смесь нормальных и протонированных ионных форм ЭДТА, однако, с

преобладанием одной из них. Так, в исходном растворе ЭДТА при pH=4 преобладают двухзарядный анион H_2Y^{2-} , в этом случае ионизация динатриевой соли ЭДТА проходит в соответствии с реакциями [134,209]:



Численный анализ кривых титрования показал [213], что при взаимодействии анионов ЭДТА с ионами кадмия комплекс образуется постепенно, и при pH=4 количество указанных ниже форм комплексонов примерно одинаково:



При образовании комплексонов $[\text{CdY}]^{2-}$ полностью насыщается координационная сфера металла (предпочтительное координационное число для Cd=6 [209]) и, в то же время, реализуется максимальная дентатность комплексона (6 анионных групп). Это не позволяет комплексонову $[\text{CdY}]^{2-}$ сорбироваться на поверхность наночастицы для стабилизации дисперсной фазы [214]. В комплексе $[\text{CdHY}]^-$ часть анионов комплексона протонирована, и, вследствие этого, координационная сфера иона Cd^{2+} остается не насыщена. Это может приводить к образованию тройного поверхностного комплекса «сера на поверхности наночастицы – комплекс кадмия с ЭДТА из раствора» $[-\text{S}-\text{CdHY}]$ (рисунок 4.6), который сообщает поверхности избыточный отрицательный заряд. Наличие высокогидрофильных заряженных ($-\text{COO}^-$) и полярных ($-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$) групп в молекуле ЭДТА позволяет поддерживать слаборастворимые вещества взвешенными в растворе за счет ориентирования протонов и молекул воды, соответственно [209,215].

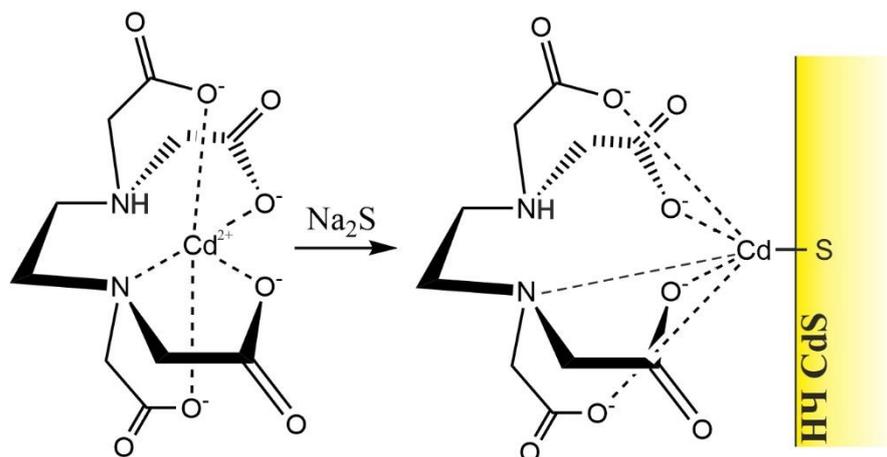


Рисунок 4.6 – Схема стабилизации наночастиц CdS в водном растворе путем адсорбции комплекса $[CdHY]^-$ с образованием тройного поверхностного комплекса $[-S-CdHY]$.

Результаты ЯМР, приведенные на рисунке 4.5, подтверждают предложенный механизм стабилизации наночастиц CdS в присутствии ЭДТА. Сигнал от комплексов сдвинут в сторону более сильного поля, что указывает на увеличение экранирования протонов, которое возникает вследствие адсорбции комплексов на поверхности частицы и частичного изменения конфигурации молекулы ЭДТА. Отличие сигналов свободных молекул ЭДТА до и после образования частиц свидетельствует о том, что удаление катиона из комплекса происходит необратимо, и молекула в дальнейшем не участвует в образовании комплексов. Этот факт исключает возможность адсорбции ионов ЭДТА Y^{4-} на поверхности наночастицы и формирования комплексов с атомами кадмия, принадлежащими наночастице, согласно механизму стабилизации, предложенному в [130,131].

4.2 Наночастицы CdS с оболочкой на основе МПС

4.2.1 Синтез наночастиц CdS в водном растворе и их стабилизация молекулами МПС

Для того, чтобы определить влияние оболочки на оптические свойства наночастиц сульфида кадмия в водном растворе, был получен стабильный коллоидный раствор с использованием в качестве стабилизатора 3-меркаптопропилтриметоксисилан (МПС), молекулы которого после гидролиза и поликонденсации формируют на поверхности CdS сетку на основе связей Si-O.

Синтез коллоидных растворов с использованием МПС проводили на основе методики, предложенной в [135]. С целью изучения влияния стабилизирующей оболочки на структурные характеристики и оптические свойства наночастиц CdS, в данной работе изменили порядок смешивания реагентов и их концентрации. В предыдущей главе было показано, что предварительное смешивание ионов кадмия со стабилизатором позволяет увеличить стабильность коллоидного раствора. В этой связи для синтеза наночастиц CdS@МПС использовали следующую последовательность добавления реагентов: источник ионов кадмия предварительно смешивали с МПС, после чего добавляли раствор Na₂S. Концентрация CdS составляла 8 ммоль/л. После ультразвуковой обработки в течение 3 мин раствор становился прозрачным и имел яркий желто-зеленый цвет, оставаясь стабильным в течение двух суток. Цвет осадков не отличался от цвета исходных коллоидных растворов, что свидетельствует о том, что молекулы МПС эффективно покрывают наночастицы и защищают их от агломерации.

Для установления области концентрационной стабильности коллоидных растворов CdS относительно содержания стабилизатора, получены растворы с мольным соотношением МПС/CdS = 0.33, 0.5, 1. Изменение концентрации стабилизирующего агента проводилось путем изменения объема вводимого раствора МПС в спирте, как указано в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Оптимизация концентрации стабилизирующего агента

| Образец | CdS-0 | CdS@МПС-1 | CdS@МПС-2 | CdS@МПС-3 |
|-----------------------------|-------|-----------|-----------|-----------|
| Объем МПС, мкл | 0 | 9.46 | 14.85 | 29.72 |
| Количество МПС, ммоль | 0 | 0.053 | 0.08 | 0.16 |
| Мольное соотношение МПС:CdS | 0:1 | 0.33:1 | 0.5:1 | 1:1 |

Следует отметить, что три метокси-группы МПС ($-\text{OCH}_3$) не растворяются в воде. МПС начинает растворяться в воде при гидролизе этих групп до гидроксильных ($-\text{OH}$) [123,124]. В связи с этим, в первую очередь до начала синтеза МПС растворяли в этаноле для последующего увеличения его растворимости в воде и более равномерного распределения в объеме реакционной смеси. Гидролизированный МПС растворяется в воде и, таким образом, легко достигает поверхности наночастиц CdS с образованием сильных связей металл-тиол [125].

4.2.2 Исследование структуры, фазового состава и определение размера частиц в синтезированных образцах

Микрофотографии ПЭМ наночастиц CdS с оболочкой МПС, осажденных из раствора, показаны на рисунке 4.7. Все наночастицы распределены в аморфной матрице (образованной Si-O сеткой от МПС), имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам, описанное с использованием логнормальной функции. Несмотря на наличие аморфной сетки, которую формируют молекулы МПС в результате поликонденсации (светлые области на рис. 4.7), агломерации наночастиц не наблюдается, что свидетельствует об эффективности МПС в качестве стабилизатора.

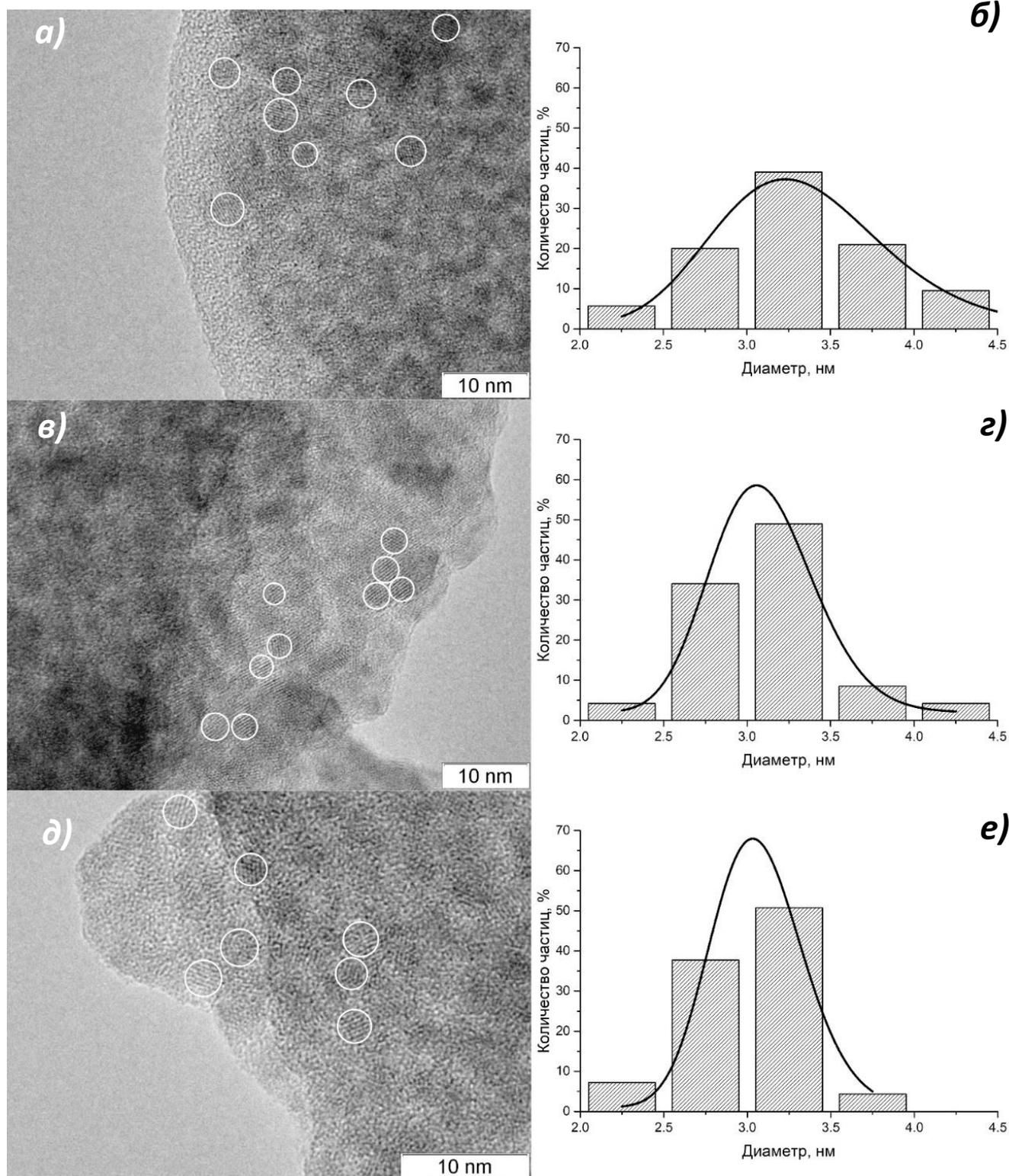


Рисунок 4.7 – Микрофотографии ПЭМ и распределение частиц по размерам образцов раствора, содержащего наночастицы CdS, покрытые оболочкой МПС: а, б - CdS@МПС-1; в, г - CdS@МПС-2; д, е - CdS@МПС-3. Белыми окружностями отмечены наночастицы CdS для удобства. Для построения гистограмм анализировали около 150 частиц. По структурным особенностям в образцах различий не наблюдается. Межплоскостные расстояния, наблюдаемые

на снимках, принадлежат CdS (преимущественно направление (002), $d_{hkl} = 330$ пм). С увеличением содержания стабилизатора средний размер наночастиц уменьшается от 3.31 до 3.06 нм, а также сужается распределение по размерам (таблица 4.3). Избыток МПС приводит к формированию частиц наименьшего размера (образец CdS@МПС-3).

Таблица 4.3 – Средний диаметр и FWHM по результатам обработки распределения по размерам с использованием логнормальной функции.

| Образец | CdS@МПС-1 | CdS@МПС-2 | CdS@МПС-3 |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|
| $\langle d \rangle$, нм | 3.31 | 3.09 | 3.06 |
| FWHM, нм | 1.17 | 0.73 | 0.65 |

Рентгенофазовый анализ. Средний размер ОКР $\langle D_{окр} \rangle$, определенный методом Вильямсона-Холла, составил 4 нм и согласуется с результатами ПЭМ. Величина микродеформаций кристаллической решетки CdS с оболочкой на основе МПС составляет 0.36 %. Значительное уширение дифракционных пиков, обусловленное размерным эффектом, затрудняет определение кристаллической структуры полученных наночастиц CdS (рисунок 4.8). Положение первого пика соответствует пику (001) неупорядоченной гексагональной плотноупакованной структуры [62,65]. Отсутствие разрешенных пиков в области углов $2\theta \sim 43-55^\circ$ по сравнению с порошком CdS, полученным из раствора, стабилизированного ЭДТА, свидетельствует о формировании аморфной пленки на поверхности наночастиц. Гало в малых углах ($2\theta \sim 15-25^\circ$) также указывает на присутствие аморфной фазы.

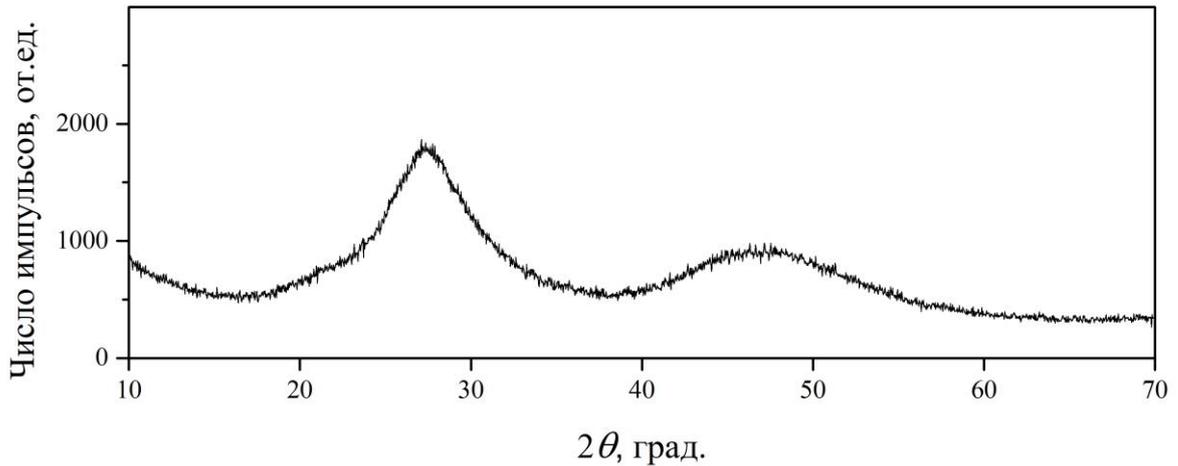


Рисунок 4.8 – Дифрактограмма порошка наночастиц CdS@МПС.

Формирование оболочки на основе МПС подтверждается данными ИК спектроскопии, приведенной в [136]. В ИК спектрах модифицированных МПС наночастиц CdS полосы 612 и 623 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям Cd-S [216], смещаются в диапазон 684-689 см^{-1} (рисунок 4.9). Широкая полоса в области 1020-1090 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей Si-O-Si и Si-O. Также наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям C-H связей пропильного остатка силанового производного в области 2918 см^{-1} . Широкая полоса при 3323 см^{-1} соответствует валентным колебаниям OH-групп. Это свидетельствует о гидролизе и конденсации молекул МПС на поверхности наночастиц CdS, которые приводят к формированию сетки из Si и O.

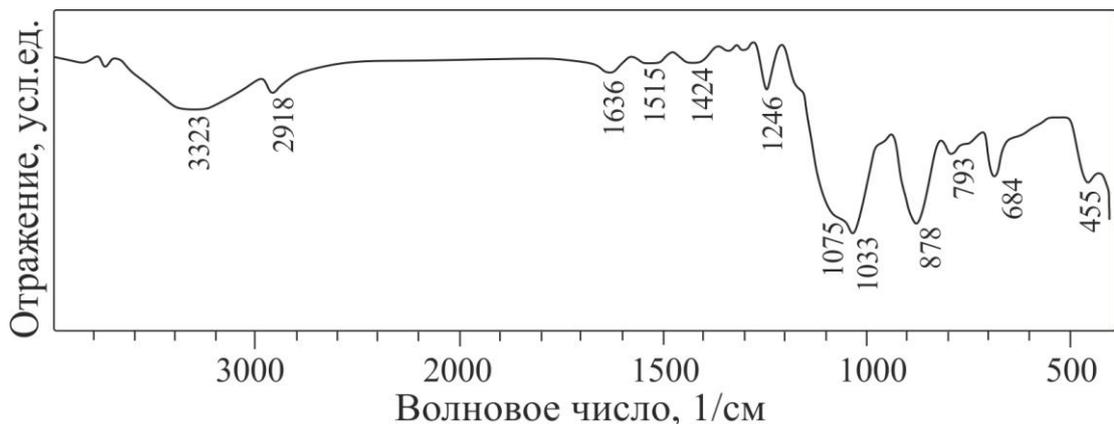


Рисунок 4.9 – ИК-спектры наночастиц CdS@МПС.

Динамическое рассеяние света. На рисунке 4.10 показано изменение гидродинамического диаметра и распределения по размерам вместе с ζ -потенциалом наночастиц CdS, покрытых оболочкой на основе МПС, в водных растворах в зависимости от исходного мольного отношения МПС к наночастицам.

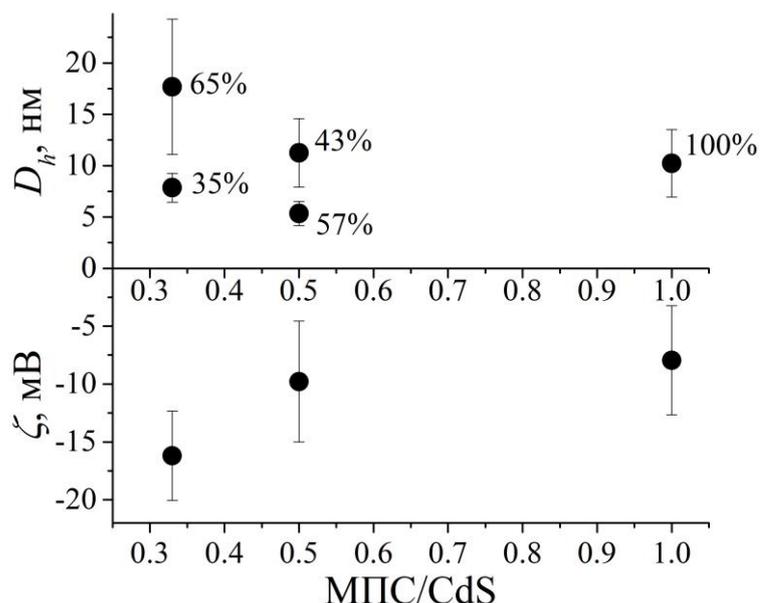


Рисунок 4.10 – Гидродинамический диаметр D_h и зета-потенциал ζ наночастиц CdS@МПС в водном растворе в зависимости от мольного отношения МПС/CdS.

Чтобы исследовать стабильность коллоидных растворов во времени, наночастицы CdS, стабилизированные МПС в водных растворах, выдерживали при комнатной температуре в обычных лабораторных условиях.

Средний диаметр D_h наночастиц в образце CdS-0 без стабилизатора после синтеза составлял около 1 мкм. Мутный образец имел оранжевый цвет, что подтверждает присутствие крупных частиц и агломератов. Значительная скорость процессов агломерации и седиментации не позволила провести измерение размера частиц во времени. ζ -потенциал составил около 0 мВ, что подтверждает неустойчивость коллоидного раствора без использования МПС.

В образце CdS@МПС-1 с соотношением МПС/CdS=0.33 после синтеза присутствуют наночастицы, средний диаметр которых изменяется от 7 до 18 нм (рисунок 4.11a), а ζ -потенциал около -17 мВ. Широкое распределение свидетельствует о том, что процесс стабилизации является динамическим и требует

времени. Вследствие недостаточного количества стабилизатора образуются более крупные частицы. Через сутки в растворе присутствуют две фракции частиц со средним диаметром около 7 и 95 нм (рисунок 4.11б).

Увеличение соотношения МПС/CdS до 0.5 в образце CdS@МПС-2 приводит к образованию наночастиц, средний диаметр которых изменяется от 5 нм после синтеза (рисунок 4.11в) до 80 и 220 нм через сутки (рисунок 4.11г). ζ -потенциал составляет около -10 мВ. Дальнейшее увеличение концентрации МПС до мольного соотношения МПС/CdS=1 в образце CdS@МПС-3 позволяет синтезировать наночастицы со средним диаметром 10 ± 3 нм и дзета-потенциалом около -8 мВ (рисунок 4.11д). Через сутки в растворе присутствуют две фракции частиц со средним диаметром около 16 и 45 нм (рисунок 4.11е). Уменьшение среднего размера и ширины распределения наночастиц по размерам по сравнению с предыдущими образцами указывает на более эффективную стабилизацию при увеличении концентрации МПС.

Следует отметить, что уменьшение размера и распределения по размерам наночастиц с увеличением концентрации МПС при синтезе не сопровождается увеличением ζ -потенциала, а наоборот наблюдается падение заряда и выпадение осадка (рисунок 4.10). Это свидетельствует о том, что с увеличением концентрации вводимого МПС происходит увеличение толщины оболочки, которое приводит к падению потенциала в плоскости скольжения и увеличению вероятности столкновения и агрегации частиц. При этом цвет стабильных растворов и осадков, выпадающих из них со временем, сохраняется желто-зеленым, свидетельствуя о том, что крупные агрегаты образуются путем «слипания» более мелких наночастиц, покрытых оболочкой на основе МПС, а не вследствие укрупнения «ядра» CdS. Отсутствие крупных частиц в случае использования МПС для стабилизации также подтверждается результатами ПЭМ, свидетельствующих о среднем размере наночастиц около 3 нм, покрытых аморфной оболочкой. В связи с этим, все изменения гидродинамического диаметра и ζ -потенциала указывают на превращения, происходящие с молекулами МПС в результате поликонденсации.

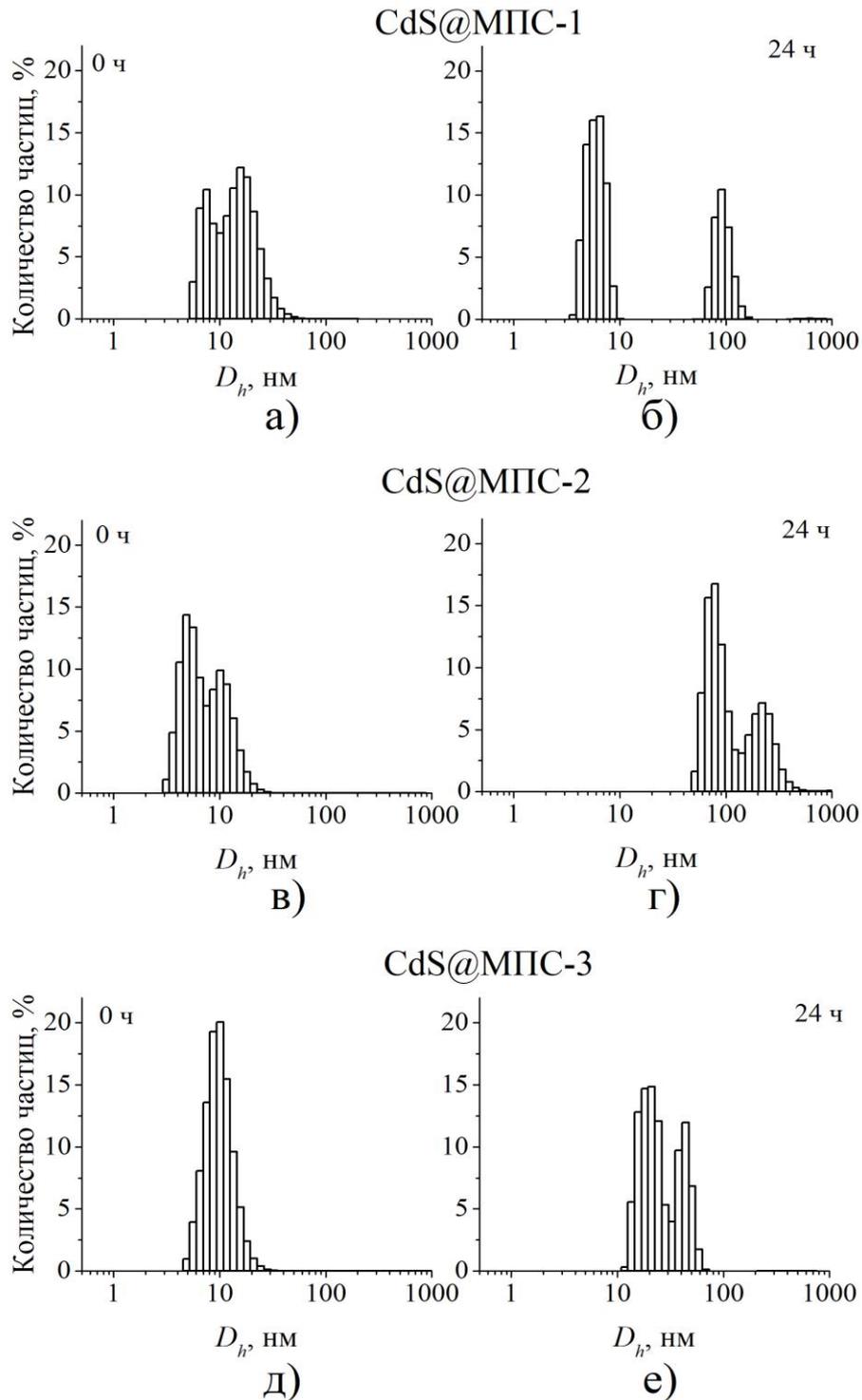


Рисунок 4.11 – Изменение среднего гидродинамического диаметра D_h наночастиц CdS, стабилизированных МПС в образцах CdS@МПС-1, CdS@МПС -2 и CdS@МПС-3 сразу после синтеза (а, в, д) и через сутки (б, г, е).

Наилучшую стабильность проявил образец CdS@МПС-2: мутность появилась через шесть часов после синтеза. После 5 часов начинаются интенсивные процессы поликонденсации МПС, утолщение оболочки, а также

образование агрегатов, а после 9 часов их осаждение (рисунок 4.12). После 11 часов в растворе остается небольшое количество стабильных частиц исходного размера.

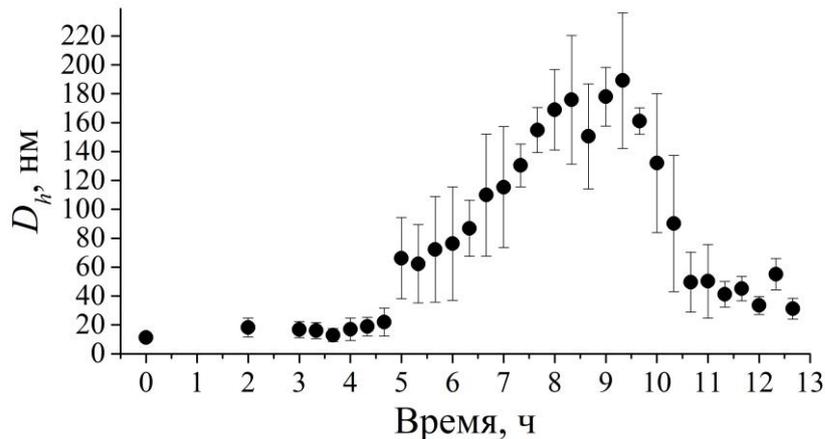


Рисунок 4.12 – Изменение среднего гидродинамического диаметра D_h наночастиц в образце CdS@МПС-2 со временем.

При нагреве и охлаждении стабильного раствора в диапазоне температур от 10 до 50 °С средний размер наночастиц в растворе существенно не изменяется. Это свидетельствует о том, что адсорбированные молекулы МПС формируют на поверхности пленку на основе Si-O, стабилизируя гидрофобные наночастицы CdS.

Стабилизация коллоидного раствора при использовании МПС связана с образованием адсорбционно-сольватного слоя, возникающего путем хемосорбции молекул МПС на поверхности наночастиц CdS и образования сетки на основе связей Si-O в процессе гидролиза и поликонденсации [125,135,217]. Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что в случае недостатка МПС происходит полная адсорбция стабилизатора наряду с неплотным размещением молекул на поверхности наночастиц с некоторым расстоянием a между адсорбированными молекулами (рисунок 4.13, схема 1). Это уменьшает вероятность поликонденсации адсорбированных молекул МПС со свободными или соседними молекулами после гидролиза, что приводит к формированию несплошной оболочки на основе молекул МПС. Кроме этого, низкие концентрации стабилизирующего агента приводят к недостатку МПС по отношению к поверхности, что позволяет наночастицам увеличиваться в размере. Этот растянутый во времени процесс роста приводит к образованию наночастиц

сульфида кадмия с большими размерами и более широким распределением по размерам.

Увеличение концентрации МПС позволяет сократить расстояния (*b*) (рисунок 4.13, схема 2) между адсорбированными на поверхности молекулами МПС и, таким образом, интенсифицировать процессы поликонденсации, которые, приводят к образованию полисилаксановых связей с другими молекулами, адсорбированными на поверхности частиц, и формированию кремний-кислородной сетки (рисунок 4.13, схема 2). Области, покрытые слоем адсорбированных молекул, работают как диффузионный барьер для достройки наночастицы атомами, а также препятствуют агрегации растущих наночастиц вследствие стерических эффектов. Однако, дальнейшее увеличение концентрации МПС приводит к адсорбции нескольких монослоев. Увеличение количества слоев МПС приводит к росту расстояния между центром частицы и плоскостью скольжения, что обуславливает понижение электрического потенциала (ζ -потенциала) в этой плоскости и ухудшение стабильности. Дальнейшее падение ζ -потенциала способствует сближению частиц и образованию силоксановых связей между частицами, покрытых МПС, что в конце концов вызывает увеличение гидродинамического диаметра и снижает стабильность (рисунок 4.13, схема 3). Агрегация наночастиц вследствие образования силоксановых связей между частицами также наблюдалась в работах [136,217]. Кроме этого, согласно исследованиям [20,141], при наличии как освещения, так и кислорода в реакционной среде тиольные группы двух соседних адсорбированных молекул МПС могут реагировать с образованием дисульфидной связи и диссоциировать с поверхности частиц, что также приводит к их агрегации (рисунок 4.13, схема 4). Несмотря на то, что данная реакция образования дисульфидных связей может произойти, в системе протекает конкурирующая реакция образования силанов, которые формируют сетку, «обертывающую» наночастицы, сводя к минимуму эффект диссоциации, обусловленный образованием дисульфидов. Силикатная сетка также служит в качестве диффузионного барьера, препятствующего

достижению кислородом поверхности наночастиц и, как следствие, приводить к подавлению дисульфидной реакции.

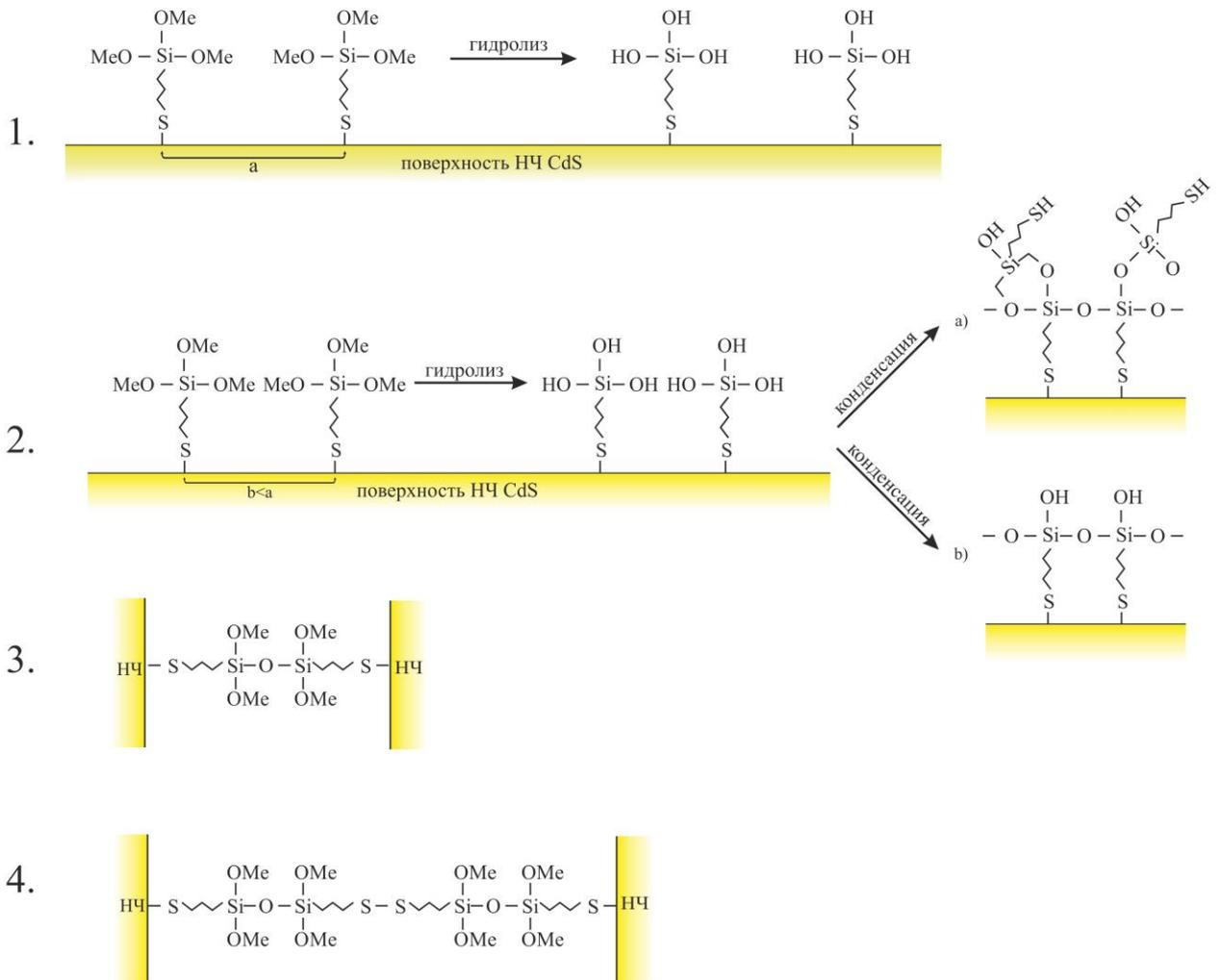


Рисунок 4.13 – Схема гидролиза и конденсации молекул МПС при использовании их в качестве стабилизатора наночастиц CdS в водном коллоидном растворе.

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения на образцах с недостатком и избытком МПС представлено на рисунке 4.14. Моделирование экспериментальных данных позволило установить, что в случае недостатка МПС (образец Cd@МПС-1) формируются две популяции частиц сферической формы со средним размером 3 нм (FWHM=1 нм) и 11 нм (FWHM=8 нм), при этом количество крупных частиц меньше на два порядка величины. В случае избытка МПС (образец CdS@МПС-3) результаты моделирования свидетельствуют о присутствии частиц типа ядро-оболочка, подтверждая образование на поверхности наночастиц CdS со

средним диаметром около 3.6 нм (FWHM=1.1 нм) оболочки на основе МПС толщиной около 0.6 нм. Результаты МУРР согласуются с результатами ДРС и ПЭМ. Использование модели ядро-оболочка для обработки спектра рассеяния на образце с недостатком МПС не позволило описать экспериментальные данные. Это может быть обусловлено механизмом стабилизации наночастиц, в результате чего при недостатке МПС формируются более крупные частицы и не происходит образования сплошного слоя адсорбированных молекул на их поверхности. Отсутствие сплошного слоя молекул МПС приводит к замедлению процессов конденсации и образованию неоднородного слоя на основе Si-O. Такая неоднородность приводит к недостаточному контрасту электронной плотности между ядром, оболочкой и растворителем, что в конечном итоге влияет на вид спектра рассеяния и результаты его моделирования.

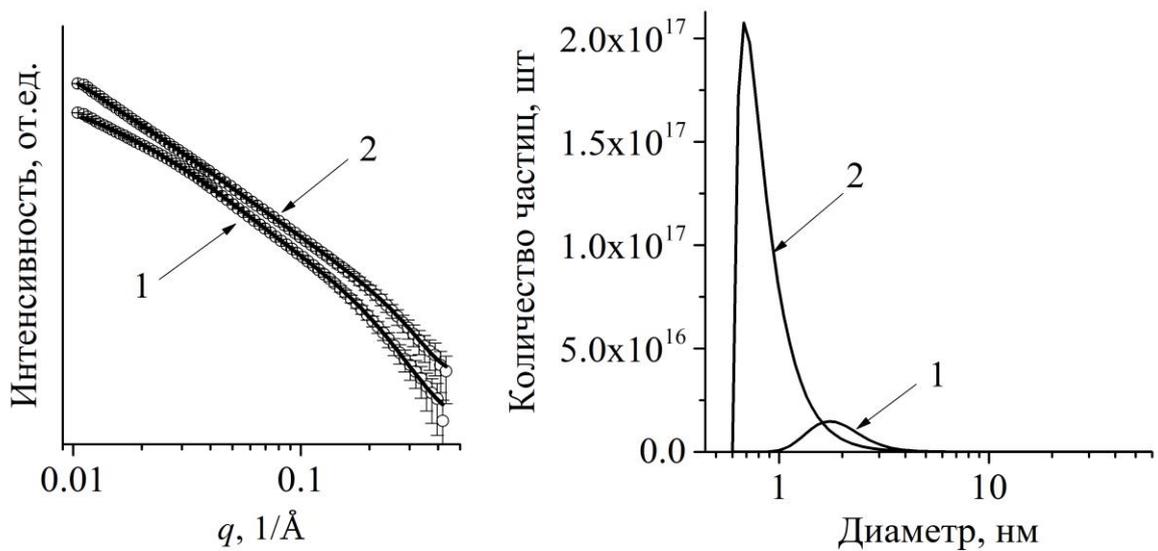


Рисунок 4.14 – Изменение МУРР (а) и распределения по размерам (б) наночастиц CdS в водном растворе (точки и погрешности) с увеличением концентрации МПС.

Кривая моделирования (сплошная линия) описывает логнормальное распределение размеров частиц формы «сфера» (образец 1 с недостатком МПС) и «сфера с оболочкой» (образец 2 с избытком МПС).

4.3 Наночастицы CdS с оболочкой на основе ZnS

4.3.1 Синтез наночастиц типа ядро@оболочка CdS@ZnS

Схема синтеза наночастиц CdS с оболочкой ZnS представлена на рисунке 4.15. На первой стадии при комнатной температуре и атмосферном давлении были получены наночастицы CdS в стабильном коллоидном растворе с ЭДТА по методу, описанному в [130]. Отличие от синтеза, описанного в главе 4.1 и работе [130], заключается в использовании избытка ионов серы на этапе получения ядер CdS. Избыточные ионы серы необходимы для дальнейшей реакции с ионами цинка и формирования оболочки. На второй стадии в реакционную смесь добавляли раствор ZnSO₄.

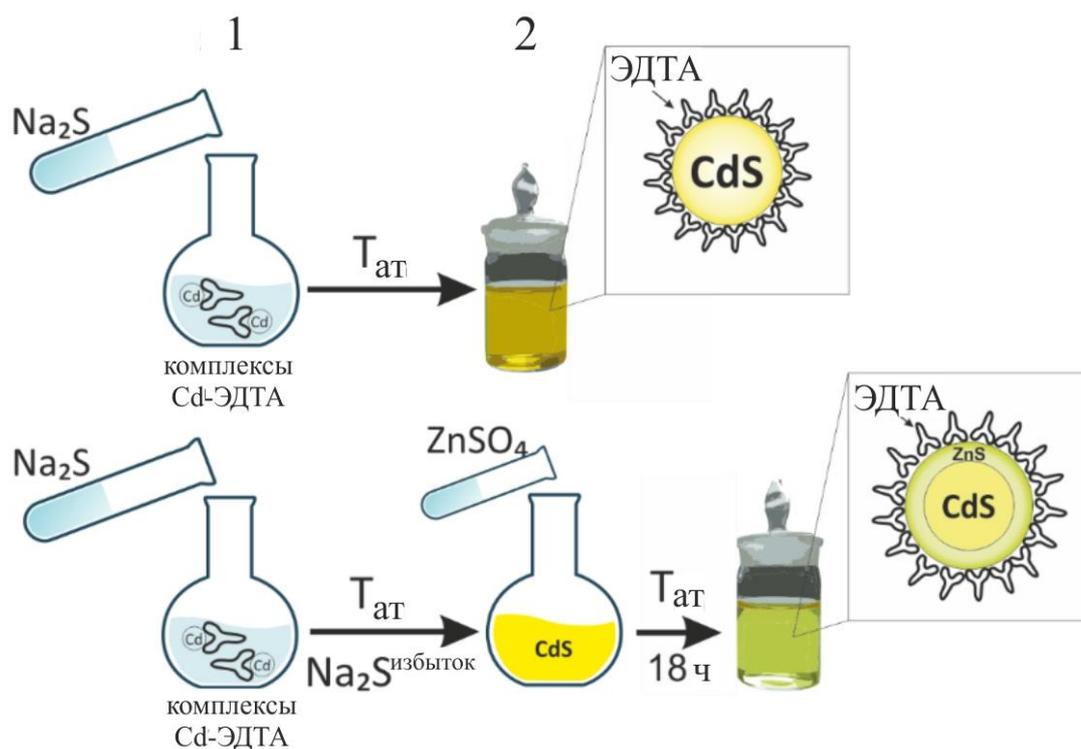


Рисунок 4.15 – Схема синтеза наночастиц CdS и CdS@ZnS в водном коллоидном растворе

Для доказательства существования структуры типа ядро@оболочка (таблица 4.4, серия 1), проведен ряд контрольных экспериментов (таблица 4.4, серии 2-4), в каждом из которых на этапе образования оболочки были созданы условия

отсутствия ионов Zn^{2+} , S^{2-} или одновременно обоих ионов в растворе. В качестве контрольного образца использовали коллоидный раствор наночастиц CdS, стабилизированный ЭДТА, аналогичной концентрации 8 мМ (серия 5).

Таблица 4.4 – Параметры контрольных экспериментов для подтверждения структуры ядро@оболочка синтезированных наночастиц.

| Этап образования оболочки | Серия | | | | |
|---------------------------------|-------|---|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Zn^{2+} | + | - | + | - | - |
| S^{2-} | + | - | - | + | - |
| ZnS | - | + | - | - | - |
| $\langle D_h \rangle$, нм | 22 | - | 17 | 17 | 16 |

Примечание. Символ «+» указывает на наличие прекурсора, содержащего ионы Zn^{2+} и/или S^{2-} на стадии формирования оболочки. Наличие ионов S^{2-} на второй стадии синтеза обусловлено его избытком на этапе синтеза ядер CdS.

При добавлении к контрольному образцу стабильного раствора наночастиц ZnS, синтез которого описан в [218], происходит образование смеси наночастиц CdS и ZnS (таблица 4.4, серия 2). Полученный раствор быстро становится мутным, а через сутки из него выпадает осадок. При добавлении раствора, содержащего ионы Zn, в раствор с наночастицами CdS без избытка ионов S (таблица 4.4, серия 3), увеличения среднего D_h наночастиц, ожидаемого при образовании оболочки, не происходит. Кроме этого, визуальных отличий от контрольного образца с наночастицами CdS обнаружено не было. Подобный результат получен для контрольного эксперимента серии 4. Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что формирование оболочки ZnS на частицах CdS происходит только в случае избытка ионов S на первой стадии и добавления ионов Zn на второй стадии синтеза.

4.3.2 Исследование структуры, фазового состава и определение размера частиц в синтезированных образцах

Микрофотографии ПЭМ растворов с наночастицами CdS@ZnS, стабилизированные ЭДТА, показывают, что все наночастицы имеют сферическую форму (рисунок 4.16). Средний диаметр наночастиц CdS@ZnS составляет 5.9 нм по результатам обработки распределения по размерам с использованием логнормальной функции (рисунок 4.16*в*). Распределение по размерам наночастиц со структурой ядро@оболочка становится шире, чем распределение исходных «ядер»: значение FWHM функции распределения увеличивается от 1.5 до 3.2 нм. На рисунке 4.16*б* показан результат электронной микродифракции наночастиц CdS@ZnS. Межплоскостные расстояния, рассчитанные по формуле (2.7), составляют 336, 204 и 176 пм, и им соответствуют индексы Миллера (001), (100) и (101) неупорядоченной гексагональной структуры CdS [59,60,62,65]. Отсутствие четко выраженного интерфейса между ядром CdS и оболочкой ZnS на микрофотографиях, а также вклада в микродифракцию, обусловлено малой концентрацией ZnS и, следовательно, малой толщиной оболочки.

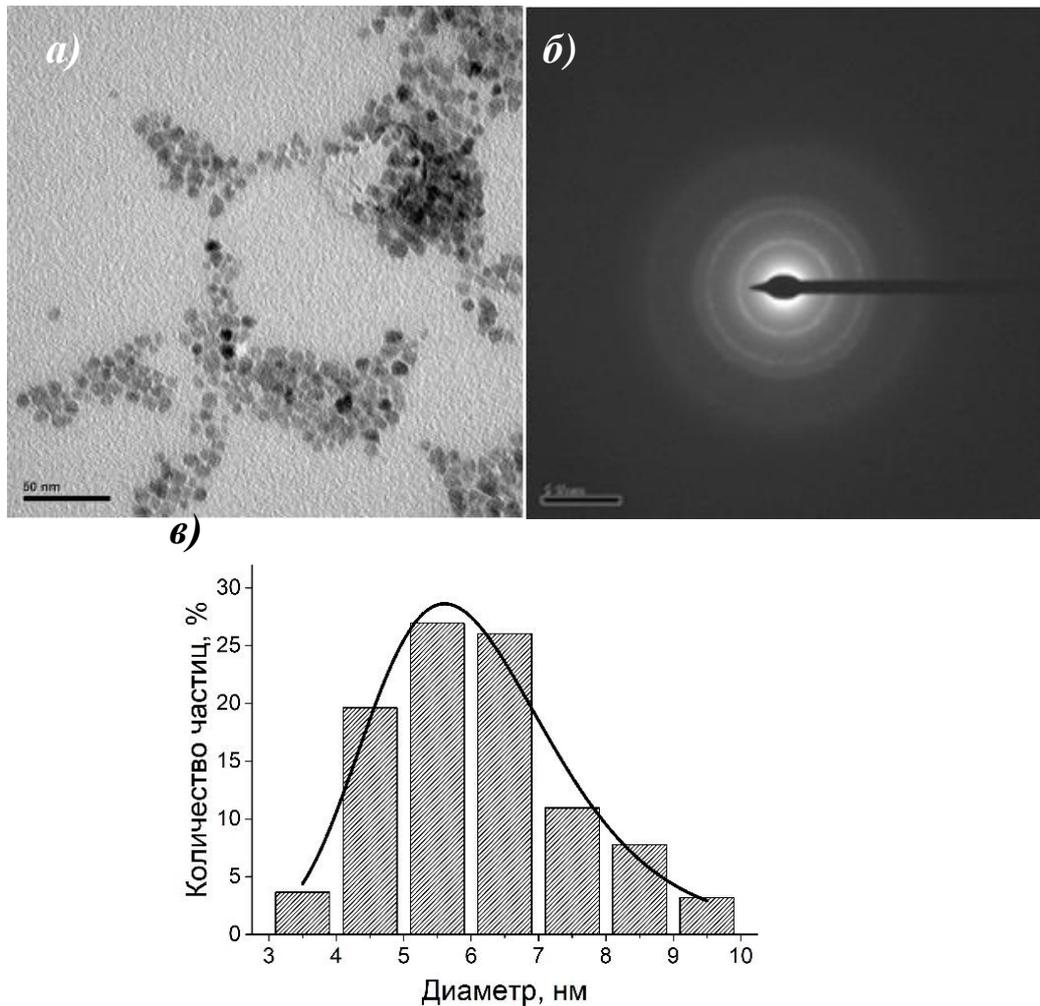


Рисунок 4.16 – Микрофотография ПЭМ (а), микродифракция (б) и количественное распределение (в) наночастиц по размерам для образцов раствора, содержащего наночастицы CdS@ZnS. Для построения гистограммы анализировали около 100 частиц.

Результаты моделирования спектров МУРР (рисунок 4.17а) подтверждают, что исследуемая система представляет собой наночастицы сферической формы типа ядро-оболочка CdS@ZnS. Распределение частиц по размерам (рисунок 4.17б) описывается логнормальной функцией со средним диаметром ядра 3.2 нм и толщиной оболочки ZnS 1 нм.

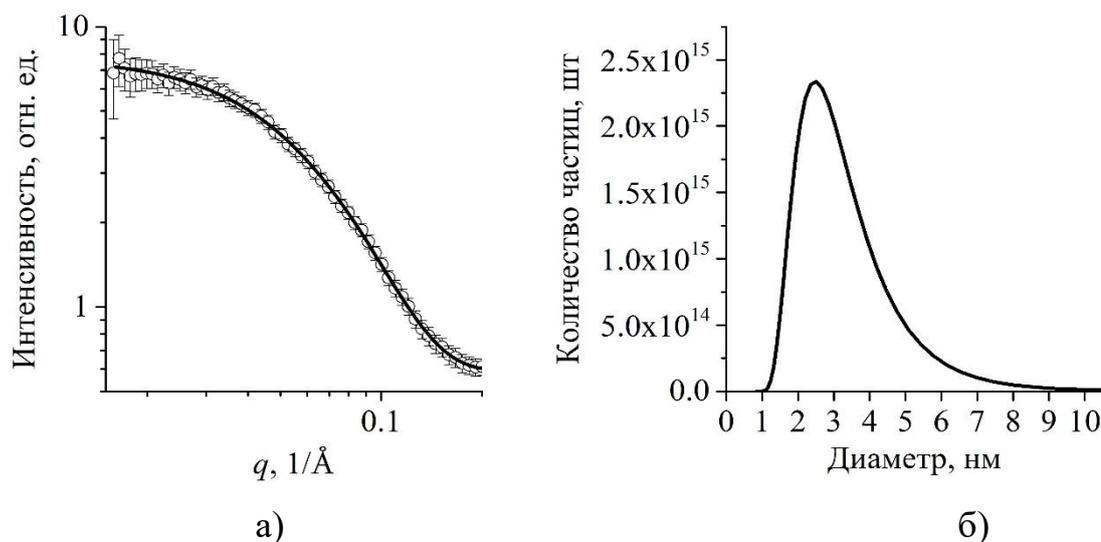


Рисунок 4.17 – Экспериментальный спектр МУРР (а) и распределение по размерам (б) наночастиц CdS@ZnS в водном растворе (точки и погрешности). Кривая моделирования (сплошная линия) описывает логнормальное распределение размеров частиц формы ядро-оболочка со средним диаметром 3.2 нм (FWHM=2 нм) и толщиной оболочки 1 нм.

Химический анализ методом ЭДА подтверждает наличие атомов Cd, S и Zn в исследуемом образце коллоидного раствора наночастиц CdS@ZnS (рисунок 4.18). Кроме элементов, составляющих наночастицы, обнаружены такие компоненты реакционной смеси как Na, Cl и O. Сигнал от кислорода указывает на присутствие на поверхности наночастиц слоя, содержащего ЭДТА. Недостаток по сере по отношению к содержанию кадмия и цинка свидетельствует о частичном улетучивании серы в процессе синтеза коллоидного раствора. Поскольку источником натрия в системе является не только сульфид натрия, но и динатриевая соль ЭДТА, наблюдается избыток натрия по отношению к хлору.

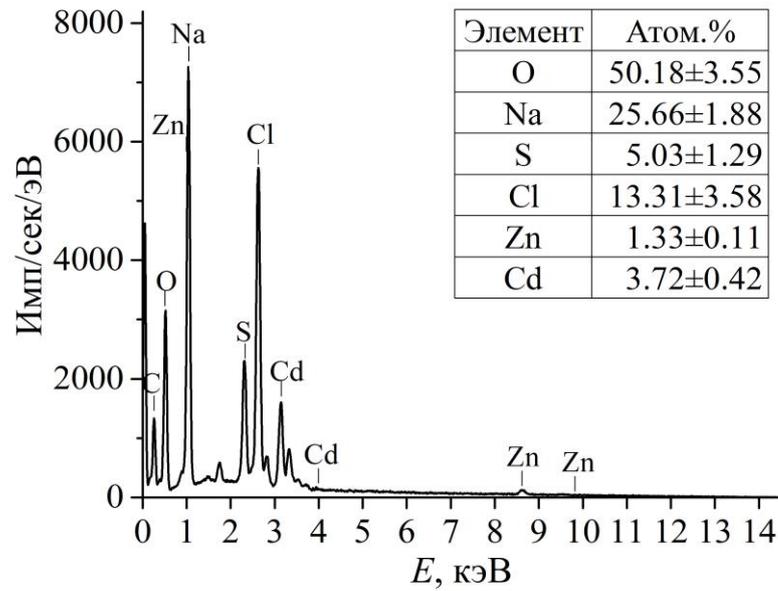


Рисунок 4.18 – Результаты ЭДА для наночастиц CdS@ZnS, выделенных из стабильного водного раствора.

Средний гидродинамический диаметр D_h наночастиц CdS@ZnS и CdS в водном коллоидном растворе составляет 22 и 16 нм, соответственно, а ζ -потенциал принимает значения -31 и -24 мВ, соответственно. По результатам ДРС в первые минуты после синтеза в обоих растворах средний D_h наночастиц одинаковый (рисунок 4.19). Увеличение D_h наночастиц в растворе CdS@ZnS от 16 до 22 нм в течение первых 16 часов после синтеза свидетельствует о формировании оболочки ZnS. После этого размер остается постоянным в течение месяца. Через три и двенадцать месяцев провели контрольные измерения, которые подтвердили стабильность исследуемых коллоидных растворов.

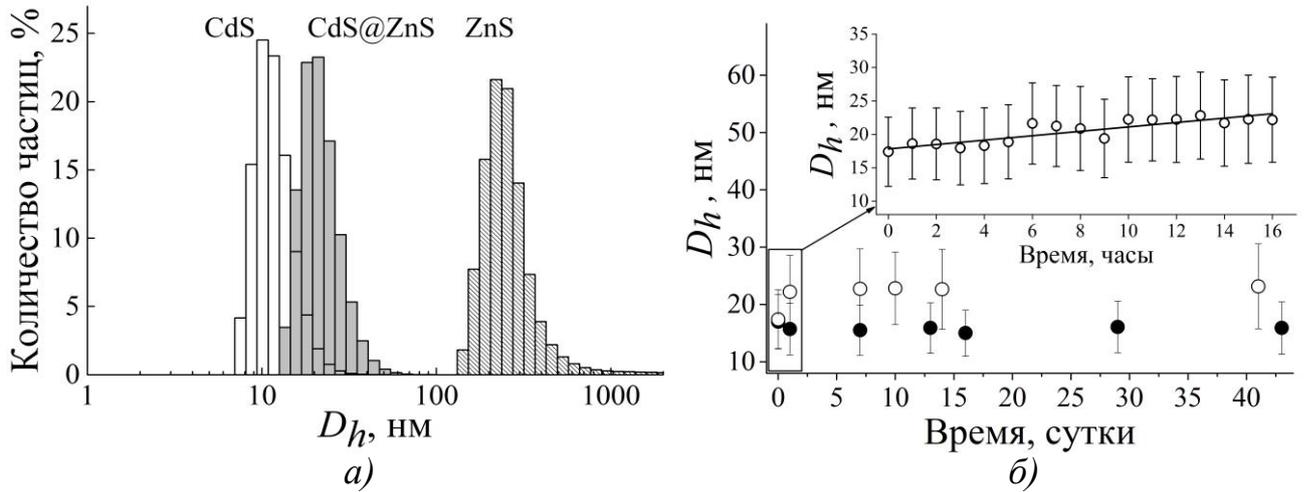


Рисунок 4.19 – Гидродинамический диаметр D_h наночастиц CdS, ZnS и CdS@ZnS в водном коллоидном растворе, стабилизированном ЭДТА:

- a) Количественное распределение частиц CdS, ZnS и CdS@ZnS по размерам.
 б) Изменение D_h наночастиц CdS (закрытые символы) и CdS@ZnS (открытые символы) в коллоидных растворах с течением времени.

4.4 Оптические и фотолюминесцентные свойства наночастиц CdS с разными типами оболочек в водном растворе

На рисунке 4.20 представлены спектры оптического поглощения коллоидных растворов, содержащих наночастицы CdS, стабилизированные молекулами ЭДТА и МПС. В отличие от [135], в полученных коллоидных растворах наночастиц CdS наблюдается сильный синий сдвиг края оптического поглощения по сравнению с микрокристаллическим материалом, что указывает на эффективность предложенной методики синтеза для получения наночастиц CdS. Отсутствие оптического поглощения в области от 500 до 900 нм свидетельствует об отсутствии других соединений, которые могут образовываться из компонентов исходных растворов. На основе спектров ОП по методу Тауца рассчитаны значения ширины запрещенной зоны E_g полученных наночастиц, которые во всех случаях превышают значение для микрокристаллического CdS (2.42 eV).

Это свидетельствует о проявлении квантово-размерного эффекта, который был обнаружен ранее в коллоидных растворах CdS [4,21,23,25,35,51,92,101,113,129]. Результаты расчетов диаметра наночастиц CdS в водном растворе по уширению запрещенной зоны в зависимости от стабилизатора приведены в таблице 4.5. Рассчитанные значения совпадают с результатами ПЭМ и МУРР.

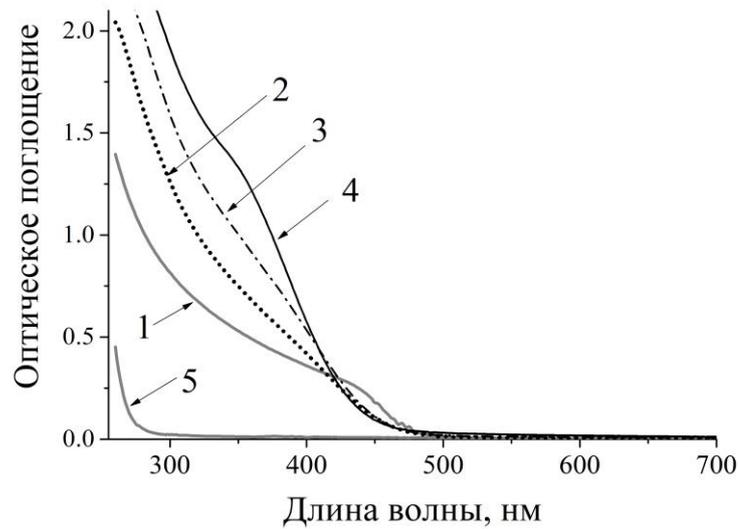


Рисунок 4.20 – Спектры оптического поглощения коллоидных растворов, содержащих наночастицы CdS, стабилизированные ЭДТА (1) и МПС в зависимости от мольного соотношения CdS/МПС: 0.33 (2), 0.5 (3) и 1 (4). Под номером (5) приведен спектр раствора, содержащего комплексы МПС и ионов Cd.

Таблица 4.5 – E_g и средний диаметр наночастиц CdS в водном коллоидном растворе с оболочкой ЭДТА и МПС, определенный по результатам оптической спектроскопии

| Образец | Соотношение МПС:CdS | E_g , эВ | $\langle D \rangle$, нм | $\langle D \rangle$ ПЭМ, нм |
|-----------|---------------------|------------|--------------------------|-----------------------------|
| CdS-EDTA | - | 2.58 | 6.33 | 4.4 |
| CdS@МПС-1 | 0.33 | 2.88 | 3.74 | 3.31 |
| CdS@МПС-2 | 0.5 | 2.95 | 3.48 | 3.09 |
| CdS@МПС-3 | 1.0 | 3.02 | 3.27 | 3.06 |

Синтезированные коллоидные растворы характеризуются широкой полосой ФЛ в диапазоне 400-850 нм, максимум которой сдвинут в длинноволновую область относительно края оптического поглощения (рисунок 4.21).

Замена органической оболочки ЭДТА на МПС привела к увеличению интенсивности ФЛ на порядок, сдвигу максимума полосы ФЛ в область меньших длин волн и увеличению КВ ФЛ наночастиц CdS в воде с 0.01 до 0.18%. Подобное влияние неорганических оболочек наблюдалось в работах [26,74,127–129].

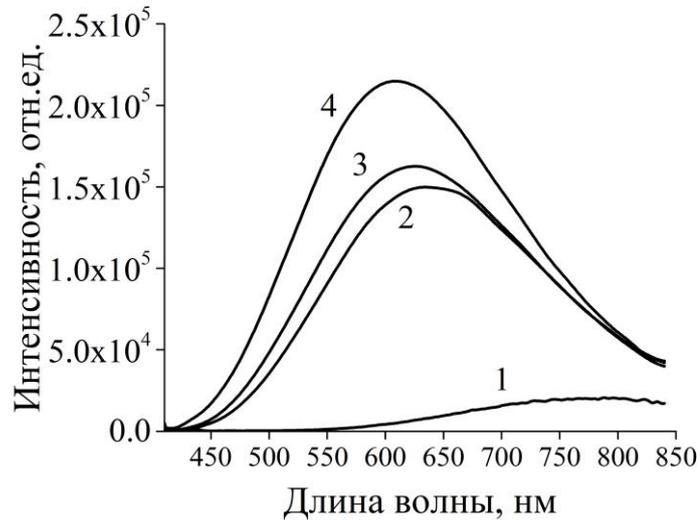


Рисунок 4.21 – Спектры ФЛ коллоидных растворов, содержащих наночастицы CdS, стабилизированные ЭДТА (1) и МПС с разным соотношением МПС к CdS: 0.33 (2), 0.5 (3) и 1 (4).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что молекулы ЭДТА недостаточно эффективно пассивируют поверхность наночастиц CdS в водных растворах, что приводит к тушению люминесценции. Однако, стабильность растворов во времени при использовании молекул ЭДТА значительно превышает результаты в сравнении с МПС. Коллоидные растворы с наночастицами CdS, стабилизированными ЭДТА, сохраняют свои свойства в течение многих месяцев, в то время как использование МПС не позволяет стабилизировать растворы дольше нескольких дней.

На рисунке 4.22 представлены спектры оптического поглощения и ФЛ растворов, содержащих наночастицы CdS@МПС, в зависимости от мольного соотношения CdS/МПС сразу после синтеза и через сутки. Через день после синтеза интенсивность ФЛ образцов CdS@МПС-1 и CdS@МПС-2 увеличивается. Это свидетельствует о том, что со временем молекулы МПС более равномерно покрыли поверхность наночастиц, и сформировалась оболочка на основе Si-O.

Пассивация поверхности КТ снизила вероятность безызлучательной рекомбинации на поверхностных дефектах. Уменьшение оптического поглощения в диапазоне длин волн меньше 450 нм и снижение ФЛ образца CdS@МПС-3 с наибольшим содержанием МПС указывает на образование агломератов и выпадение их в осадок, что приводит к уменьшению концентрации наночастиц в объеме раствора.

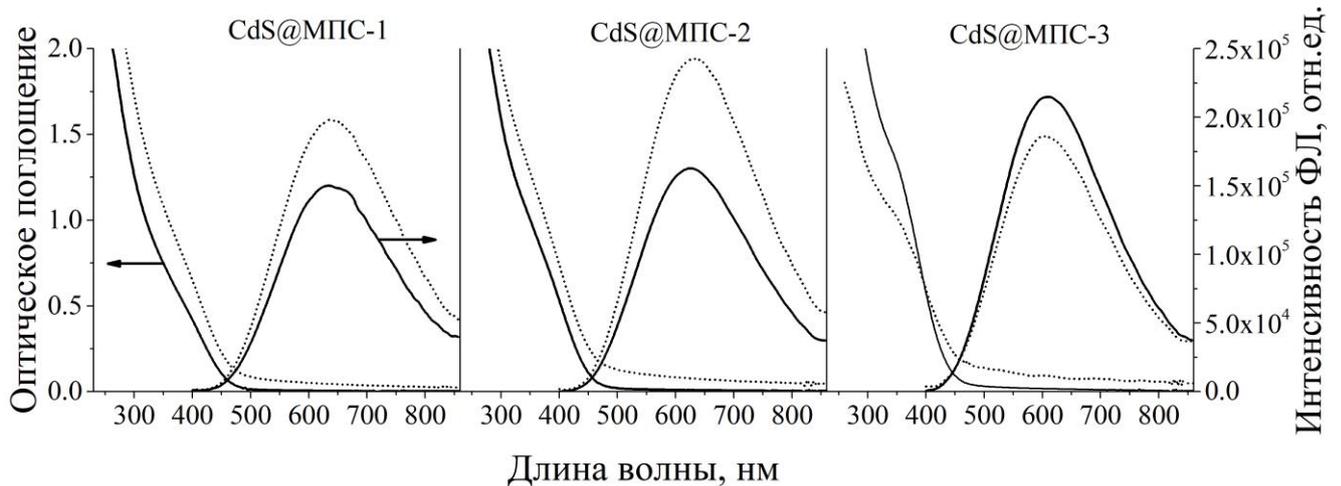


Рисунок 4.22 – Изменение со временем спектров оптического поглощения и фотолюминесценции коллоидных растворов, содержащих наночастицы CdS@МПС с разным содержанием МПС при синтезе: после синтеза (сплошная линия) и через сутки (пунктирная линия).

Положение максимума полосы ФЛ свидетельствует об участии дефектов атомной структуры в процессе рекомбинации носителей заряда. С целью установить, какие дефекты являются центрами свечения, спектры ФЛ синтезированных наночастиц с оболочкой ЭДТА и МПС были аппроксимированы суммой элементарных функций Гаусса. При разложении полуширина элементарных составляющих устанавливалась не более 60 нм, как указано в [103], чтобы учесть дисперсию наночастиц по размерам. Результаты обработки данных для образцов показаны на рисунке 4.23. Положения максимумов ФЛ (E_{max}) и интегральная интенсивность (A) выявленных полос свечения представлены в табл. 4.6.

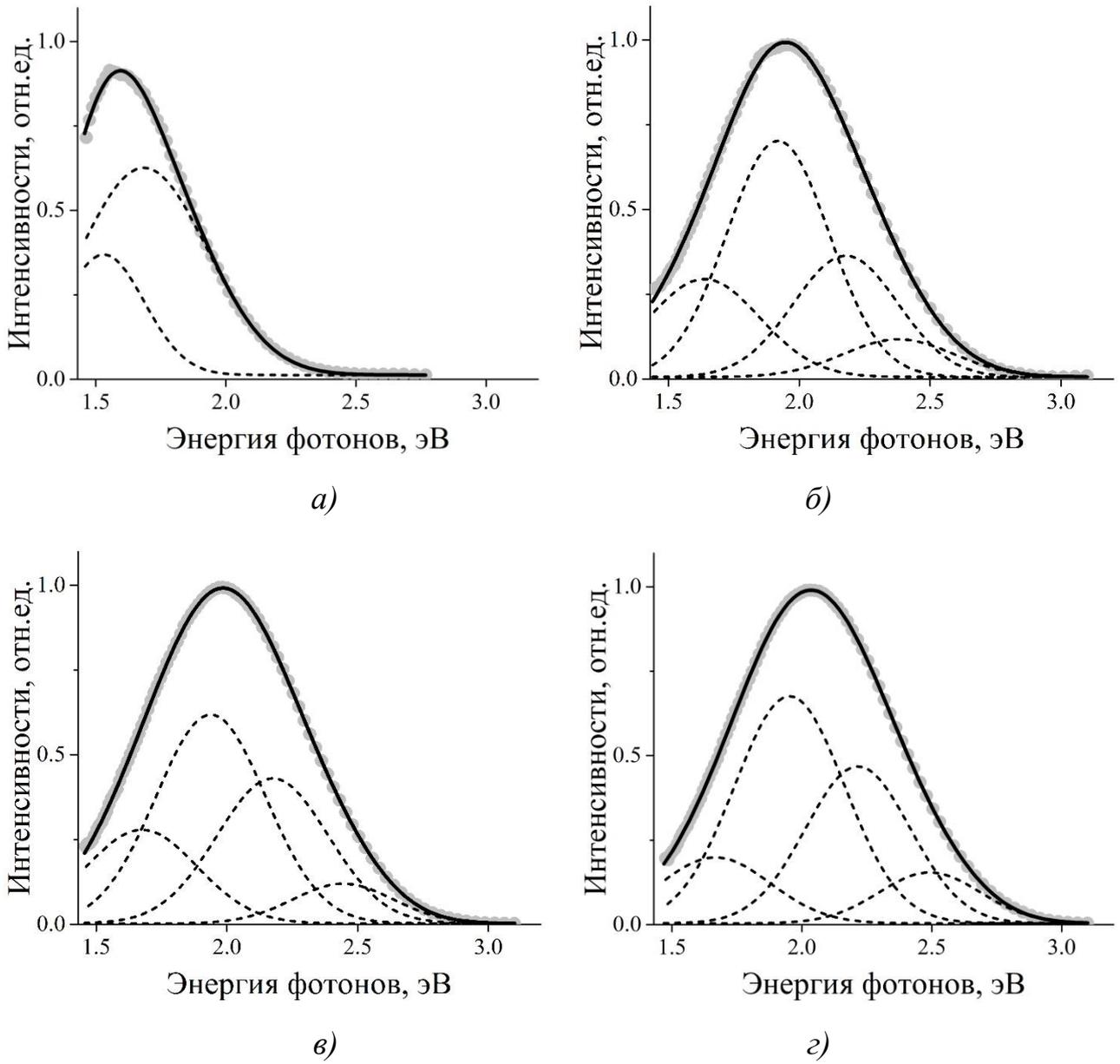


Рисунок 4.23 – Результаты моделирования суммой элементарных функций Гаусса спектров ФЛ образцов наночастиц CdS в водном растворе с оболочкой ЭДТА (а) и CdS@МПС с соотношением МПС:СdS 0.33 (б), 0.5 (в) и 1 (г).

Таблица 4.6 – Параметры аппроксимации спектров ФЛ наночастиц CdS, стабилизированных разным количеством МПС

| | Тип центра ФЛ | Параметры | CdS-ЭДТА | CdS@МПС-1 | CdS@МПС-2 | CdS@МПС-3 |
|---|-------------------------|----------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | Дефект V_{Cd} | E_{max} , эВ | 1.53 | 1.64 | 1.67 | 1.67 |
| | | A, от.ед. | 0.14 | 0.15 | 0.15 | 0.10 |
| | | FWHM, эВ | 0.37 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 2 | Дефект $[V_{Cd} - O_s]$ | E_{max} , эВ | 1.68 | 1.92 | 1.94 | 1.95 |
| | | A, от.ед. | 0.37 | 0.34 | 0.32 | 0.35 |
| | | FWHM, эВ | 0.57 | 0.46 | 0.50 | 0.50 |
| 3 | Дефект $[V_{Cd} - V_s]$ | E_{max} , эВ | - | 2.18 | 2.17 | 2.22 |
| | | A, от.ед. | - | 0.18 | 0.23 | 0.23 |
| | | FWHM, эВ | - | 0.47 | 0.50 | 0.47 |
| 4 | Дефект Cd_i | E_{max} , эВ | - | 2.38 | 2.44 | 2.49 |
| | | A, от.ед. | - | 0.06 | 0.06 | 0.07 |
| | | FWHM, эВ | - | 0.50 | 0.45 | 0.46 |

В отличие от наночастиц CdS, синтезированных в матрице стекла, наночастицы в водном растворе, покрытые оболочкой ЭДТА или МПС, не содержат в спектре ФЛ полосы, связанной с излучательной рекомбинацией экситонов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данный механизм свечения подавляется в результате быстрого захвата носителей заряда уровнями структурно-примесных дефектов, который конкурирует с заполнением электронами низших экситонных состояний.

На рисунке 4.24 представлены спектры оптического поглощения и ФЛ коллоидных растворов, содержащих наночастицы ZnS, CdS и CdS@ZnS. В качестве ZnS для сравнения с полученными наночастицами CdS@ZnS взят образец, подробно описанный в [218].

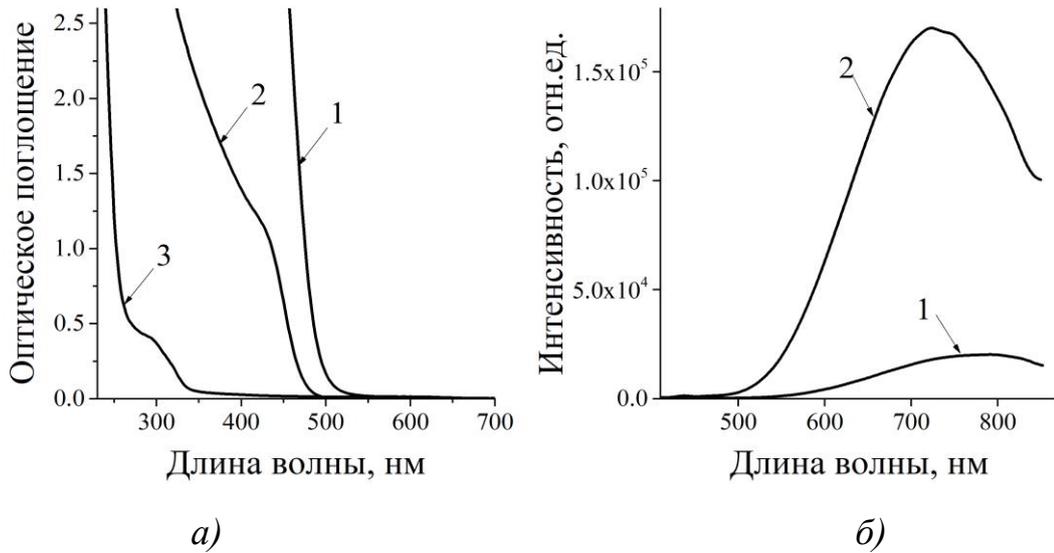


Рисунок 4.24 – Спектры оптического поглощения (а) и ФЛ (б) наночастиц CdS (1), CdS@ZnS (2) и ZnS (3) в водном коллоидном растворе.

Значение ширины запрещенной зоны наночастиц CdS@ZnS составило 2.69 эВ, что превышает не только значение для микрокристаллического CdS, но и для наночастиц CdS стабилизированных ЭДТА, свидетельствуя о проявлении квантово-размерного эффекта.

Результат аппроксимация спектров ФЛ суммой элементарных функций Гаусса показан на рисунке 4.25 и в таблице 4.7. В спектре ФЛ наночастиц CdS@ZnS в водном растворе наблюдается появление вклада от дефектов типа Cd_i (2.02 эВ) и исчезновение вклада от V_{Cd}, что согласуется с наблюдениями, сделанными ранее [128,219] и свидетельствующими о том, что формируется оболочка ZnS. Интенсивность излучения и КВ ФЛ наночастиц CdS@ZnS, который составил 2.7%, значительно выше по сравнению с наночастицами CdS@ЭДТА и CdS@МПС. Однако, аналогично с другими наночастицами в растворе, в спектре ФЛ не наблюдается полосы, обусловленной излучательной рекомбинацией экситонов.

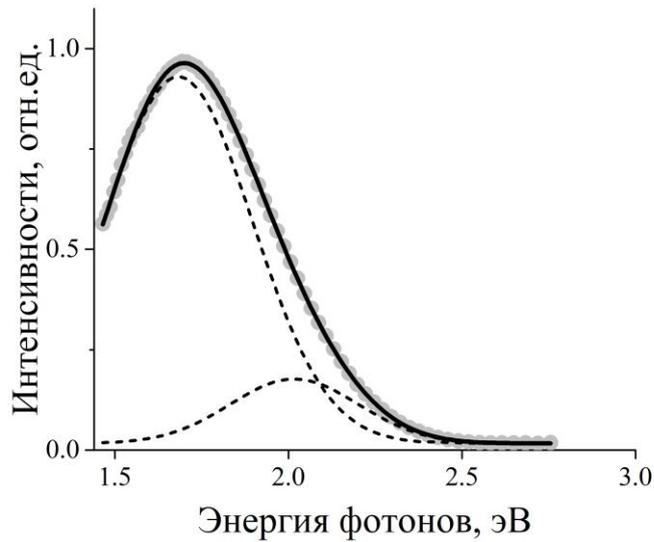


Рисунок 4.25 – Результаты моделирования спектров ФЛ образцов CdS@ZnS суммой элементарных функций Гаусса.

Таблица 4.7 – Энергия фотонов в максимуме люминесценции для полос ФЛ дефектов в наночастицах CdS@ZnS, полученная путем разложения экспериментальных спектров ФЛ на гауссианы.

| | Тип центра ФЛ | Параметры | CdS@ZnS |
|---|--|-----------------------|---------|
| 1 | Дефект [V _{Cd} -O _S] | E _{max} , эВ | 1.68 |
| | | A, от.ед. | 0.49 |
| | | FWHM, эВ | 0.50 |
| 2 | Дефект Cd _i | E _{max} , эВ | 2.02 |
| | | A, от.ед. | 0.07 |
| | | FWHM, эВ | 0.44 |

Таким образом, установлено, что основной вклад в ФЛ наночастиц CdS в водном растворе, независимо от оболочки, осуществляют центры свечения, которые формируются на основе дефекта типа вакансии кадмия, связанной с кислородом в позиции серы [V_{Cd}-O_S], свидетельствуя о значительном влиянии кислорода при синтезе наночастиц. Аналогичные результаты были получены в работе [116] на образцах пленок CdS, синтезированных при термолизе тонких слоев тиомочевинных комплексов кадмия. Синтез CdS на воздухе приводит к включению атомов кислорода в структуру формирующихся частиц с образованием

твердых растворов замещения $\text{CdS} \cdot \text{O}_s$ [116]. Увеличение интенсивности ФЛ, связанной со структурными дефектами, при использовании оболочек МПС и ZnS можно объяснить преимущественной пассивацией поверхностных состояний, участвующих в безызлучательной рекомбинации, а также тем, что большая часть центров ФЛ локализована в объеме наночастиц, а не на поверхности. В случае замены ЭДТА на МПС, увеличение интенсивности ФЛ указывает на то, что слой на основе молекул МПС, связанных силоксановыми связями, становится потенциальным барьером на поверхности наночастицы, который приводит к улучшению конфайнмента фотовозбужденных носителей заряда.

Спектры возбуждения ФЛ для длины волны 680 нм представлены на рисунке 4.26. Спектр возбуждения ФЛ представляет собой широкую полосу в диапазоне от 2.5 до 4.5 эВ, свидетельствуя о перекрывании состояний вследствие распределения частиц по размерам.

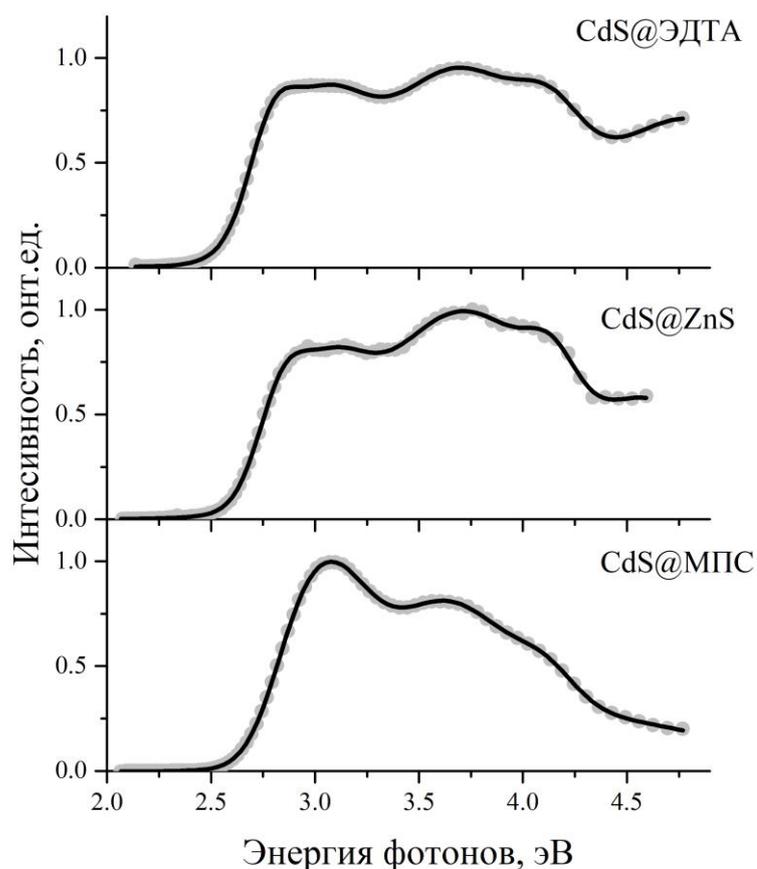


Рисунок 4.26 – Спектры возбуждения ФЛ коллоидных растворов, содержащих наночастицы CdS с оболочкой ЭДТА, ZnS или МПС.

С целью установить динамику носителей заряда в наночастицах CdS, синтезированных в водном растворе, исследованы кривые затухания ФЛ при комнатной температуре. Кинетику затухания ФЛ удалось зарегистрировать только для образцов коллоидных растворов, содержащих наночастицы CdS, покрытые оболочкой ЭДТА и ZnS. Вследствие нестабильности растворов, содержащих наночастицы CdS с оболочкой на основе МПС, измерений по кинетике затухания ФЛ для этих образцов не проводили.

Установлено, что кривые затухания ФЛ проявляют многоэкспоненциальную зависимость от времени [92,113] (рисунок 4.27). Результаты аппроксимации представлены в табл. 4.8. Рассчитанное по формуле (2.14) среднее время затухания ФЛ в полосе 680 нм для наночастиц CdS@ЭДТА и CdS@ZnS составляет 10 и 405 нс, соответственно. Таким образом, образец с наночастицами CdS, покрытыми оболочкой ЭДТА, демонстрирует быструю релаксацию носителей заряда и, таким образом, быстрое затухание ФЛ. После покрытия наночастиц CdS оболочкой ZnS наблюдается более длительное затухание ФЛ.

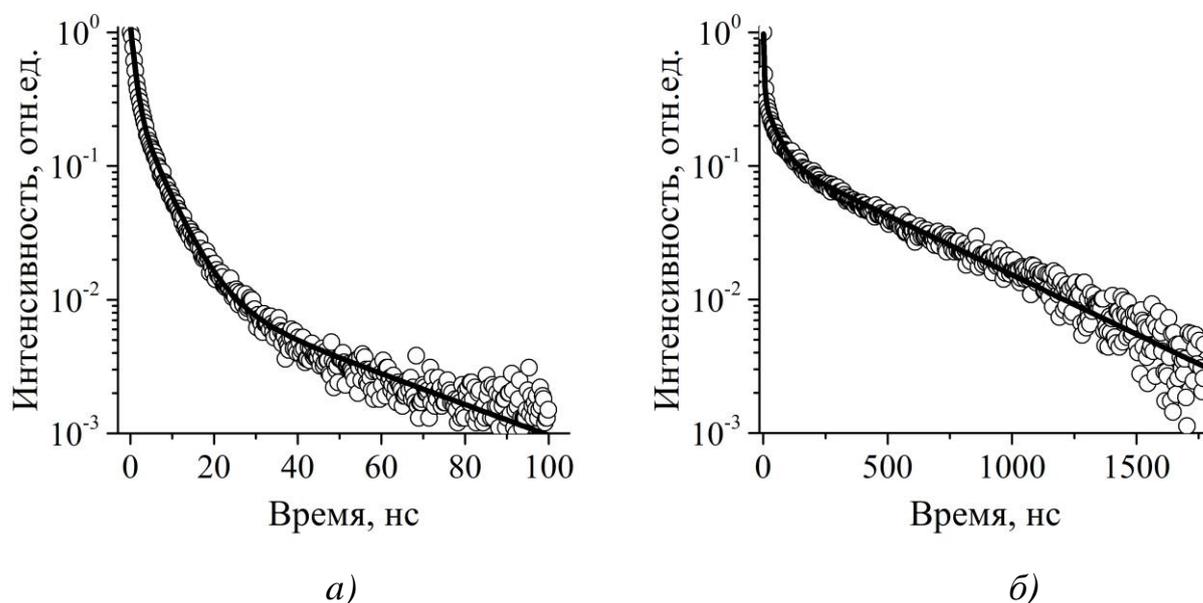


Рисунок 4.27 – Кривые затухания ФЛ в полосе 680 нм наночастиц CdS (а) и CdS@ZnS (б), стабилизированных ЭДТА.

Таблица 4.8 – Параметры затухания ФЛ в полосе 680 нм в наночастицах CdS@ЭДТА и CdS@ZnS.

| Параметры | CdS@ЭДТА | | CdS@ZnS | |
|---|----------|---------------|---------|---------------|
| | A_i | τ_i , нс | A_i | τ_i , нс |
| 1 экспонента | 0.82 | 1.1 | 0.73 | 3.5 |
| 2 экспонента | 0.28 | 5.6 | 0.21 | 49.9 |
| 3 экспонента | 0.01 | 37.7 | 0.12 | 488.4 |
| Среднее время затухания $\langle \tau \rangle$, нс | 10 | | 405 | |

Таким образом, в случае синтеза наночастиц CdS в водной среде, независимо от стабилизирующей оболочки, в спектре ФЛ не наблюдается полосы, обусловленной излучательной рекомбинацией экситонов. Кроме этого, происходит увеличение интенсивности ФЛ, связанной со структурными дефектами наночастиц, которое объясняется преимущественной пассивацией на поверхности локализованных состояний, участвующих в безызлучательной рекомбинации. В свою очередь, это указывает на малую эффективность выхода внутренних дефектов на поверхность в процессе роста частиц при синтезе в водной среде [119].

4.5 Выводы по главе 4

1. Предварительное смешивание МПС и ионов кадмия перед добавлением источника ионов серы при синтезе наночастиц CdS с оболочкой МПС позволяет получить наночастицы со средним диаметром 3 нм. Установлено, что увеличение концентрации МПС приводит к уменьшению дисперсии по размерам. Методом ДРС установлено, что после пяти часов с момента синтеза начинаются процессы поликонденсации адсорбированных молекул МПС и формирование агрегатов из наночастиц CdS, покрытых оболочкой на основе МПС.

2. Впервые в стабильном коллоидном растворе с ЭДТА получены наночастицы CdS с оболочкой ZnS. Формирование оболочки подтверждается изменением гидродинамического диаметра от 16 до 22 нм в течение 16 часов после синтеза.

3. Совокупное использование методов МУРР и МУРН позволило обнаружить тонкие оболочки органических молекул ЭДТА (1.2 нм) и МПС (0.6 нм), а также неорганического слоя ZnS (1 нм), покрывающие наночастицы CdS. Образование оболочек на основе ZnS и МПС на поверхности наночастиц CdS позволяет предотвратить их дальнейший рост и агрегацию в водном растворе, что приводит к формированию частиц с минимальным диаметром 3.2-3.6 нм и узкой дисперсией по размерам (FWHM=1.1-2 нм).

4. Установлено, что независимо от типа оболочки наночастицы CdS имеют близкую к сферической форму и узкое распределение по размерам. Межплоскостные расстояния, определенные из микродифракции и рентгеновской дифракции (336, 203 и 175 пм), соответствуют неупорядоченной гексагональной структуре CdS.

5. Обнаружено, что наночастицы CdS в водном растворе со стабилизирующими оболочками ЭДТА, МПС или ZnS не обладают ФЛ, обусловленной рекомбинацией экситонов. Наблюдаемая ФЛ в области 450-850 нм обусловлена излучательной рекомбинацией носителей заряда с участием структурных дефектов. Данный факт свидетельствует о том, что используемые стабилизирующие оболочки пассивируют на поверхности локализованные состояния, участвующие в безызлучательной рекомбинации и что большая часть центров ФЛ локализована в объеме наночастиц. Замена оболочки ЭДТА на ZnS или МПС позволяет увеличить интенсивность ФЛ в длинноволновой области, а также повысить КВ ФЛ наночастиц CdS в водном растворе от 0.01 до 2.7%.

6. Установлено, что основной вклад в ФЛ наночастиц CdS в длинноволновой области при синтезе в водном растворе, независимо от оболочки, осуществляют центры ФЛ, которые формируются на основе дефекта типа вакансии кадмия, связанной с кислородом в позиции серы [$V_{Cd}-O_S$]. Формирование данного дефекта свидетельствует о том, что синтез CdS на воздухе приводит к включению атомов кислорода в структуру формирующихся частиц с образованием твердых растворов замещения $CdS \cdot O_s$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа была посвящена синтезу наночастиц CdS и экспериментальному изучению их структурных характеристик, оптических и люминесцентных свойств в зависимости от матрицы и инкапсулятора. Результаты работы вносят вклад в понимание физико-химических процессов, формирующих оптические и люминесцентные свойства наноразмерных сульфидов. Выполненные исследования показывают перспективность наночастиц CdS, диспергированных в матрице силикатного стекла, для практического применения в качестве активного материала в оптоэлектронных устройствах. Наночастицы CdS в водном растворе после формирования защитной оболочки перспективны для визуализации биологических объектов.

Основные результаты и выводы диссертационной работы состоят в следующем:

1. Проведен подбор условий контролируемого синтеза наночастиц CdS в диэлектрической матрице силикатного стекла $64 \text{ SiO}_2\text{--}13 \text{ ZnO--}11 \text{ K}_2\text{O--}9 \text{ Na}_2\text{O--}3 \text{ B}_2\text{O}_3$ (масс.%). Установлено, что разделение режима дополнительной термообработки позволяет управлять кинетикой зародышеобразования и роста наночастиц CdS в стекле. Оптимизация режима термообработки позволила уменьшить дисперсию размеров наночастиц и увеличить квантовый выход конверсии ультрафиолетового излучения до 16%.

2. Впервые показано, что зародышеобразование и рост наночастиц CdS в матрице силикатного стекла сопровождаются изменением формы наночастиц от сферической до эллипсоидной.

3. Впервые обнаружен вклад дефекта атомной структуры типа $[\text{V}_{\text{Cd}}\text{--O}_\text{S}]$ в спектр фотолюминесценции наночастиц CdS, формирующийся вследствие встраивания кислорода в структуру наночастиц в процессе их образования и роста в матрице силикатного стекла.

4. Показано, что предварительное смешивание МПС и ионов кадмия перед добавлением источника ионов серы при синтезе наночастиц CdS с оболочкой МПС позволяет получить наночастицы со средним диаметром 3 нм и оболочкой 0.6 нм при сохранении узкой дисперсии по размерам наночастиц (FWHM=1.1 нм). Это приводит к резкому повышению квантового выхода и значительному усилению ФЛ в области 400-850 нм.

5. Впервые получены наночастицы CdS с оболочкой ZnS (1 нм) в стабильном коллоидном растворе с ЭДТА. Образование слоя ZnS на поверхности наночастиц CdS позволяет увеличить интенсивность ФЛ в области 550-850 нм и КВ ФЛ в 270 раз по сравнению с исходными наночастицами CdS.

6. Установлено, что независимо от стабилизирующей оболочки наночастицы CdS, полученные методом мягкой химии, имеют близкую к сферической форму, узкое распределение по размерам, а их структура соответствует неупорядоченной гексагональной структуре CdS.

7. Обнаружено, что ФЛ наночастиц CdS со стабилизирующими оболочками ЭДТА, МПС и ZnS обусловлена излучательной рекомбинацией носителей заряда с участием дефектов атомной структуры. Интенсивность ФЛ увеличивается в ряду стабилизирующих оболочек ЭДТА < ZnS < МПС. Основной вклад в ФЛ связан с наличием дефектов, типа $[V_{Cd}-O_S]$, формирование которых показывает, что синтез в кислородсодержащих средах приводит к включению атомов кислорода в структуру наночастиц CdS с образованием твердых растворов замещения.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Дальнейшие исследования композитов с наночастицами CdS в матрице стекла должны быть направлены на уточнение химических превращений, протекающих в многокомпонентной системе в процессе синтеза, и на установление механизма удержания малых концентраций серы в стекле. Это позволит оптимизировать концентрацию введенных в шихту компонентов и получение стекла с необходимым для различных приложений содержанием сульфида кадмия. Также, необходимо установить атомную и дефектную структуры наночастиц CdS,

формирующихся в аморфной матрице стекла, и их изменения при увеличении размера наночастиц в процессе длительного отжига. Это позволит оптимизировать температурно-временные режимы синтеза и термообработки для направленного синтеза наночастиц с заданным размером, что позволит существенно увеличить эффективность фотолюминесценции.

Дальнейшие исследования наночастиц CdS, полученных методами мягкой химии, должны быть направлены на увеличение стабильности наночастиц CdS, инкапсулированных МПС в водном растворе, с целью их дальнейшего применения в качестве флуоресцентных меток в биологии и медицине.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

| | |
|-----------|--|
| ВЗ | валентная зона |
| ЗЗ | запрещенная зона |
| ЗП | зона проводимости |
| КВ | квантовый выход |
| МПС | 3-меркаптопропил-триметоксисилан |
| МУРН | малоугловое рассеяние нейтронов |
| МУРР | малоугловое рассеяние рентгеновского излучения |
| НЧ | наночастица |
| ОКР | область когерентного рассеяния |
| ОП | оптическое поглощение |
| ПЭМ | просвечивающая электронная микроскопия |
| РФА | рентгенофазовый анализ |
| КТ | квантовые точки |
| УФ | ультрафиолетовое излучение |
| ФЛ | фотолюминесценция |
| ЭДТА | динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты |
| эВ | электрон-вольт |
| A | интегральная интенсивность |
| E_{max} | положение максимума фотолюминесценции |
| E_g | ширина запрещенной зоны наночастиц |
| E_{g0} | ширина запрещенной зоны для микрокристаллического полупроводника |
| FWHM | full width at half maximum (полная ширина на половине высоты) |
| V_{Cd} | дефект типа вакансия кадмия |
| V_s | дефект типа вакансия серы |
| Cd_i | дефект типа кадмий междуузельный |

| | |
|------------------|---|
| S_i | дефект типа сера междуузельная |
| $[V_{Cd} - O_s]$ | дефект типа вакансии кадмия с кислородом в позиции серы |
| $[V_{Cd} - V_s]$ | дефект типа вакансии кадмия с вакансией серы |
| q | волновой вектор рассеяния |
| d_{hkl} | межплоскостные расстояния |
| ζ | дзета-потенциал |
| D_h | гидродинамический диаметр |

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potter, B. G. Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites / B. G. Potter, J. H. Simmons // *Physical review. B, Condensed matter*. – 1988. – Vol. 37, № 18. – P. 10838–10845.
2. Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass / N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland, D. W. Smith // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – Vol. 61, № 12. – P. 5399–5409.
3. Олейников, В. А. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине / В. А. Олейников, А. В. Суханова, И. Р. Набиев // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2, № 1–2. – С. 160–173.
4. Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots / A. P. Alivisatos // *Science*. – 1996. – Vol. 271, № 5251. – P. 933–937.
5. Ремпель, А. А. Гибридные наночастицы на основе сульфидов, оксидов и карбидов / А. А. Ремпель // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2013. – Т. 4. – С. 857–869.
6. Ремпель, А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А. А. Ремпель // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 474–500.
7. Yoffe, A. D. Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems / A. D. Yoffe // *Advances in Physics*. – 2001. – Vol. 50, № 1. – P. 1–208.
8. Hullavarad, N. V. Cadmium sulphide (CdS) nanotechnology: synthesis and applications / N. V. Hullavarad, S. S. Hullavarad, P. C. Karulkar // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2008. – Vol. 8, № 7. – P. 3272–3299.
9. Doped semiconductor nanocrystals: synthesis, characterization, physical properties, and applications // *Progress in Inorganic Chemistry* / editor Kenneth D. Karlin. Wiley-Blackwell. – 2005. – P. 47–126.
10. O’Neil, M. Dynamics of electron-hole pair recombination in semiconductor clusters / M. O’Neil, J. Marohn, G. McLendon // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – Vol. 94, № 10. – P. 4356–4363.

11. Nucleation and growth of CdTe_{1-x}S_x nanocrystals embedded in a borosilicate glass. Effects of sulfur content and two-step thermal annealing / G. Kellermann, A. F. Craievich, L. C. Barbosa, O. L. Alves // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 293–295. – P. 517–526.

12. Атонен, О. В. Влияние режимов термообработки на процессы выделения и растворения нанокристаллов сульфида свинца в натриевоцинковосиликатном стекле / О. В. Атонен, В. В. Голубков, А. А. Онущенко // *Физика и химия стекла*. – 2010. – Т. 36, № 4. – С. 481–493.

13. Craievich, A. F. Formation and growth of semiconductor PbTe nanocrystals in a Borosilicate Glass Matrix / A. F. Craievich, O. L. Alves, L. C. Barbosa // *Journal of Applied Crystallography*. – 1997. – Vol. 30, № 5. – P. 623–627.

14. Алексеева, И. П. Фазовые превращения в натриевоцинковосиликатном стекле, содержащем наноразмерные кристаллы PbS / И. П. Алексеева, В. В. Голубков, А. А. Онущенко // *Физика и химия стекла*. – 2010. – Т. 36, № 4. – С. 494.

15. Craievich, A. E. SAXS study of nucleation and growth of CdTe_{1-x}S_x semiconductor nanocrystals in borosilicate glass SAXS study of nucleation and growth of CdTe_{1-x}S_x semiconductor nanocrystals in borosilicate glass / A. E. Craievich, O. L. Alves, L. C. Barbosa // *Journal de Physique IV Colloque*. – 1993. – Vol. 03, № 3. – P. 373–376.

16. Confinement of nano CdS in designated glass: a novel functionality of quantum dot–glass nanosystems in solar hydrogen production / B. B. Kale, J.-O. Baeg, S. K. Apte [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17, № 40. – P. 4297–4303.

17. XAS study of CdS nanocrystals formed in glass / T. M. Hayes, L. B. Lurio, R.J. Olsson [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 1995. – Vol. 208–209. – P. 585–586.

18. The effect of surface coverage and conformation of poly(ethylene oxide) (PEO) chains of poloxamer 407 on the biological fate of model colloidal drug carriers / S. Stolnik, B. Daudali, A. Arien [et al.] // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. – 2001. – Vol. 1514, № 2. – P. 261–279.

19. Бричкин, С. Б. Коллоидные квантовые точки: синтез, свойства и применение / С. Б. Бричкин, В. Ф. Разумов // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85, № 12. – С. 1297–1312.

20. Preparation of silica encapsulated CdSe quantum dots in aqueous solution with

the improved optical properties / X. Zhou, Y. Kobayashi, V. Romanyuk [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 242, № 3–4. – P. 281–286.

21. Erythorbic acid promoted synthesis of CdS quantum dots in aqueous solution and study on optical properties / Y. Liang, K. Yu, J. Wang [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – Vol. 455, № 1. – P. 129–135.

22. Li, H. Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis / H. Li, W. Y. Shih, W. H. Shih // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18, № 20. – P. 205604.

23. Li, H. Synthesis and characterization of aqueous carboxyl-capped CdS quantum dots for bioapplications / H. Li, W. Y. Shih, W. H. Shih // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2007. – Vol. 46, № 7. – P. 2013–2019.

24. Herz, E. Colloidal semiconductor nanocrystals: a study of the syntheses of and capping structures for CdSe / E. Herz. – Virginia Tech. – 2003. – 81 p.

25. Henglein, A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles / A. Henglein // *Chemical Reviews*. – 1989. – Vol. 89, № 8. – P. 1861–1873.

26. Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots / D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – Vol. 105, № 37. – P. 8861–8871.

27. Effects of precursors on the crystal structure and photoluminescence of CdS nanocrystalline / Z. Fu, S. Zhou, J. Shi, S. Zhang // *Materials Research Bulletin*. – 2005. – Vol. 40, № 9. – P. 1591–1598.

28. Исследование образования наночастиц сульфида кадмия в аммиачно-тиомочевинных растворах методами фотон-корреляционной спектроскопии и спектрофотометрии / А. И. Булавченко, А. Н. Колодин, Т. Ю. Подлипская [и др.] // *Журнал Физической Химии*. – 2016. – Т. 90, № 5. – С. 768–772.

29. Synthesis and electrophoretic concentration of cadmium sulfide nanoparticles in reverse microemulsions of Tergitol NP-4 in n-decane / A. N. Kolodin, V. V. Tatarchuk, A. I. Bulavchenko, E. V. Poleeva // *Langmuir*. – 2017. – Vol. 33, № 33. – P. 8147–8156.

30. Water-soluble quantum dots for biomedical applications. / W. W. Yu, E. Chang, R. Drezek, V. L. Colvin // *Biochemical and biophysical research communications*. – 2006. – Vol. 348, № 3. – P. 781–786.

31. Yu, W. W. Semiconductor quantum dots: synthesis and water-solubilization for biomedical applications / W.W. Yu // *Expert Opinion on Biological Therapy*. – 2008. – Vol. 8, № 10. – P. 1571–1581.

32. Yu, W. W. Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers / W. W. Yu, X. Peng // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Vol. 41, № 13. – P. 2368–2371.

33. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift / T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98, № 31. – P. 7665–7673.

34. Sperling, R. A. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles / R. A. Sperling, W. J. Parak // *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*. – 2010. – Vol. 368, № 1915. – P. 1333–1383.

35. Samadi-maybodi, A. Aqueous synthesis and characterization of CdS quantum dots capped with some amino acids and investigations of their photocatalytic activities / A. Samadi-maybodi, F. Abbasi, R. Akhoondi // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – Vol. 447, № 447. – P. 111–119.

36. Qu, L. Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals / L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng // *Nano Letters*. – 2001. – Vol. 1, № 6. – P. 333–337.

37. Murray, C. B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites / C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – Vol. 115, № 19. – P. 8706–8715.

38. Huggins, M. L. Evidence from crystal structures in regard to atomic structures / M. L. Huggins // *Physical Review*. – 1926. – Vol. 27, № 3. – P. 286–297.

39. Frerichs, R. The photo-conductivity of "incomplete phosphors" / R. Frerichs // *Physical Review*. – 1947. – Vol. 72, № 7. – P. 594–601.

40. Мокрушин, С. Г. Образование ультратонких пленок сульфида кадмия на границе раздела фаз твердое тело - раствор / С. Г. Мокрушин, Ю. Д. Ткачев // *Коллоидный журнал*. – 1961. – Т. 23, № 4. – С. 438–441.

41. Урицкая, А. А. Кинетика и механизм образования пленок сульфида кадмия на поверхности стекла / А. А. Урицкая, Г. А. Китаев, С. Г. Мокрушин // Коллоидный журнал. – 1965. – Т. 27, № 5. – С. 767–772.
42. Wang, Y. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties / Y. Wang, N. Herron // The Journal of Physical Chemistry. – 1991. – Vol. 95, № 2. – P. 525–532.
43. Trindade, T. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives / T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett // Chemistry of Materials. – 2001. – Vol. 13, № 11. – P. 3843–3858.
44. Direct Conjugation of semiconductor nanoparticles with proteins / M. J. Meziani, P. Pathak, B. A. Harruff [et al.] // Langmuir. – 2005. – Vol. 21, № 5. – P. 2008–2011.
45. Gill, R. Semiconductor quantum dots for bioanalysis / R. Gill, M. Zayats, I. Willner // Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – Vol. 47, № 40. – P. 7602–7625.
46. Quantum dots - characterization, preparation and usage in biological systems / Drbohlavova J., V. Adam, R. Kizek [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2009. – Vol. 10, № 2. – P. 656–673.
47. Preparation and characterization of fluorescent CdS quantum dots used for the direct detection of GST fusion proteins / J. J. Beato-Lopez, C. Fernandez-Ponce, E. Blanco [et al.] // Nanomaterials and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 2, № 2. – P. 1–9.
48. Advances in fluorescence imaging with quantum dot bio-probes / F. Pinaud, X. Michalet, L.A. Bentolila [et al.] // Biomaterials. – 2006. – Vol. 27, № 9. – P. 1679–1687.
49. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии / А.Г. Бетехтин. – М: Госгеолиздат. – 1951. – 543 с.
50. Торопов, Н. А. Кристаллография и минералогия / Н.А. Торопов, Л. Н. Булак. 3-е изд. Ленинград: Изд-во лит-ры по стр-ву. – 1972. – 504 с.
51. Controllable synthesis of highly luminescent and monodisperse CdS nanocrystals by a two-phase approach under mild conditions / D. Pan, S. Jiang, L. An, B. Jiang // Advanced Materials. – 2004. – Vol. 16, № 12. – P. 982–985.
52. Synthesis of CdS nanoparticles by a novel and simple one-step, solid-state reaction in the presence of a nonionic surfactant / W. Wang, Z. Liu, C. Zheng [et al.] // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57, № 18. – P. 2755–2760.

53. Self-organization of cadmium sulfide nanoparticles on the macroscopic scale / A. A. Rempel, N. S. Kozhevnikova, S. Van den Berghe [et al.] // *Physica status solidi B*. – 2005. – Vol. 242, № 7. – P. R61–R63.
54. Metin, H. Annealing studies on CBD grown CdS thin films / H. Metin, R. Esen // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 258, № 1–2. – P. 141–148.
55. First stages of growth of CdS films on different substrates / A. I. Oliva, R. Castro-Rodríguez, O. Ceh [et al.] // *Applied Surface Science*. – 1999. – Vol. 148, № 1–2. – P. 42–49.
56. Modelling of the structure of CdS thin films / P. N. Gibson, M. E. Özsan, D. Lincot [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 34–40.
57. Fabrication of semiconductor CdS hierarchical nanostructures / J. Zhang, Y. Yang, F. Jiang [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – Vol. 293, № 2. – P. 236–241.
58. A simple synthesis route to CdS nanomaterials with different morphologies by sonochemical reduction / G. S. Wu, X. Y. Yuan, T. Xie [et al.] // *Materials Letters*. – 2004. – Vol. 58, № 5. – P. 794–797.
59. Ворох, А. С. Визуализация в прямом пространстве ближнего и среднего дальнего порядка в некристаллической структуре отдельной наночастицы сульфида кадмия / А. С. Ворох, А. А. Ремпель // *Письма в ЖЭТФ*. – 2010. – Т. 91, № 2. – С. 106–111.
60. Ворох, А. С. Атомная структура наночастиц сульфида кадмия / А. С. Ворох, А. А. Ремпель // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49, № 1. – С. 143.
61. Дифракционный анализ размера нанокристаллических частиц сульфидов свинца и кадмия, полученных методом химического осаждения из водных растворов / Н. С. Кожевникова, А. С. Курлов, А. А. Урицкая, А. А. Ремпель // *Журнал структурной химии*. – 2004. – Т. 45, № 7. – С. 156–162.
62. Ворох, А. С. Неупорядоченная структура и форма наночастиц сульфида кадмия CdS / А. С. Ворох, А. А. Ремпель // *Доклады Академии наук. Серия физическая*. – 2007. – Т. 413, № 6. – С. 743–746.
63. Goldstein, A. N. Melting in semiconductor nanocrystals. / A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos // *Science*. – 1992. – Vol. 256, № 5062. – P. 1425–1427.
64. Кожевникова, Н. С. Наночастицы сульфида кадмия, полученные методом

химического осаждения из растворов / Н. С. Кожевникова, А. С. Ворох, А. А. Урицкая // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 3. – С. 225–250.

65. Rempel, A. Non-periodicity in nanoparticles with close-packed structures / A. Rempel, A. Magerl // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. – 2010. – Vol. 66, № 4. – P. 479–483.

66. Disordered structure of cadmium sulphide nanoparticles / A. A. Rempel, A. S. Vorokh, R. Neder, A. Magerl // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2011. – Vol. 5, № 6. – P. 1028–1031.

67. Junkermeier, C. E. Amorphous nature of small CdS nanoparticles: molecular dynamics simulations / C. E. Junkermeier, J. P. Lewis, G. W. Bryant // Physical Review B. – 2009. – Vol. 79, № 12. – P. 125323.

68. Banerjee, R. Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles related content effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles / R. Banerjee, R. Jayakrishnan, P. Ayyub // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – Vol. 12. – P. 10647–10654.

69. Size Dependence of Structural Metastability in Semiconductor Nanocrystals / C.-C. Chen, A. B. Herhold, C. S. Johnson, A. P. Alivisatos // Science. – 1997. – Vol. 276, № 5311. – P. 398–401.

70. Villars, P. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. / P. Villars, L. D. Calvert // Crystal Research and Technology / editor Paufler P. – Ohio: Wiley-Blackwell. – 1986. – Vol. 1–3. – 3258 p.

71. Rajeshwar, K. Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance / K. Rajeshwar, N. R. Tacconi, C. R. Chenthamarakshan // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13, № 9. – P. 2765–2782.

72. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy / L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely [et al.] // Physical Review B. – 1974. – Vol. 9, № 2. – P. 600–621.

73. Boakye, F. The energy band gap of cadmium sulphide / F. Boakye, D. Nusenu // Solid State Communications. – 1997. – Vol. 102, № 4. – P. 323–326.

74. Murugadoss, G. Optical and structural characterization of CdS/ZnS and CdS:Cu²⁺/ZnS core-shell nanoparticles / G. Murugadoss, M. R. Kumar // Luminescence. – 2014. – Vol. 29, № 6. – P. 663–668.

75. Мьен, Ф. Т. Х. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом / Ф. Т. Х. Мьен, В. Г. Ключев, Н. Т. К. Чунг // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 515–519.

76. Synthesis and optical properties of quantum-sized metal sulfide particles in aqueous solution / J. M. Nedeljkovic, R. C. Patel, P. Kaufman [et al.] // Journal of Chemical Education. – 1993. – Vol. 70, № 4. – P. 342–345.

77. Gaponenko, S. V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals / S. V. Gaponenko. – Cambridge: Cambridge University Press. – 1998. – 245 p.

78. Взаимодействие наночастиц с биологическими объектами / А. П. Сарапульцев, С. В. Ремпель, Ю. В. Кузнецова, Г. П. Сарапульцев // Вестник уральской медицинской академической науки. – 2016. № 3. – С. 97–111.

79. Krug, H. F. Nanotoxicology: an interdisciplinary challenge / H. F. Krug, P. Wick // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50, № 6. – P. 1260–1278.

80. Intracellular oxidative stress and cadmium ions release induce cytotoxicity of unmodified cadmium sulfide quantum dots / Li K.G., J.T. Chen, S.S. Bai [et al.] // Toxicology in Vitro. – 2009. – Vol. 23, № 6. – P. 1007–1013.

81. Biochemical and behavioural responses of the marine polychaete *Hediste diversicolor* to cadmium sulfide quantum dots (CdS QDs): Waterborne and dietary exposure / P.-E. Buffet, L. Poirier, A. Zalouk-Vergnoux [et al.] // Chemosphere. – 2014. – Vol. 100. – P. 63–70.

82. Rzigalinski, B. A. Cadmium-containing nanoparticles: perspectives on pharmacology and toxicology of quantum dots / B. A. Rzigalinski, J. S. Strobl // Toxicology and Applied Pharmacology. – 2009. – Vol. 238, № 3. – P. 280–288.

83. Persistent tissue kinetics and redistribution of nanoparticles, quantum dot 705, in Mice: ICP-MS quantitative assessment / R. S. H. Yang, L. W. Chang, J.-P. Wu [et al.] // Environmental Health Perspectives. – 2007. – Vol. 115, № 9. – P. 1339–1343.

84. Егорова, Е. М. Биологические эффекты наночастиц металлов / Е. М. Егорова, А. А. Кубатиев, В. И. Швец. – М.: Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Российской академии наук Издательство 'Наука'. – 2014. – 350 с.

85. Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory / L. Brus // The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – Vol. 90, № 12. – P. 2555–

2560.

86. Brus, L. E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites / L. E. Brus // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – Vol. 79, № 11. – P. 5566–5571.

87. Rossetti, R. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution / R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – Vol. 79, № 2. – P. 1086–1088.

88. Екимов, А. И. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников / А. И. Екимов, А. А. Онущенко // *Письма в ЖЭТФ*. – 1984. – Т. 40, № 8. – С. 337–340.

89. Ekimov, A. I. Quantum size effect in semiconductor microcrystals / A.I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko // *Solid State Communications*. – 1993. – Vol. 88, № 11–12. – P. 947–950.

90. Efros, A. L. Interband light absorption in semiconductor spheres / A. L. Efros, A. L. Efros // *Soviet Physics Semiconductors*. – 1982. – Vol. 16, № 7. – P. 772–775.

91. Brus, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state / L. E. Brus // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 80, № 9. – P. 4403–4409.

92. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states / A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17, № 4. – P. 2850–2858.

93. Агранович, В. М. Теория экситонов / В. М. Агранович. – М.: Наука. – 1968. – 384 с.

94. Pokutnyi, S. I. Absorption of light by colloidal semiconductor quantum dots / S. I. Pokutnyi, O. V. Ovchinnikov, T. S. Kondratenko // *Journal of Nanophotonics*. – 2016. – Vol. 10, № 3. – P. 033506.

95. Агранович, В. М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В. М. Агранович, М. Д. Галанин. – М.: Наука, Гл. ред. физ-мат литературы. – 1978. – 383 р.

96. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия / С. В. Ремпель, А. А. Разводов, М. С. Небогатилов, Е. В. Шишкина // *Физика твердого*

тела. – 2013. – Т. 55, № 3. – С. 567–571.

97. Effect of cadmium to sulfur ratio on the photoluminescence of CdS-doped glasses / H. Okamoto, J. Matsuoka, H. Nasu [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 75, № 4. – P. 2251–2256.

98. Study of optical absorption and photoluminescence of quantum dots of CdS formed in borosilicate glass matrix / Kumar J., A. Verma, P.K. Pandey [et al.] // *Physica Scripta*. – 2009. – Vol. 79, № 6. – P. 065601-4.

99. Special features of the mechanism of defect formation in CdS single crystals subjected to irradiation with high doses of fast reactor neutrons / H. Y. Davydyuk, A. H. Kevshyn, V. V. Bozhko, V. V. Halyan // *Semiconductors*. – 2009. – Vol. 43, № 11. – P. 1401–1406.

100. Kulp, B. A. Displacement of the cadmium atom in single crystal CdS by electron bombardment / B. A. Kulp // *Physical Review*. – 1962. – Vol. 125, № 6. – P. 1865–1869.

101. Luminescence spectral properties of CdS nanoparticles / J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, C. J. Murphy // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103, № 36. – P. 7613–7620.

102. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles / L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – Vol. 109, № 19. – P. 5649–5655.

103. Природа центров люминесценции в нанокристаллах CdS / В. Г. Ключев, Ф. Тхи, Х. Мьен, Ю. С. Бездетко // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 27–31.

104. Yükselici, H. Optical studies of the growth of Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals in borosilicate glass / H. Yükselici, P. D. Persans, T. M. Hayes // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 52, № 16. – P. 11763–11772.

105. Optical studies of semiconductor quantum dots // *Low Dimensional Semiconductor Structures* / editors Ünlü H., Horing N. – Springer, Berlin, Heidelberg. – 2013. – P. 101–117.

106. Yang, H. Enhanced photoluminescence from CdS:Mn/ZnS core/shell quantum dots / H. Yang, P. H. Holloway // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 82, № 12. – P.

1965–1967.

107. Shea-Rohwer, L. E. Luminescence decay of broadband emission from CdS quantum dots / L. E. Shea-Rohwer, J. E. Martin // *Journal of Luminescence*. – 2007. – Vol. 127, № 2. – P. 499–507.

108. Rempel, S. V. Concentration quenching of fluorescence of colloid quantum dots of cadmium sulfide / S. V. Rempel, A. A. Podkorytova, A. A. Rempel // *Physics of the Solid State*. – 2014. – Vol. 56, № 3. – P. 568–571.

109. Ramsden, J. J. Photoluminescence of small cadmium sulphide particles / J. J. Ramsden, M. Grätzel // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*. – 1984. – Vol. 80, № 4. – P. 919–933.

110. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility / X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – Vol. 119, № 30. – P. 7019–7029.

111. Large resonant stokes shift in CdS nanocrystals / Z. Yu, J. Li, D. B. O'Connor [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – Vol. 107. – P. 5670–5674.

112. Оптические свойства квантовых точек сульфида кадмия в водных растворах / С. В. Ремпель, А. Д. Левин, А. Ю. Садагов, А. А. Ремпель // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 1087–1091.

113. Surface related emission in CdS quantum dots. DFT Simulation Studies / H.-L. Chou, C.-H. Tseng, K. C. Pillai [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115, № 43. – P. 20856–20863.

114. Dynamics of electronic excitations relaxation in hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin with involvement of localized states / M. S. Smirnov, O. V. Buganov, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya [et al.] // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. Elsevier. – 2016. – Vol. 84. – P. 511–518.

115. Размерно-зависимые оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой / Т. С. Кондратенко, М. С. Смирнов, О. В. Овчинников [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2018. – Т. 52, № 9. – С. 1015–1022.

116. Спектрально-люминесцентные свойства пленок, полученных распылением растворов тиомочевинных комплексов кадмия на нагретую подложку

/ В. Н. Семенов, В. Г. Ключев, М. А. Кушнир [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1993. – Т. 59, № 1–2. – С. 114–119.

117. Zhang, J. Size-dependent time-resolved photoluminescence of colloidal CdSe nanocrystals / J. Zhang, X. Zhang, J. Y. Zhang // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113, № 22. – P. 9512–9515.

118. Decay of electronic excitations in colloidal thioglycolic acid (TGA)-capped CdS/ZnS quantum dots / M. S. Smirnov, O. V. Bugarov, S. A. Tikhomirov [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. – 2017. – Vol. 19, № 11. – P. 376.

119. Synthesis and characterization of white-emitting CdS quantum dots stabilized with polyethylenimine / O. E. Rayevska, G. Y. Grodzyuk, V. M. Dzhagan [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114, № 51. – P. 22478–22486.

120. Mandal, A. Stable CdS QDs with intense broadband photoluminescence and high quantum yields / A. Mandal, J. Saha, G. De // Optical Materials. – 2011. – Vol. 34, № 1. – P. 6–11.

121. CdS quantum dots for measurement of the size-dependent optical properties of thiol capping / S. S. Liji Sobhana, M. Vimala Devi, T. P. Sastry, A. B. Mandal // Journal of Nanoparticle Research. – 2011. – Vol. 13, № 4. – P. 1747–1757.

122. Conjugation of DNA to silanized colloidal semiconductor nanocrystalline quantum dots / W. J. Parak, D. Gerion, D. Zanchet [et al.] // Chem. Mater. – 2002. – Vol. 14, № 5. – P. 2113–2119.

123. Preparation of highly monodispersed hybrid silica spheres using a one-step sol–gel reaction in aqueous solution / Y.-G. Lee, J.-H. Park, C. Oh [et al.] // Langmuir. – 2007. – Vol. 23, № 22. – P. 10875–10878.

124. Highly controlled silica coating of PEG-capped metal nanoparticles and preparation of SERS-encoded particles / C. Fernández-López, C. Mateo-Mateo, R.A. Álvarez-Puebla [et al.] // Langmuir. – 2009. – Vol. 25, № 24. – P. 13894–13899.

125. Aqueous route to facile, efficient and functional silica coating of metal nanoparticles at room temperature / K. W. Shah, T. Sreethawong, S.-H. S. Liu [et al.] // Nanoscale. Royal Society of Chemistry. – 2014. – Vol. 6, № 19. – P. 11273–11281.

126. Cytotoxicity tests of water soluble ZnS and CdS quantum dots. / H. Li, M. Li, W. Y. Shih [et al.] // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2011. – Vol. 11, № 4. – P. 3543–3551.

127. Optimizing the synthesis of CdS/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals for bioimaging applications. / L.-W. Liu, S.-Y. Hu, Y. Pan [et al.] // *Beilstein journal of nanotechnology*. – 2014. – Vol. 5. – P. 919–926.
128. (CdSe)ZnS core - shell quantum dots : synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites / B. O. Dabbousi, J. Rodriguez, F. V Mikulec [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – Vol. 101, № 97. – P. 9463–9475.
129. Stable and luminescent wurtzite CdS, ZnS and CdS/ZnS core/shell quantum dots / H. Kumar, M. Kumar, P. B. Barman, R. R. Singh // *Applied Physics A*. – 2014. – Vol. 117, № 3. – P. 1249–1258.
130. Кожевникова, Н. С. Использование этилендиаминтетрауксусной кислоты для получения стабильного коллоидного раствора сульфида кадмия CdS / Н. С. Кожевникова, А. С. Ворох, А. А. Ремпель // *Журнал общей химии*. – 2010. – Т. 80, № 3. – С. 365–368.
131. Ремпель, А. А. Структура мицеллы наночастиц сульфида кадмия в водных растворах / А. А. Ремпель, Н. С. Кожевникова, С. В. Ремпель // *Известия АН. Серия химическая*. – 2013. – Т. 2. – С. 400–404.
132. Флуоресцентные CdS для биологии и медицины / С. В. Ремпель, Н. С. Кожевникова, Н. Н. Александрова, А. А. Ремпель // *Доклады Академии наук*. – 2011. – Т. 440, № 1. – С. 56–58.
133. Флуоресцентные наночастицы CdS для визуализации структуры клеток / С. В. Ремпель, Н. С. Кожевникова, Н. Н. Александрова, А. А. Ремпель // *Неорганические материалы*. – 2011. – Т. 47, № 3. – С. 271–275.
134. Петрухин, О. М. Аналитическая химия. Химические методы анализа / О. М. Петрухин. – М.: Химия. – 1992. – 400 с.
135. Использование 3-меркаптопропилтриметоксисилана для стабилизации люминесцентных наночастиц сульфида кадмия CdS / Н. С. Кожевникова, А. М. Дёмин, В. П. Краснов, А. А. Ремпель // *Доклады Академии наук*. – 2013. – Т. 452, № 1. – С. 47–51.
136. Синтез гибридных наночастиц на основе магнитных наночастиц Fe₃O₄ и люминесцентных наночастиц CdS / А. М. Дёмин, Ю. В. Кузнецова, В. П. Краснов, А. А. Ремпель // *Доклады Академии наук (химия)*. – 2016. – Т. 467, № 4. – С. 422–426.

137. Дизайн гибридных материалов на основе магнитных наночастиц Fe₃O₄ и люминесцентных наночастиц CdS для визуализации клеток / А. М. Дёмин, М. В. Улитко, А. С. Минин [и др.] // Доклады Академии наук (химия). – 2016. – Т. 467, № 5. – С. 543–546.
138. Hydrolysis and condensation of self-assembled monolayers of (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane on Ag and Au surfaces / W. R. Thompson, M. Cai, M. Ho, J. E. Pemberton // *Langmuir*. – 1997. – Vol. 13, № 28. – P. 2291–2302.
139. Investigation of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane self-assembled monolayers on Au(111) surface / I. Piwoński, J. Grobelny, M. Cichomski [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 242, № 1–2. – P. 147–153.
140. Synthesis and characterization of silver nanoparticles produced with a bifunctional stabilizing agent / A. L. Nogueira, R. A. F. Machado, A. Z. De Souza [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53, № 9. – P. 3426–3434.
141. Aldana, J. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols / J. Aldana, Y. A. Wang, X. Peng // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123, № 36. – P. 8844–8850.
142. Interaction of substituted poly(phenyleneethynylene)s with ligand-stabilized CdS nanoparticles / H. Liu, M. Espe, D. A. Modarelli [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2, № 23. – P. 8705–8711.
143. Li, H. Stable aqueous ZnS quantum dots obtained using (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane as a capping molecule. / H. Li, W. Y. Shih, W.-H. Shih // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18, № 49. – P. 495605.
144. Yan, B. Novel photofunctional multicomponent rare earth (Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ and Dy³⁺) hybrids with double cross-linking siloxane covalently bonding SiO₂/ZnS nanocomposite / B. Yan, Y. Zhao, Y. J. Li // *Photochemistry and Photobiology*. – 2011. – Vol. 87, № 4. – P. 757–765.
145. Lifshitz, I. M. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions / I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1961. – Vol. 19, № 1–2. – P. 35–50.
146. Коцик, И. Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небрженский, И. Фандерлик. – М.: Стройиздат. – 1983. – 211 с.
147. Павлушкин, Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н. М.

Павлушкин. – М.: Стройиздат. – 1983. – 432 с.

148. Abraham, F. F. Homogeneous nucleation theory: the pretransition theory of vapor condensation / F. F. Abraham. – Academic Press. – 1974. – 278 p.

149. Quantum dot solar concentrator: Device optimisation using spectroscopic techniques / S. J. Gallagher, B. C. Rowan, J. Doran, B. Norton // *Solar Energy*. – 2007. – Vol. 81, № 4. – P. 540–547.

150. Synthesis and optical properties of multifunctional CdS nanostructured dielectric nanocomposites / C. Dey, A. R. Molla, M. Goswami [et al.] // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2014. – Vol. 31, № 8. – P. 1761–1770.

151. Ultrafast carrier and grating lifetimes in semiconductor-doped glasses / S. S. Yao, C. Karaguleff, A. Gabel [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1985. – Vol. 46, № 9. – P. 801–802.

152. Formation of CdS crystals in small-sized CdS-doped glasses prepared by the sol-gel process / M. Nogami, K. Yamada, M. Watabe, K. Nagasaka // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1991. – Vol. 99, № 1151. – P. 625–629.

153. Munishwar, S. R. Influence of electron-hole recombination on optical properties of boro-silicate glasses containing CdS quantum dots / S. R. Munishwar, P. P. Pawar, R. S. Gedam // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 181. – P. 367–373.

154. Николенко, Л. М. Коллоидные квантовые точки в солнечных элементах / Л. М. Николенко, В. Ф. Разумов // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82, № 5. – С. 429–448.

155. Zan, F. Significant improvement in photoluminescence of ZnSe(S) alloyed quantum dots prepared in high pH solution / F. Zan, J. Ren // *Luminescence*. – 2010. – Vol. 25, № 5. – P. 378–383.

156. Long-Term Exposure to CdTe quantum dots causes functional impairments in live cells / S. J. Cho, D. Maysinger, M. Jain [et al.] // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23, № 4. – P. 1974–1980.

157. Свергун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы. – 1986. – 280 p.

158. Pavsky, J. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering / J. Pavsky, P. R. Jemian // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – Vol. 42, № 2. – P. 347–353.

159. Sivia, D. S. Elementary scattering theory : for X-ray and neutron users / D. S. Sivia. – Oxford University Press. – 2011. – 201 p.
160. Glatter, O. Small angle X-ray scattering / O. Glatter, O. Kratky. – London: Academic Press. – 1982. – 515 p.
161. Mylonas, E. Accuracy of molecular mass determination of proteins in solution by small-angle X-ray scattering / E. Mylonas, D. I. Svergun // *Journal of Applied Crystallography*. – 2007. – Vol. 40, № 1. – P. 245–249.
162. Glassy carbon as an absolute intensity calibration standard for small-angle scattering / F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. Springer US. – 2010. – Vol. 41, № 5. – P. 1151–1158.
163. Dreiss, C. A. On the absolute calibration of bench-top small-angle X-ray scattering instruments: a comparison of different standard methods / C. A. Dreiss, K. S. Jack, A. P. Parker // *Journal of Applied Crystallography*. – 2006. – Vol. 39, № 1. – P. 32–38.
164. KWS-2, the high intensity / wide Q -range small-angle neutron diffractometer for soft-matter and biology at FRM II / A. Radulescu, V. Pipich, H. Frielinghaus, M.-S. Appavou // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2012. – Vol. 351, № 1. – P. 012026.
165. Pecora, R. Dynamic light scattering : applications of photon correlation spectroscopy / R. Pecora. – Springer US. – 1985. – 420 p.
166. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering / M. Kaszuba, D. McKnight, M.T. Connah [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2008. – Vol. 10, № 5. – P. 823–829.
167. Physico-chemical stability of colloidal lipid particles / B. Heurtault, P. Saulnier, B. Pech [et al.] // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24, № 23. – P. 4283–4300.
168. Williamson, G. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram / G. Williamson, W. Hall // *Acta Metallurgica*. – 1953. – Vol. 1, № 1. – P. 22–31.
169. Day, R. J. Nuclear magnetic resonance studies of metal aminopolycarboxylate complexes. Lability of individual metal ligand bonds in (Ethylenedinitrilo)-tetraacetate complexes. / R. J. Day, C. N. Reilley // *Analytical Chemistry*. – 1964. – Vol. 36, № 6. – P. 1073–1076.
170. Gennaro, M. C. NMR study of intramolecular processes in EDTA metal complexes / M. C. Gennaro, P. Mirti, C. Casalino // *Polyhedron*. – 1983. – Vol. 2, № I. –

P. 13–18.

171. Nowack, B. Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents / B. Nowack // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 36, № 19. – P. 4009–4016.

172. Han, S. Proton NMR determination of Mg^{2+} and Ca^{2+} concentrations using tetrasodium EDTA complexes / S. Han, E. V Mathias, Y. Ba // *Journal of Chemistry.* – 2007. – Vol. 1, № 1. – P. 1–5.

173. Dynamic NMR of intramolecular exchange processes in EDTA complexes of Sc^{3+} , Y^{3+} , and La^{3+} / Ba Y., S. Han, L. Ni [et al.] // *J. Chem. Educ.* – 2006. – Vol. 83, № 2. – P. 296–298.

174. Investigation of single-phase glasses using small-angle X-ray scattering techniques / G. Walter, R. Kranold, W. Göcke [et al.] // *Journal of Applied Crystallography.* – 1991. – Vol. 24, № 5. – P. 616–623.

175. Orthaber, D. SAXS experiments on absolute scale with Kratky systems using water as a secondary standard / D. Orthaber, A. Bergmann, O. Glatter // *Journal of Applied Crystallography.* – 2000. – Vol. 33, № 2. – P. 218–225.

176. Jones, M. On the use of time-resolved photoluminescence as a probe of nanocrystal photoexcitation dynamics / M. Jones, G. D. Scholes // *Journal of Materials Chemistry.* – 2010. – Vol. 20, № 18. – P. 3533–3538.

177. Tauc, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors / J. Tauc // *Materials Research Bulletin.* – 1970. – Vol. 5, № 8. – P. 721–729.

178. Формирование и оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов CdSSe в матрице силикатного стекла / В. В. Ушаков, А. С. Аронин, В. А. Караванский, А. А. Гиппиус // *Физика твердого тела.* – 2009. – Т. 51, № 10. – С. 2036–2040.

179. Cd and Se atomic environments during the growth of CdSe nanoparticles in glass / Hayes T.M., P.D. Persans, A. Filin [et al.] // *Physica Scripta.* – 2005. – Vol. 115. – P. 703–704.

180. Hayes, T. M. Growth and dissolution of CdS nanoparticles in glass / T. M. Hayes, L. B. Lurio, P. D. Persans // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2001. – Vol. 13, № 3. – P. 425–431.

181. Дерябин, В. А. Расчеты по технологии стекла: метод. указания / В. А.

Дерябин, Л. В. Иванова. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ. – 2001. – 36 с.

182. Синтез и свойства стекол с наночастицами сульфида кадмия CdS / И. Д. Попов, Ю.В. Кузнецова, С. Г. Власова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42, № 1. – С. 58–63.

183. Labyrina, D. V. Synthesis and properties of glass containing nanoparticles of cadmium sulfide / D. V. Labyrina, A. A. Rempel // Abstract book of the Russian-German travelling seminar 2008 “Nanotechnology in German Universities and scientific research centers”. – 2008. – P. 13–14.

184. Кузнецова, Ю. В. Синтез наночастиц сульфида кадмия CdS в матрице силикатного стекла / Ю. В. Кузнецова, А. А. Ремпель // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 9. – С. 1013–1018.

185. Kuznetsova, Y. V. Synthesis of silicate glass doped with CdS nanoparticles / Y. V. Kuznetsova, A. A. Rempel // Abstract book TS 2012 4th Russian-German Travelling Seminar “Physics and Chemistry of Nanomaterials and Synchrotron Radiation” (September 3rd to 15th 2012 in Germany and France). Hamburg – Berlin – Grenoble. – LKS, Universität Erlangen-Nürnberg. – 2012. – P. 19–21.

186. Кузнецова, Ю. В. Синтез и оптическая аттестация силикатного стекла, содержащего наночастицы сульфида кадмия CdS / Ю. В. Кузнецова, А. А. Подкорытова, А. А. Ремпель // Сборник научных трудов Информационной школы молодого ученого II (27-31 августа 2012, г. Екатеринбург) / ЦНБ УрО РАН; отв. ред. П. П. Трескова; сост. О. А. Оганова. – 2012. – С. 304–306.

187. Кузнецова, Ю. В. Синтез силикатного стекла, содержащего наночастицы сульфида кадмия CdS / Ю. В. Кузнецова, А. А. Ремпель // Сборник тезисов докладов. Керамика и композиционные материалы: VIII Всероссийская конференция (Сыктывкар, 17-20 июня 2013 г.): материалы докладов / Коми НЦ УрО РАН, Ин-т химии; [ред. кол.: Ю. И. Рябков, П. В. Кривошапкин, П. А. Ситников]. – Сыктывкар. – 2013. – С. 179.

188. Kuznetsova, Y. V. Growth of CdS nanoparticles in silicate glass / Y. V. Kuznetsova, A. A. Rempel, A. Magerl // XII International Conference on Nanostructured Materials NANO 2014 (July 13-18, 2014 Moscow, Russia) / Abstracts. – М.: МГУ. – 2014. – P. 510.

189. Путырский, Д. С. Компьютерное моделирование распределения

наночастиц сульфида кадмия в матрице силикатного стекла / Д. С. Путырский, Ю. В. Кузнецова, А. А. Ремпель // Сборник трудов “Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение” / 13-я международная научная конференция-школа (Саранск, 7-10 октября 2014 г.). – Саранск: изд-во Мордовского университета. – 2014. – С. 52.

190. Small angle X-ray and neutron scattering on cadmium sulfide nanoparticles in silicate glass / Y. V. Kuznetsova, A. A. Rempel, M. Meyer [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – Vol. 447. – P. 13–17.

191. Формирование наночастиц CdS в матрице силикатного стекла и его спектральные свойства / Ю. В. Кузнецова, Д. С. Путырский, С. В. Ремпель [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2016. – Т. 42, № 3. – С. 351–359.

192. Zhang, J. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment / J. Zhang, F. Huang, Z. Lin // *Nanoscale*. – 2010. – Vol. 2, № 1. – P. 18–34.

193. Penn, R. L. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals / R. L. Penn, J. F. Banfield // *Science*. – 1998. – Vol. 281, № 5379. – P. 969–971.

194. Oriented attachment: an effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals / E. J. H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo, E. R. Leite // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109, № 44. – P. 20842–20846.

195. Walter, G. The structure of phosphate glass evidenced by small angle X-ray scattering / G. Walter, G. Goerigk, C. Rüssel // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – Vol. 352, № 38–39. – P. 4051–4061.

196. Density and concentration fluctuations in SiO₂–GeO₂ optical fiber glass investigated by small angle x-ray scattering / R. Le Parc, B. Champagnon, C. Levelut [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103, № 9. – P. 094917.

197. Tuning of optical properties of CdS nanoparticles synthesized in a glass matrix / I. D. Popov, Y. V. Kuznetsova, S. V. Rempel, A. A. Rempel // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2018. – Vol. 20, № 3. – P. 78.

198. Бондарь, Н. В. Образование кластеров и перколяционного порога в двухфазной системе со случайным распределением квантовых точек ZnSe / Н. В. Бондарь // *Физика низких температур*. – 2009. – Т. 35, № 3. – С. 307–314.

199. Бондарь, Н. В. Квантовые и поверхностные состояния носителей заряда в

оптических спектрах нанокластеров в матрице с низкой диэлектрической постоянной / Н. В. Бондарь, М. С. Бродин // Физика низких температур. – 2008. – Т. 34, № 1. – С. 68–78.

200. Кузнецова, Ю. В. Влияние стабилизирующей оболочки на оптические свойства наночастиц сульфида кадмия в водных растворах / Ю. В. Кузнецова, А. А. Ремпель // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (26-30 сентября 2016 г., Ека-теринбург). В 5 т. / Т.2а. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – 2016. – С. 393.

201. Кузнецова, Ю. В. Влияние комплексообразователя на размер и дзета-потенциал наночастиц сульфида кадмия CdS в водном растворе / Ю. В. Кузнецова, А. А. Ремпель // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии «Менделеев-2014». Химическое материаловедение. Новые аналитические методы в химии» (Санкт-Петербург, 1-4 апреля 2014). – С-Петербург: С-Петербургский гос. уни. – 2014. – С. 111–112.

202. Кузнецова, Ю. В. Размер и дзета-потенциал наночастиц CdS в стабильном водном растворе ЭДТА и NaCl / Ю. В. Кузнецова, А. А. Ремпель // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 262–266.

203. Кузнецова, Ю. В. Размер, дзета-потенциал и полупроводниковые свойства гибридных наночастиц CdS@ZnS в стабильном водном коллоидном растворе / Ю. В. Кузнецова, А. А. Ремпель // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 6. – С. 1037–1041.

204. Функционализация квантовых точек сульфида кадмия 3-меркаптопропилтриметоксиланом / Ю. В. Кузнецова, А. Д. Дёмин, С. В. Ремпель [и др.] // Уральский научный форум “Современные проблемы органической химии” – XVII молодежная школа-конференция по органической химии / сборник тезисов (Екатеринбург, 8-12 июня 2014 г.). – Екатеринбург: изд.-полиграф. центр УрФУ.– 2014. – С. 64.

205. Rempel, S. V. EDTA stabilized cadmium sulfide nanoparticles for biomedical visualization / S. V. Rempel, N. N. Kuznetsova, J. V. Aleksandrova // XII International Conference on Nanostructured Materials NANO 2014 (July 13-18, 2014 Moscow, Russia) / Abstracts. – М.: МГУ.– 2014. – P. 784.

206. Kuznetsova, Y. V. Synthesis and optical properties of nanocomposite based on CdS nanoparticles in a silicon oxide matrix / Y. V. Kuznetsova, I. B. Dorosheva, S. V. Rempel // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015. – P. 020054.
207. Kuznetsova, Y. V. Synthesis of stable colloidal water solution of CdS@ZnS nanoparticles / Y. V. Kuznetsova, S. V. Rempel, A. A. Rempel // IX Intern. Conf. of young scientists on chemistry “Mendeleev 2015” (Saint Petersburg, April 7-10, 2015) / Book of abstracts. – С-Петербург: С-Пб. гос. ун-тет. – 2015. – P. 76.
208. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов, 2-е изд. – М.: Химия. – 1988. – 464 с.
209. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш / пер.с нем. д.х.н. О. М. Петрухина. – М.: Мир. – 1975. – 531 с.
210. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. – М.: Высшая школа. – 1990. – 488 с.
211. Sudmeier, J. L. Nuclear magnetic resonance study of rate and mechanism of exchange reactions involving (Ethylenedinitrilo) tetraacetatocadmiate(II) / J. L. Sudmeier, C. N. Reilley // Inorganic Chemistry. – 1966. – Vol. 5, № 6. – P. 1047–1055.
212. NMR studies of crab and plaice metallothioneins / D. P. Higham, J. K. Nicholson, J. Overnell, P. J. Sadler // Environmental health perspectives. – 1986. – Vol. 65. – P. 157–165.
213. Пршибил, Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. – М.: Мир. – 1975. – 534 с.
214. Влияние амино(поли)карбоксилатов на сорбцию ионов меди(II) оксидом алюминия / Ю. В. Рабинович, Т. Н. Кропачева, М. В. Дидик, В. И. Корнев // Вестник удмуртского университета. Физика и химия. – 2013. № 3. – С. 19–27.
215. Некоторые аспекты реакционной способности динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) / Р. А. Терентьев, В. К. Чеботарев, Е. Г. Ильина [и др.] // Известия алтайского государственного университета. Химия. – 2011. – Т. 71, № 3–1. – С. 142–146.
216. Synthesis of spherical CdS quantum dots using cadmium diethyldithiocarbamate as single source precursor in olive oil medium / P. Devendran, T. Alagesan, T. R. Ravindran, K. Pandian // Current Nanoscience. – 2014. – Vol. 10, № 2. – P. 302–307.

217. Layer-by-layer accumulation of cadmium sulfide core—silica shell nanoparticles and size-selective photoetching to make adjustable void space between core and shell / T. Torimoto, J. P. Reyes, B. Pal [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2003. – Vol. 160, № 1–2. – P. 69–76.

218. Кузнецова, Ю. В. Дзета-потенциал, размер и полупроводниковые свойства наночастиц сульфида цинка в стабильном водном коллоидном растворе / Ю. В. Кузнецова, А. А. Казанцева, А. А. Ремпель // *Журнал физической химии*. – 2016. – Т. 90, № 4. – С. 625–630.

219. Determination of flat-band position of cadmium sulfide crystals, films, and powders by photocurrent and impedance techniques, photoredox reaction mediated by intragap states / M. F. Finlayson, B. L. Wheeler, N. Kakuta [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – Vol. 89, № 26. – P. 5676–5681.