

О.В. Крупко¹, Ю.Б. Халавка², Л.П. Щербак²

Вплив рН синтезу на оптичні властивості колоїдних розчинів наночастинок CdS/L-цистеїн

¹Буковинський державний медичний університет, 2, Театральна пл., м. Чернівці, Україна, 58002

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2, вул. Коцюбинського, м. Чернівці, 58012, Україна: e-mail: y.khalavka@chnu.edu.ua

За допомогою вимірювань абсорбційних спектрів та фотолюмінесценції, а також електронно-мікроскопічних досліджень встановлено межі концентрацій іонів кадмію і сульфуру та стабілізатора L-цистеїну, придатних для одержання стабільних колоїдних розчинів квантових точок (розміром 1 - 5 нм) CdS/L-цис з малим розкидом за розмірами та високим квантовим виходом. Показано вплив вихідних значень рН реакційної системи в межах 7 - 11 на край поглинання, фотолюмінесценцію і квантовий вихід колоїдних розчинів наночастинок CdS/L-цис. Результати систематизовано із застосуванням симплекс-гаткового планування експерименту за методом Шефе.

Ключові слова: наночастинок, CdS/L-цистеїн, абсорбційні спектри, фотолюмінесценція, квантовий вихід, математичне планування експерименту, симплекс-гатковий аналіз.

Стаття постуила до редакції 20.05.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Різноманітні можливості використання в оптоелектроніці наночастинок (НЧ) широкозонного напівпровідника CdS [1, 2] зумовили інтенсивний пошук методів модифікації їх властивостей [3-5]. Крім природи і концентрації попередників і стабілізаторів та температури синтезу, важливим фактором керування розмірами, формою, стабільністю і оптичними характеристиками отриманих НЧ виявилась кислотність дисперсійного середовища [6].

Використання L-цистеїну (L-цис) як стабілізатора для НЧ CdS демонструє широкий діапазон люмінесцентних властивостей та сприяє біосумісності колоїдних розчинів CdS/L-цис у біомедичних дослідженнях[7]. Згідно з літературними даними, вибір складу реакційної системи Cd^{2+} - S^{2-} -L-цис у більшості випадків відбувався емпіричним шляхом. Крім того, синтез НЧ при використанні вищеназаних прекурсорів відбувався за різними методиками (порядок введення компонентів у реакційну суміш, із деаерацією чи без розчинів попередників, температура синтезу і ін.), що ускладнює можливість узагальнення результатів різних авторів. Робіт, присвячених систематичному дослідженню препаративних умов синтезу НЧ CdS/L-цис із високим квантовим виходом (QY) нами не

виявлено.

Метою нашої роботи було вивчення впливу вихідного рН реакційної системи (в межах 7-11) на розміри, абсорбцію та фотолюмінесценцію (ФЛ) і QY колоїдних розчинів CdS/L-цис за змінних співвідношень кристал-формуєчих компонентів. Для оптимізації експериментальних досліджень та узагальнення результатів дослідження адитивного впливу концентрацій прекурсорів на оптичні властивості НЧ та їх дизайн використано метод математичного планування, запропонованого Шефе [8] (метод симплексних граток).

I. Методика експерименту

Вихідними реагентами використано L-цистеїн (SigmaAldrich) та $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $Na_2S \cdot 9H_2O$ і натрій гідроксид NaOH аналітичного ступеню чистоти. Для кожного із значень рН реакційної суміші (7; 9 та 11) було проведено дві серії експериментів за методикою симплекс-гаткового планування експерименту, в кожній із яких виготовлялось по 15 сумішей. Склад реакційної суміші відображає рис. 1.

Межі концентрації попередників спочатку було обрано із охопленням та перевищенням значень, використаних у більшості літературних джерел за різних значень рН (від 4 до 11,8). Тому вміст іонів

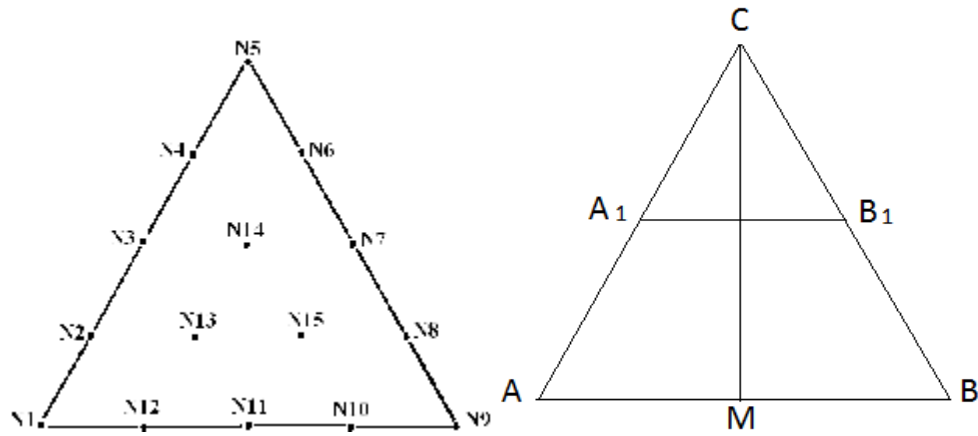


Fig. 1. Numbering (a) in the concentration and location triangle-solutions of first (ABC) and second (A1B1C) series (b) studies simplex of lattice Sheplean [8].

кадмію, сульфуру та L-цис у першій серії експериментів складав: А – $6 \cdot 10^{-4}$ моль Cd^{2+} , $3 \cdot 10^{-4}$ моль L-цис, $1 \cdot 10^{-4}$ моль S^{2-} ; В – $1 \cdot 10^{-4}$ моль Cd^{2+} , $3 \cdot 10^{-4}$ моль L-цис, $6 \cdot 10^{-4}$ моль S^{2-} ; С – $1 \cdot 10^{-4}$ моль Cd^{2+} , $8 \cdot 10^{-4}$ моль L-цис, $1 \cdot 10^{-4}$ моль S^{2-} (рис. 1, б, трикутник ABC).

У суміш розчинів $CdCl_2$ та L-цис додавали розчин NaOH до досягнення значень рН, рівних 7; 9 або 11, після чого вводили розраховану кількість розчину Na_2S . Значення рН

визначали за допомогою рН-метра LIDA220. Синтез НЧ здійснювався за кімнатної температури без деаерації вихідних розчинів.

Оскільки виявилось, що за низьких значень вмісту стабілізатора та високого надвишку іонів кадмію або сульфуру розчини нестабільні, була проведена друга серія експериментів (трикутник A_1B_1C , рис. 1), у яких вміст попередників регулювався у межах $0,1 \div 0,35$ мМ для іонів Cd^{2+} , $0,55 \div 0,8$ мМ для L-цис та $0,1 \div 0,35$ мМ для іонів S^{2-} .

Спектри поглинання вимірювались за кімнатної температури спектрофотометром OceanOptics USB-650 в інтервалі 350 - 700 нм. Спектри фотолюмінесценції одержано на спектрофотометрі PerkinElmer LS55 (довжина хвилі збудження 360 нм) за кімнатної температури. Для розрахунку квантового виходу як еталон використовувався антрацен.

За положенням краю поглинання $\lambda_{гр}$, визначались ширина забороненої зони ΔE та розмір частинок у припущенні їх сферичності згідно з виразами:

$$\Delta E(R) = E_{gap} + [\hbar^2/8R^2 (1/m_e^* + 1/m_h^*)] \quad (1)$$

звідки

$$R = \hbar(8\mu\Delta E_g)^{-1/2}, \quad (2)$$

$$\mu = [(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}]^{-1}, \quad (3)$$

де R – середній радіус сферичних наночастинок напівпровідника, \hbar – постійна Планка, $m_e^* = 0,21m_e$, $m_h^* = 0,8m_e$ – ефективні маси електронів та дірок в напівпровіднику, m_e – маса спокою електрона, ΔE_g – різниця значення ширини забороненої зони наночастинок та масивного кристалу напівпровідника (в eV).

Електронно-мікроскопічні (ПЕМ) дослідження форми і розмірів НЧ проведено за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа EM-420.

Краплина досліджуваного розчину висушувалась струменем азоту на карбоновій підкладці, нанесеній на мідну сітку.

II. Результати і обговорення

Утворення НЧ CdS у всьому дослідженому діапазоні концентрацій доведено наявністю характерного чіткого максимуму на спектрах поглинання в інтервалі довжин хвиль від 390 до 430 нм, що відповідає блакитному зсуву по відношенню до об'ємного CdS ($\lambda_{гр} = 515$ нм).

За даними оптичних досліджень розчинів ідентичного складу встановлено, що збільшення рН на початку синтезу від 7 до 11 сповільнює ріст НЧ (рис. 2), який триває не менше 96 год., після чого значення $\lambda_{гр}$ стабілізуються.

Результати досліджень у першій серії експериментів наведено на рис. 3, на якому позначення вершин А, В і С концентраційного трикутника ABC відповідають компонентам Cd^{2+} , S^{2-} і

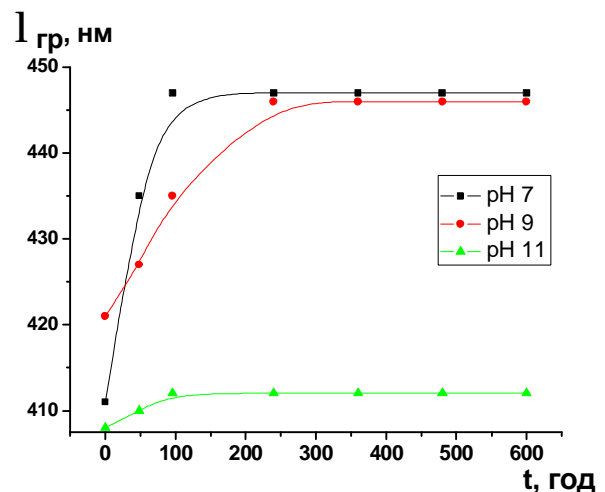


Fig. 2. Kinetics change of the absorption edge as a function of pH at low frequency synthesis system consisting N14 concentration triangle A1B1C.

L-цис, відповідно. Заштриховані ділянки, що прилягають до вершин А і В, ілюструють область складів реакційної суміші, в якій утворені НЧ швидко (за 24 – 40 год.) агрегують. Решта розчинів залишаються стабільними протягом щонайменше двох років спостережень. Як видно з рис. 3, основним

дестабілізуючим фактором виступає значне відхилення від стехіометричного співвідношення вмісту як катіона, так і аніона, особливо за малого вмісту стабілізатора.

Рис. 3 відображає також вплив рН середовища на початку синтезу на квантовий вихід ФЛ колоїдних

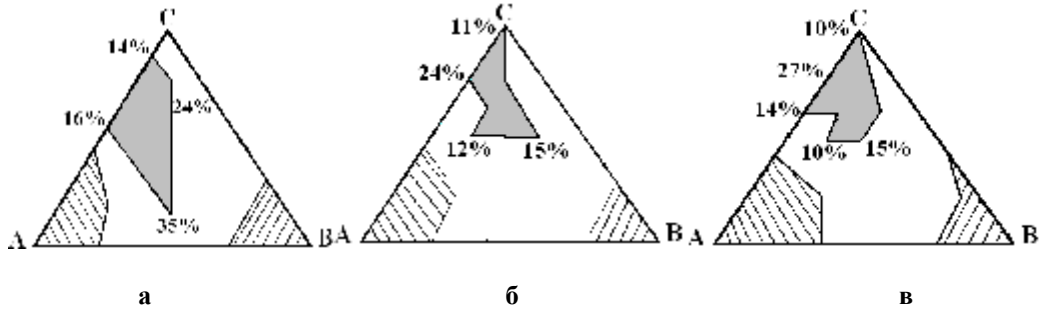


Fig. 3. The field of concentrations of colloidal solutions LF CdS / L-Cys high PL quantum yield (shaded). The synthesis provided at next conditions: a) pH = 7; b) pH = 9; c) pH = 11; (Excitation wavelength is 360 nm). Shaded area corresponds to the unstable solutions.

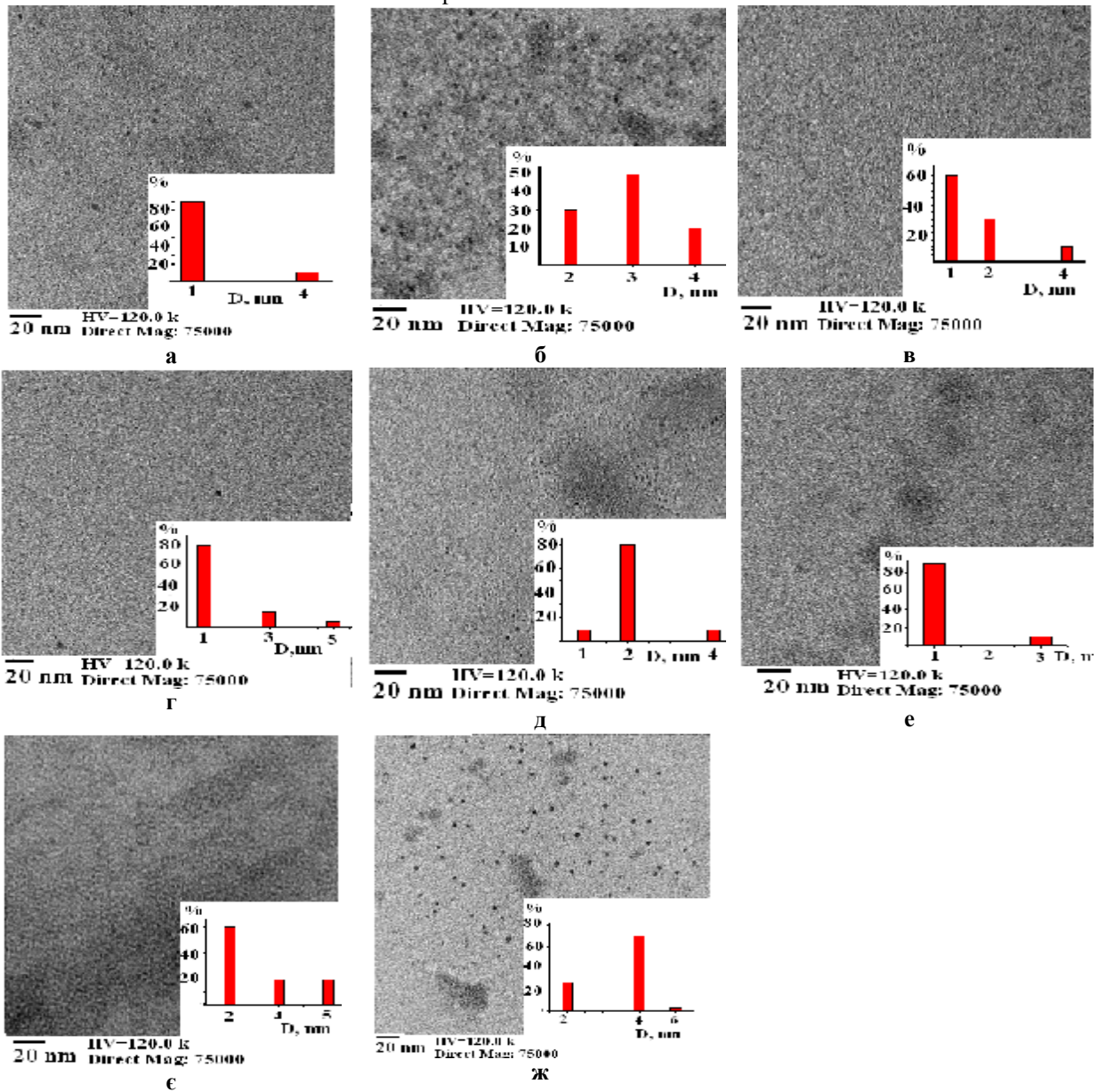


Fig. 4. REM- image of LF solutions №: а - 1; б - 3; в - 5; г - 7; д - 9; е - 11; є - 13; ж - 15. Synthesis conducted under pH = 9.

розчинів. Максимальні значення квантового виходу ФЛ ($QY = 35\%$) забезпечує синтез НЧ у середовищі, близькому до нейтрального, за умови стехіометричного співвідношення вмісту іонів кадмію та сульфуру. При цьому більш позитивним є надвишок іонів кадмію у порівнянні із надвишком іонів сульфуру. Відомо, що низький квантовий вихід переважно пов'язується із поверхневими дефектами НЧ, за участю яких відбувається безвипромінювальна рекомбінація носіїв заряду. Очевидно, основними пастками для фотогенерованих носіїв заряду виступають вакансії кадмію, вміст яких збільшується за надвишку іонів сульфуру.

Зменшення у другій серії експериментів розмірів концентраційного трикутника за ознакою стабільності розчинів та вищих значень QY дало можливість встановити умови одержання розчинів також із низьким розкидом за розмірами. Електронно-мікроскопічні дослідження підтвердили сферичність наночастинок та показали добре узгодження їх розмірів, оцінених за формулами (2, 3), із визначеними за допомогою ПЕМ-аналізу. Рис. 4 ілюструє форму та розміри НЧ, синтезованих за початкового значення $pH = 9$ (у вставках наведено гістограми розкиду НЧ за розмірами, одержаних за допомогою програми ImageJ). Аналогічні результати спостерігаються і за початкових значень $pH = 7$ та 11 .

Локалізація відносно невеликих ділянок концентраційного трикутника із $QY \geq 10\%$ НЧ поблизу вершини С (рис. 3) вказує також на важливу роль стабілізатора у формуванні НЧ бездефектних або із малим вмістом поверхневих дефектів. За усіх досліджених початкових значень pH важливим чинником керування властивостями НЧ CdS/L -цис є співвідношення між вмістом стабілізатора та іонів кадмію. Рис. 5, а демонструє залежність діаметра НЧ від цього параметра для НЧ, синтезованих за умови $pH = 7$, $[Cd^{2+}] = [S^{2-}]$ (переріз CM , див. рис.1, б). Мінімальні за розміром НЧ отримуються за малих (2 ± 1) значень співвідношення $[L\text{-цис}]/[Cd^{2+}]$. Збільшення вмісту L -цистеїну до його майже 6-кратного перевищення над вмістом іонів Cd^{2+} стимулює збільшення розмірів

НЧ, після чого тенденція змінюється на протилежну. Залежність квантового виходу від $[L\text{-цис}]/[Cd^{2+}]$ (рис. 5, б) теж проходить через максимум: максимальні значення QY характерні для найменших частинок, а із збільшенням їх розміру QY зменшується.

Враховуючи, що за методикою синтезу вихідні іони кадмію перебувають у складі комплексу $[Cd(L\text{-цис})_n]^{2+}$, величина співвідношення $[L\text{-цис}]/[Cd^{2+}]$ характеризує координаційне число (к.ч.) комплексоутворювача. Очевидно, за умови $n = 2$ зв'язок між комплексоутворювачем і лігандами міцніший, ніж за вищих значень n ; вивільнення іонів кадмію відбувається повільно, формування і ріст зародків та покриття їх поверхні молекулами стабілізатора відбуваються за умов, що сприяють утворенню мало дефектних кристалів. Збільшення к.ч. ослаблює зв'язок всередині комплексного іона, взаємодія прекурсорів відбувається інтенсивніше з формуванням НЧ, більших за розміром і, за даними ФЛ, із більш дефектною поверхнею. Згідно з результатами оптичних та ПЕМ-досліджень, при к.ч. $= 5 \pm 0,5$ розмір НЧ сягає максимальних для даної системи значень, а колоїдний розчин характеризується найбільшим розкидом за розмірами.

Отже, за умови $[Cd^{2+}]/[S^{2-}] = 1$ величину квантового виходу НЧ можна регулювати по-різному за різних значень pH синтезу. Як видно з рис. 5, б, із збільшенням pH від 7 до 11 положення максимуму на залежності квантового виходу від $[L\text{-цис}]/[Cd^{2+}]$ зміщується вправо, демонструючи необхідність введення оптимальної кількості стабілізатора.

Результати експериментів другої серії із 15 стабільних розчинів меншого концентраційного трикутника A_1B_1C наочно показали відносно незначний вплив надвишку гідроксо-іонів на розміри та оптичні властивості отриманих наночастинок. Загалом мінімальні значення $\lambda_{тр}$ складають 406 ± 2 у всіх трьох випадках. Максимальні значення варіюються від 456 ± 2 нм для синтезованих при $pH = 7$ до 466 ± 2 нм у випадку синтезованих при $pH = 9$ та 11 . За оцінкою у припущенні сферичності НЧ це відповідає розмірам від 1 до 5 нм, тобто

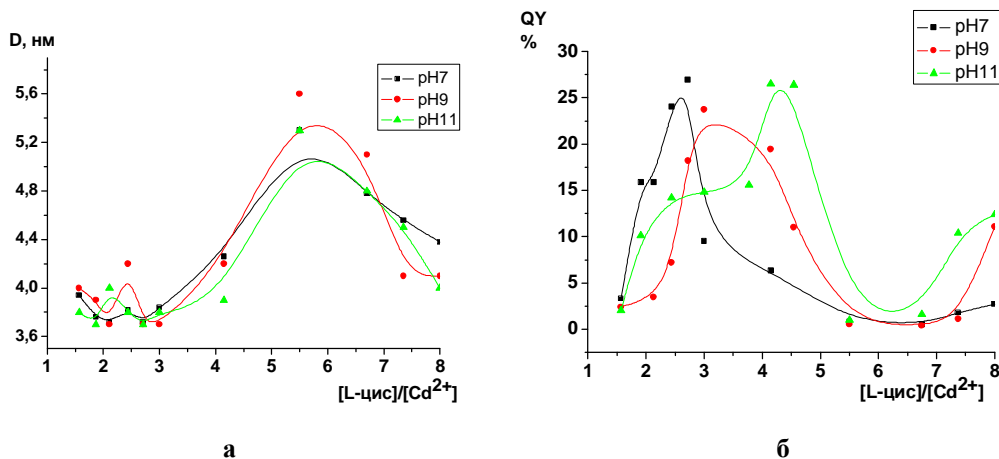


Fig. 5. The influence of the ratio of L-cis content and cation Cd^{2+} in size bass (a) and quantum yield (b) colloidal solutions synthesized under the condition of $pH = 7; 9; 11$; $[Cd^{2+}] / [S^{2-}] = 1$ (SM-section of the concentration triangle ABC).

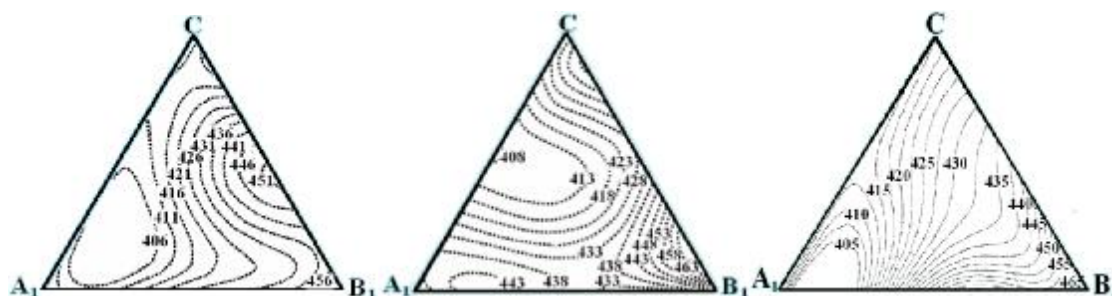


Fig. 6. Diahrams of warehouse solution – edgeabsorption concentration of the triangles A1B1C:
a) pH = 7, b) pH = 9, c) pH = 11.

дозволяє їх класифікувати як квантові точки (КТ).

Залежність краю поглинання ($\lambda_{\text{тр}}$) НЧ CdS/L-цис від вмісту кожного із попередників у концентраційних трикутниках A₁B₁C за умови pH = 7; 9 і 11 показано на рис. 6. Як видно із цих даних, у всіх трьох випадках відхилення в бік надвишку іонів сульфуру викликає зміщення $\lambda_{\text{тр}}$ у бік найвищих значень, що зумовлено збільшенням розмірів НЧ. Цю тенденцію підтвердили результати ПЕМ-досліджень, сумішених із аналізом розкиду розмірів НЧ та побудовою відповідних гістограм. Асиметрію в розташуванні ізоліній краю поглинання в усіх трьох концентраційних трикутниках можна пояснити нелінійністю залежності $\lambda_{\text{тр}}$ та розмірів НЧ від значення n(рис. 5). У сильно лужному середовищі (pH = 11) цей ефект ослаблюється.

Висновки

Систематизовані за допомогою математичного планування експерименту методом симплекс-

градатового аналізу результати вимірювань оптичних параметрів колоїдних розчинів НЧ CdS/L-цис дозволили встановити концентраційні межі формування стабільних продуктів реакційної системи за різних значень pH (7; 9 та 11). Визначено препаративні умови одержання розчинів, що характеризуються малими значеннями розмірів НЧ (від 1 до 5 нм) та високими значеннями квантового виходу. Встановлена інгібуюча дія гідроксо-іонів високої концентрації (pH = 11) на процес росту НЧ. Виявлено нелінійний характер залежності між співвідношенням вмісту стабілізатора і іонів кадмію та краєм поглинання адсорбційних спектрів і, відповідно, розмірами НЧ.

Крупко О.В. – к.х.н., асистент кафедри медичної та фармацевтичної хімії;

Халавка Ю.Б. – к.х.н., асистент кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;

Щербак Л.П. – д.х.н., проф. кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів.

- [1] T. Lavanya, N. VictorJaya, Trans. IndCeram. Soc. 70(3), 119 (2011).
- [2] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes[etal.], Science 295, 1506 (2002).
- [3] ShenglinXiong, Baojuan Xi, Yitai Qian, J. Phys. Chem. C 114(33), 14029 (2010).
- [4] B.S. Rao, B.R. Kumar, V.R. Reddy [etal.], ChalcogenideLetters 8(3), 177 (2011).
- [5] AlirezaKhataee, AliMovafeghi, FatemehNazari [etal.], J. Nanopart. Res. 16, 2774 (2014).
- [6] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller [etal.], J. Am. Chem. Soc. 109, 5649 (2005).
- [7] M.N.Kalasad, M. K. Rabinaland B. G. Mulimani, J. Phys. D: Appl. Phys.43, 305301 (2010).
- [8] H. Scheffe, J. R. Stat. Soc. B20 344 (1958).

O.V.Krupko¹, Yu.B.Khalavka², L.P.Shcherbak²

Effect of pH of Synthesis on CdS/L-cys Colloidal Solutions Optical Properties

¹Bukovinian State Medical University, 2, Theatralna sq., 58000, Chernivtsi, Ukraine

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubinsky str., 58012, Chernivtsi, Ukraine

With measurements of absorption spectra and photoluminescence and electron mikroskopichyhdoslidzhenvstanovleno limits the concentration of cadmium ions and sulfur and the stabilizer L-cysteine suitable for obtaining stable colloidal solutions of quantum dots (size 1 - 5 nm) CdS / L-cis with a small spread in size and high quantum yield. The influence of the initial pH of the reaction system within 7 - 11 on the edge of absorption and photoluminescence quantum yield colloidal rozchynivnanochastynokCdS / L-cis. Results systematically using simplex lattice experimental design method Shefe.

Keywords: nanoparticles, CdS / L-cysteine, absorption spectra, photoluminescence quantum yield, mathematical planning experiment, simplex lattice analysis.