

На правах рукописи



Кузнецова Юлия Викторовна

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

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: Ремпель Андрей Андреевич
доктор физико-математических наук,
профессор, член-корреспондент РАН,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты: Овчинников Олег Владимирович
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет»,
Физический факультет, заведующий кафедрой оптики
и спектроскопии.

Булавченко Александр Иванович
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева Сибирского отделения Российской
академии наук, заведующий лабораторией химии
экстракционных процессов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем химической физики
Российской академии наук

Защита состоится «26» июня 2019 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Дьячкова
Татьяна Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 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 получении новых данных о люминесцентных свойствах наночастиц CdS в зависимости от матрицы и типа оболочки:

1. Впервые разработан режим термообработки силикатных стекол с составом $64 \text{ SiO}_2 - 13 \text{ ZnO} - 11 \text{ K}_2\text{O} - 9 \text{ Na}_2\text{O} - 3 \text{ B}_2\text{O}_3 - 0.9 \text{ CdS}$ (масс.%), позволивший регулировать скорость формирования наночастиц CdS и получить высокую эффективность конверсии УФ излучения ($\text{KB} = 16 \%$).

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 $[\text{V}_{\text{Cd}}-\text{O}_\text{s}]$ 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.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Оптимизация процесса получения наночастиц CdS в силикатной матрице, позволяющая регулировать скорость их роста и увеличить квантовый выход фотолюминесценции.

2. Стабильность водных коллоидных растворов с наночастицами CdS при инкапсуляции в ЭДТА и ZnS (более 3 лет).

3. Сохранение неупорядоченной гексагональной структуры и сферической формы наночастиц CdS, полученных методом мягкой химии, независимо от оболочки.

4. Обнаружение вклада структурного дефекта типа $[\text{V}_{\text{Cd}}-\text{O}_\text{s}]$ в фотолюминесценцию наночастиц CdS, свидетельствующего о встраивании кислорода в структуру наночастиц при их формировании в кислородсодержащих средах.

5. Усиление фотолюминесценции в длинноволновой области в ряду наночастиц CdS, полученных с использованием стабилизирующих оболочек ЭДТА, ZnS и МПС.

Научная и практическая значимость работы.

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 повышении 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 фотодеградации, что делает возможным их использование в качестве фотокатализаторов, работающих в видимом диапазоне света.

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 времязрешенной) 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 автоматки 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.

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. Основным материалом диссертации опубликован в 18 научных работах, из них 8 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, и 10 тезисов докладов.

Структура и объем работы. 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулирована цель и задачи работы, определена ее научная новизна и практическая значимость, представлены защищаемые положения, личный вклад автора и апробация работы.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по методам получения и физико-химическим свойствам наноразмерного CdS. В частности, рассмотрены

атомная структура, электронное строение, оптические и люминесцентные свойства наночастиц CdS, отмечены особенности синтеза и стабилизации наночастиц в водных растворах и матрице стекла. На основе анализа литературных данных сделаны выводы о современном состоянии исследований сульфида кадмия, указаны нерешенные к настоящему времени научные проблемы, на основании чего сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** приведено обоснование выбора объектов исследования и описание экспериментальных методик. В данной работе исследовались две группы объектов: 1) наночастицы CdS в неорганической силикатной матрице (жёсткие условия синтеза); 2) наночастицы CdS в водном растворе со стабилизирующими оболочками на основе динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), 3-меркаптопропил-триметоксисилана (МПС) или сульфида цинка (ZnS) (мягкие условия синтеза).

С целью определения морфологии и размера наночастиц в стекле и водных растворах проводилось малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов (МУРР и МУРН): 1) на синхротроне ELETTRA (г. Триест, Австрия); 2) SAXS/WAXS установке, сконструированной обществом Фраунгофера на кафедре рентгеновской микроскопии Университета Вюрцбурга (Германия); 3) на установке для рентгеновской дифракции BRUCKER NANOSTAR (г. Юлих, Германия); 4) на рабочих станциях KWS-2 и KWS-3 нейтронного реактора FRM II (Гарчинг, Германия). МУРР с длиной волны 154.18 пм проводили в интервале вектора рассеяния q от 0.005 до 5 1/Å. МУРН с длиной волны 500 пм и 1.2 нм проводили в интервале q от 0.003-0.2 1/Å и 0.0003-0.035 1/Å. Фазовый и структурный анализ проводился методом рентгеновской дифракции. Средний размер наночастиц в образцах оценивали, как размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $\langle D_{\text{ОКР}} \rangle$ методом Вильямсона-Холла. Для уточнения локальной структуры и морфологии образцов коллоидных растворов, содержащих наночастицы CdS, применялась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с использованием устройств FEI Теснаі TF12 и FEI Теснаі TF20 (г. Грац, Австрия) при максимальном ускоряющем напряжении 120 и 200 кВ, соответственно, а также JEOL JEM-2010 (г. Новосибирск) с ускоряющим напряжением от 80 до 200 кВ.

Гидродинамический диаметр и дзета-потенциал частиц дисперсной фазы непосредственно в коллоидном растворе определялись методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.).

Оптическая абсорбционная и люминесцентная спектроскопия проводилась при комнатной температуре на спектрофотометрах Shimadzu UV-3600, Perkin Elmer Lambda 35 в диапазоне от 190 до 900 нм и спектрофлуориметрах Cary Eclipse, FS-5 (Edinburgh Instruments), Perkin Elmer 55 в диапазоне от 230 до 1600 нм (при возбуждении фотонами с длиной волны 380 нм). Абсолютный квантовый выход ФЛ в полосе от 400 до 880 нм определяли на спектрофлуориметре FS5 (Edinburgh Instruments) с детектором в режиме единичного счета фотонов и интегрирующей сферой при комнатной температуре с шагом 1 нм и времени интеграции 1 с. Полученные спектры ФЛ были аппроксимированы суммой гауссиан. Значения положения максимумов элементарных составляющих сравнили с имеющимися литературными данными по центрам ФЛ сульфида кадмия.

Кроме этого, во второй главе описаны предварительные эксперименты по получению наночастиц в матрице стекла, по результатам которых определен состав стекла, оптимальная продолжительность синтеза, условия отжига и дополнительной термообработки для формирования наночастиц CdS в диэлектрической матрице.

Третья глава посвящена подробному описанию синтеза композита на основе наночастиц CdS, диспергированных в диэлектрической матрице силикатного стекла, их аттестации и фотолюминесцентных свойств.

Было синтезировано две серии образцов силикатного стекла, содержащего SiO₂ – 64, ZnO – 13, K₂O – 11, Na₂O – 9, B₂O₃ – 3, CdS – 0.9 масс.%. Формирование полупроводниковых наночастиц в матрице стекла заключается в создании пересыщенного раствора и его фазовом распаде [4]. Пересыщенный раствор в данном случае получали разложением компонентов при высокой температуре (1450 °C) в течение 3 (серия 1) и 1 (серия 2) часов в атмосфере воздуха и последующей закалкой этого состояния на воздухе в течение 3 минут. Далее проводили отжиг в течение 30 минут при температуре 550 °C с инерционным охлаждением до комнатной температуры, целью которого являлось снятие внутренних напряжений в стекле,

возникших в нём при резком охлаждении после отлива. Образование наночастиц CdS в матрице стекла является термодинамическим процессом осаждения из пересыщенного раствора. Выделение полупроводниковой фазы обусловлено ее малой растворимостью при низких температурах. Однако вязкость стекла при комнатной температуре слишком велика, чтобы позволить образование наночастиц. Диффузия, достаточная для активного передвижения ионов Cd и S и формирования наночастиц, обеспечивается при термообработке в изотермическом режиме вблизи температуры стеклования. Для стекла серии 1 выбран одностадийный режим дополнительной термообработки: образцы выдерживали при температуре 600 °С от 6 до 48 часов. Для стекла серии 2 выбран двухстадийный режим: 1) выдержка при температуре 500 °С в течение 20 часов; 2) выдержка при температуре 600 °С в течение 6 и 24 часов. В аналогичных условиях в качестве эталона было синтезировано стекло того же состава, но без введения порошка CdS в шихту.

Сочетание методов МУРН и МУРР позволило наблюдать образование и рост наночастиц CdS в матрице силикатного стекла (рис. 1). Увеличение продолжительности дополнительной термообработки приводит не только к увеличению размера наночастиц, но и к изменению их формы от сферической до эллипсоидной. Установлено, что начальное зародышеобразование наночастиц CdS сопровождается изменением локального состава и структуры стеклянной матрицы.

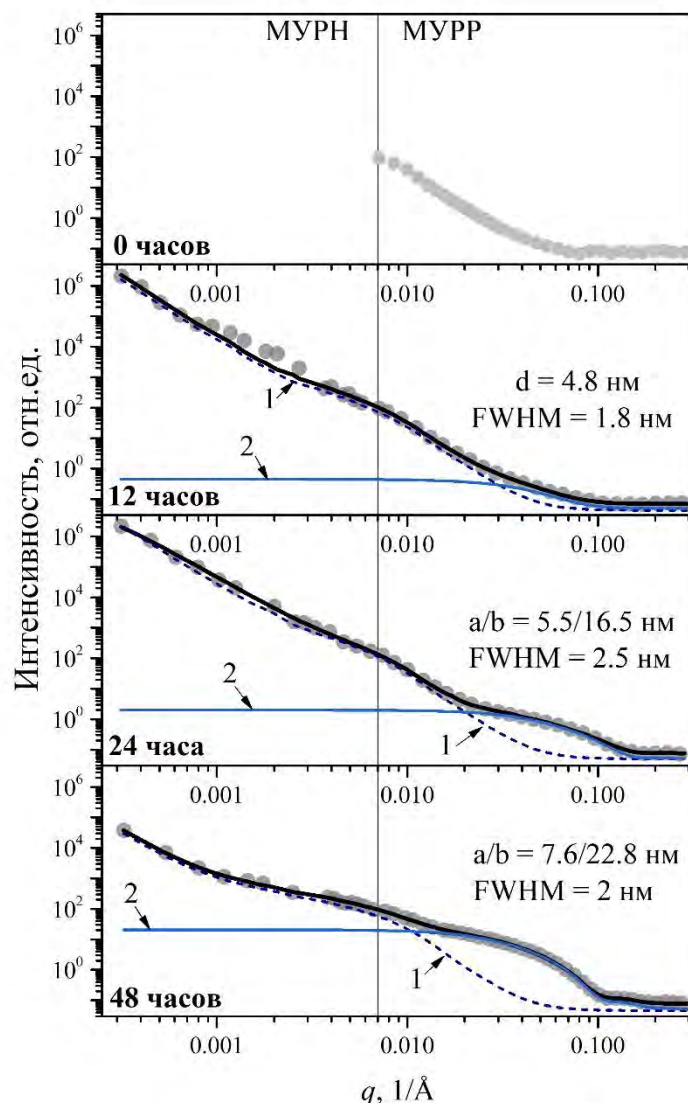


Рис. 1 – МУРН и МУРР для образцов серии 1. Черные сплошные линии обозначают модельные кривые, учитывающие рассеяние от матрицы стекла (1) и частиц CdS (2): d – диаметр сферической наночастицы, a и b – малая и большая оси эллипсоида.

О формировании и росте наночастиц CdS в матрице стекла свидетельствует и изменение спектров ОП. В стекле с наночастицами CdS наблюдается сдвиг края ОП в длинноволновую область от 350 до 550 нм (рис. 2). 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 (рис. 2а). С увеличением продолжительности термообработки вклад поглощения наночастиц CdS увеличивается и для образца после 48 часов вид спектра ОП обусловлен только поглощением наночастиц.

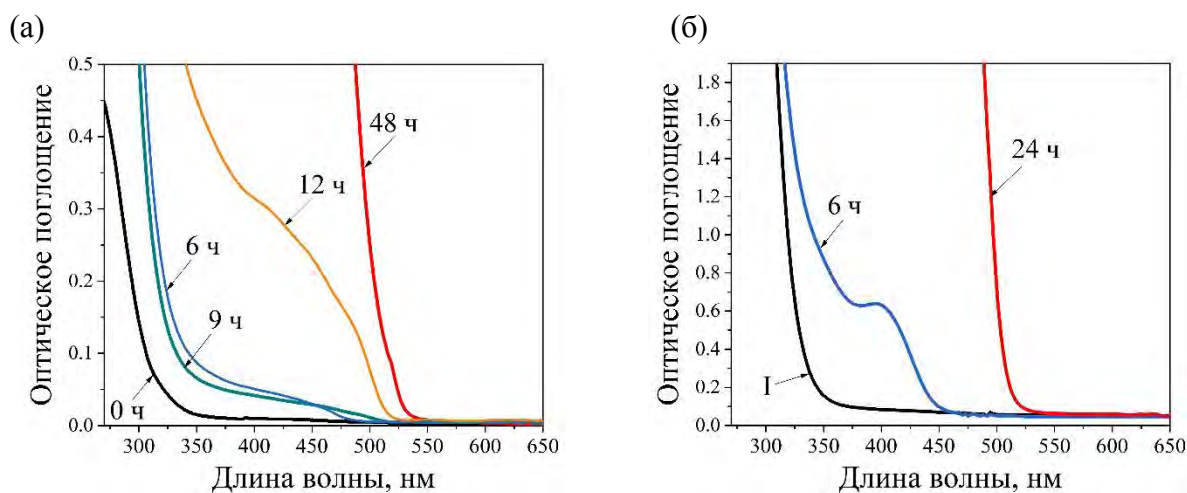


Рис. 2 – ОП образцов стекла после (а) одностадийной и (б) двухстадийной дополнительной термообработки. Римской I обозначен образец после первой стадии термообработки в серии 2.

На рис. 2б представлены спектры ОП образцов стекла, подверженного двухстадийной дополнительной термообработке (серия 2). Возникновение экситонного пика поглощения вблизи 400 нм после 6 часов свидетельствует о формировании частиц меньшего размера и с более узким распределением по размерам, чем в случае одностадийной дополнительной термообработки. Кроме того, при двухстадийной термообработке уже после 24 часов вид спектра ОП обусловлен только поглощением наночастиц CdS.

ФЛ наночастиц CdS в стекле представлена широкой полосой, положение максимума и интенсивность которой зависят от продолжительности дополнительной термообработки образцов (рис. 3). Максимум ФЛ смещается в красную область от 650 до 800 нм, что свидетельствует об укрупнении частиц CdS. Значительная ширина полос

ФЛ является следствием участия в процессе рекомбинации носителей заряда нескольких центров ФЛ, к которым относят дефекты атомной структуры.

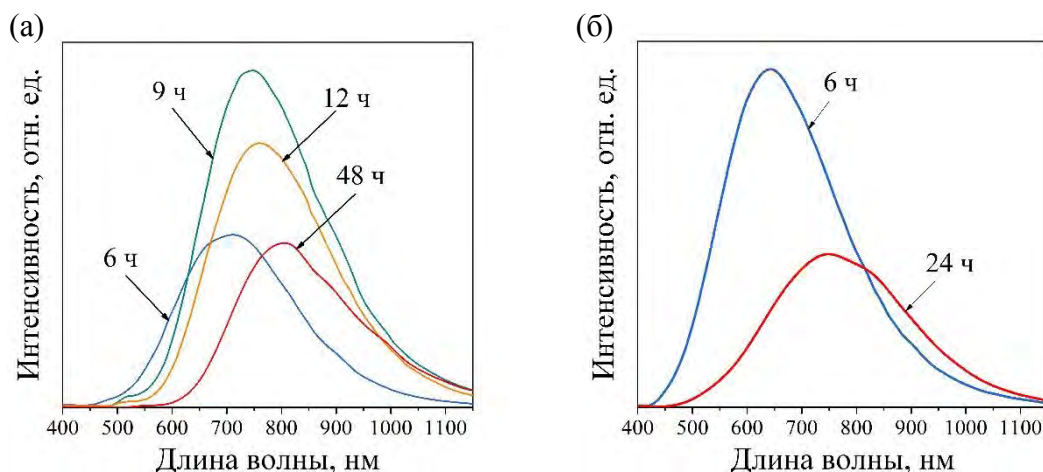


Рис. 3 – ФЛ образцов стекла после (а) одностадийной и (б) двухстадийной дополнительной термообработки. Возбуждение фотонами с длиной волны 380 нм.

В наночастицах CdS возможно образование таких дефектов, как вакансии кадмия V_{Cd} , междоузельные атомы кадмия Cd_i , дефект на основе вакансии кадмия и вакансии серы $[V_{Cd}-V_S]$ и сложный дефект на основе вакансии кадмия и кислорода в позиции серы $[V_{Cd}-O_S]$ [5–7]. Установлено, что основной вклад в ФЛ осуществляет дефект типа $[V_{Cd}-O_S]$, обусловленный формированием наночастиц в окружении кислорода из матрицы стекла (рис. 4). С ростом наночастиц CdS их структура становится более совершенной, что приводит к уменьшению интенсивности длинноволновой ФЛ.

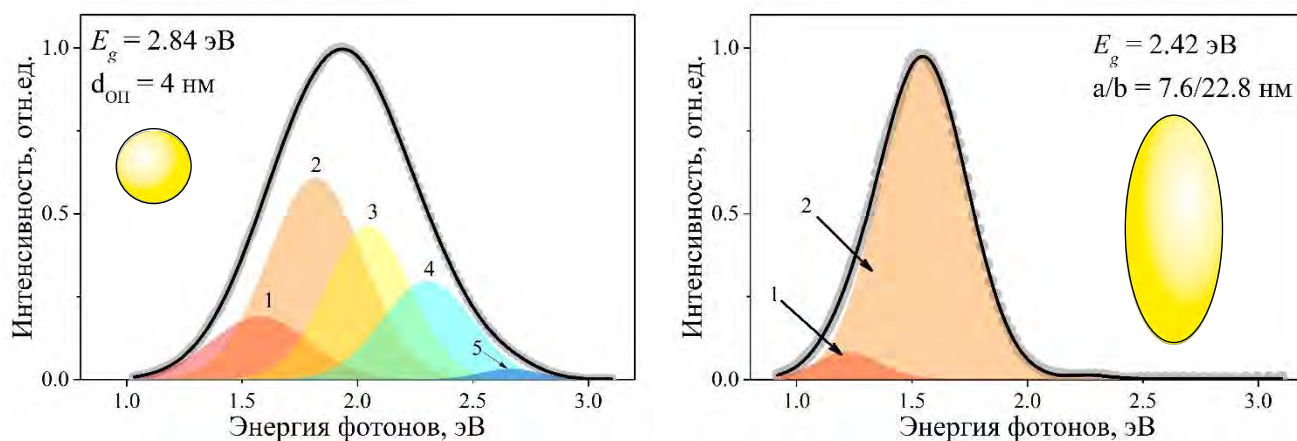


Рис. 4 – Результаты моделирования спектров ФЛ образцов стекла с наночастицами CdS после (а) 6 и (б) 48 ч термообработки суммой элементарных функций Гаусса и соответствующие центры ФЛ: дефекты 1 – V_{Cd} , 2 – $[V_{Cd}-O_S]$, 3 – $[V_{Cd}-V_S]$, 4 – Cd_i и 5 – рекомбинация экситонов. $d_{оп}$ – диаметр сферической наночастицы, рассчитанный по положению края ОП, а и b – малая и большая оси эллипсоида, рассчитанные по результатам МУРР.

Установлено, что кроме интенсивной ФЛ на дефектах наблюдается слабое свечение в полосе с максимумом при 2.5-2.8 эВ (450-500 нм), которое обусловлено рекомбинацией экситонов. Максимальный КВ ФЛ наночастиц в матрице стекла CdS после одностадийной дополнительной термообработки достигал 8 %, после двухстадийной – 16 %.

В четвертой главе описан способ получения стабильных коллоидных водных растворов с наночастицами CdS с оболочками ЭДТА, ZnS и МПС, их аттестация по кристаллической структуре, размерам и морфологии наночастиц, механизмы стабилизации коллоидных растворов, а также зависимость фотолюминесцентных свойств полученных наночастиц от типа оболочки.

Прозрачные коллоидные растворы с твердой дисперсной фазой CdS с разными оболочками были получены методом химической конденсации в водном растворе на основе схемы, разработанной в [8,9]. С целью установить влияние используемых оболочек на стабильность растворов, размер наночастиц CdS, величину их дзета-потенциала и оптические и фотолюминесцентные свойства в данной работе изменили порядок смешивания реагентов и их концентрации.

Полученные коллоидные растворы были прозрачными и имели желто-зеленый цвет, оставаясь стабильными от двух дней (CdS@МПС) до нескольких лет (CdS@ЭДТА и CdS@ZnS). Методом ПЭМ установлено, что независимо от оболочки наночастицы CdS имеют близкую к сферической форму и узкое распределение по размерам. Независимо от типа оболочки, средний размер областей когерентного рассеяния наночастиц CdS $\langle D_{\text{окр}} \rangle$ составил 4 нм и согласуется с результатами

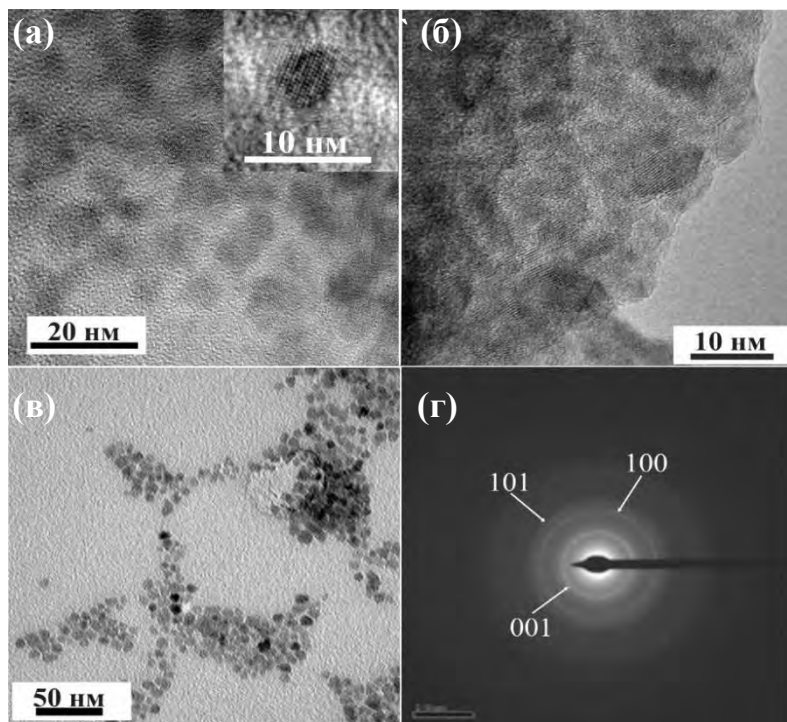


Рис. 5 – Микрофотографии ПЭМ наночастиц CdS с оболочками ЭДТА (а), МПС (б) и ZnS (в). Микродифракция образца CdS@ЭДТА (г).

ПЭМ (рис. 5). Межплоскостные расстояния составляют 336, 203 и 175 пм для соответствующих кристаллографических плоскостей (001), (100) и (101) неупорядоченной гексагональной структуры CdS [10].

Образование на наночастицах CdS тонких оболочек ЭДТА, ZnS или МПС подтверждается результатами, полученными совокупным использованием методов МУРР и МУРН (рис. 6). Слои ZnS и МПС на поверхности наночастиц CdS обеспечивают формирование частиц с минимальным размером ядра CdS 3.2-3.6 нм и узкой дисперсией (FWHM от 1.1 до 2 нм).

Увеличение гидродинамического диаметра D_h от 16 до 22 нм в течение первых 16 часов после синтеза (рис. 7а, открытые символы) по сравнению с исходным раствором наночастиц CdS с оболочкой ЭДТА (рис. 7а, закрытые символы) подтверждает формирование оболочки ZnS. Причем, размер наночастиц остается постоянным в течение нескольких месяцев. Изменение среднего D_h наночастиц CdS в растворе с МПС после 5 часов свидетельствует о том, что начинаются интенсивные процессы поликонденсации молекул стабилизатора, которые приводят к постепенному утолщению оболочки (рис. 7б). Наряду с этим происходит образование агрегатов и их осаждение через 9 часов после синтеза. Установлено, что коллоидные растворы, содержащие наночастицы CdS с оболочкой

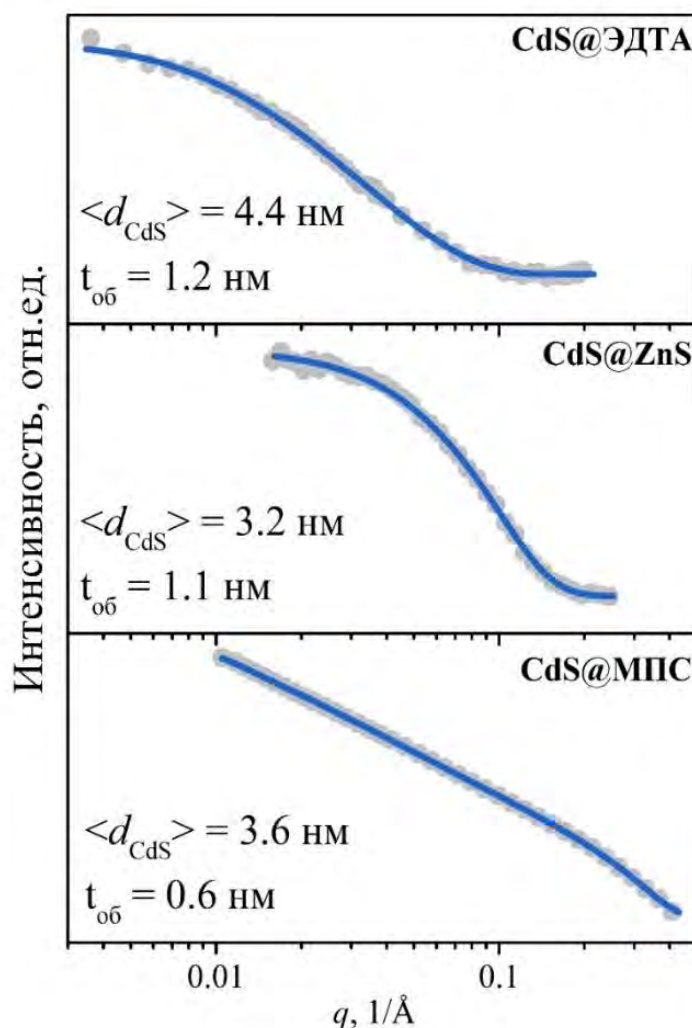


Рис. 6 – МУРН (а) и МУРР (б, в) на коллоидных растворах, содержащих наночастицы CdS с разными оболочками: d_{CdS} – диаметр ядра CdS, $t_{об}$ – толщина оболочки.

ЭДТА сохраняют свою стабильность в течение длительного времени, а также при изменении температуры от 5 до 50 °С (рис. 7в).

Установлено, что концентрация МПС влияет на размер формирующихся частиц CdS: чем больше количество стабилизатора, тем меньше диаметр наночастиц. При этом, уменьшение размера и распределения по размерам наночастиц с увеличением концентрации МПС сопровождается уменьшением дзета-потенциала и образованием осадка, что вызвано увеличением толщины оболочки.

Предложен механизм стабилизации органической оболочкой ЭДТА (рис. 8а). Вследствие протонирования части анионов комплексона при pH=4 образуются комплексонаты типа [CdHY]⁻, которые адсорбируются на поверхности и образуют тройной комплекс [-S-CdHY] с поверхностью наночастицы, обеспечивая ее стабильность.

При использовании МПС в качестве стабилизатора происходит адсорбция молекул МПС на поверхности наночастиц CdS и формирование оболочки на основе Si-O в процессе гидролиза и поликонденсации, что приводит к стабилизации наночастиц (рис. 8б). Слой адсорбированных молекул работает как диффузионный барьер для достройки наночастицы атомами Cd и S, а

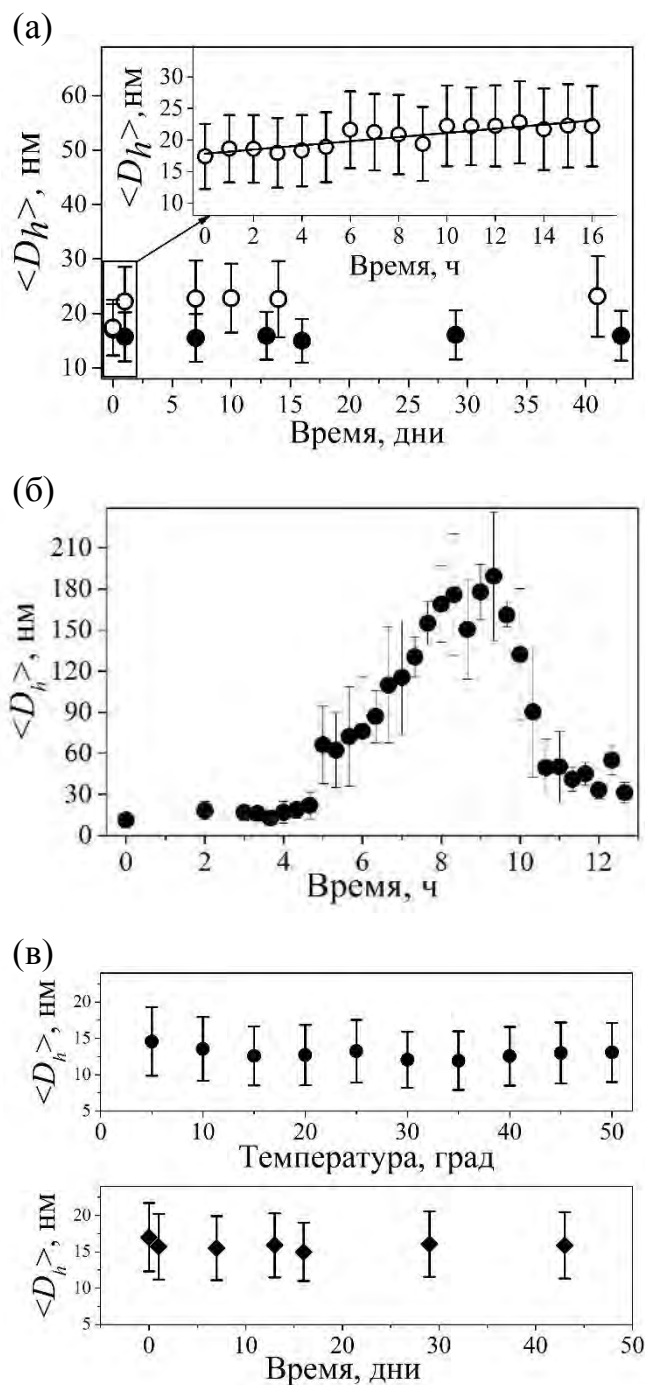


Рис. 7 – Гидродинамический диаметр D_h наночастиц CdS с оболочками ZnS (а), МПС (б) и ЭДТА (в) в водных растворах

также препятствует агрегации растущих наночастиц вследствие стерических эффектов.

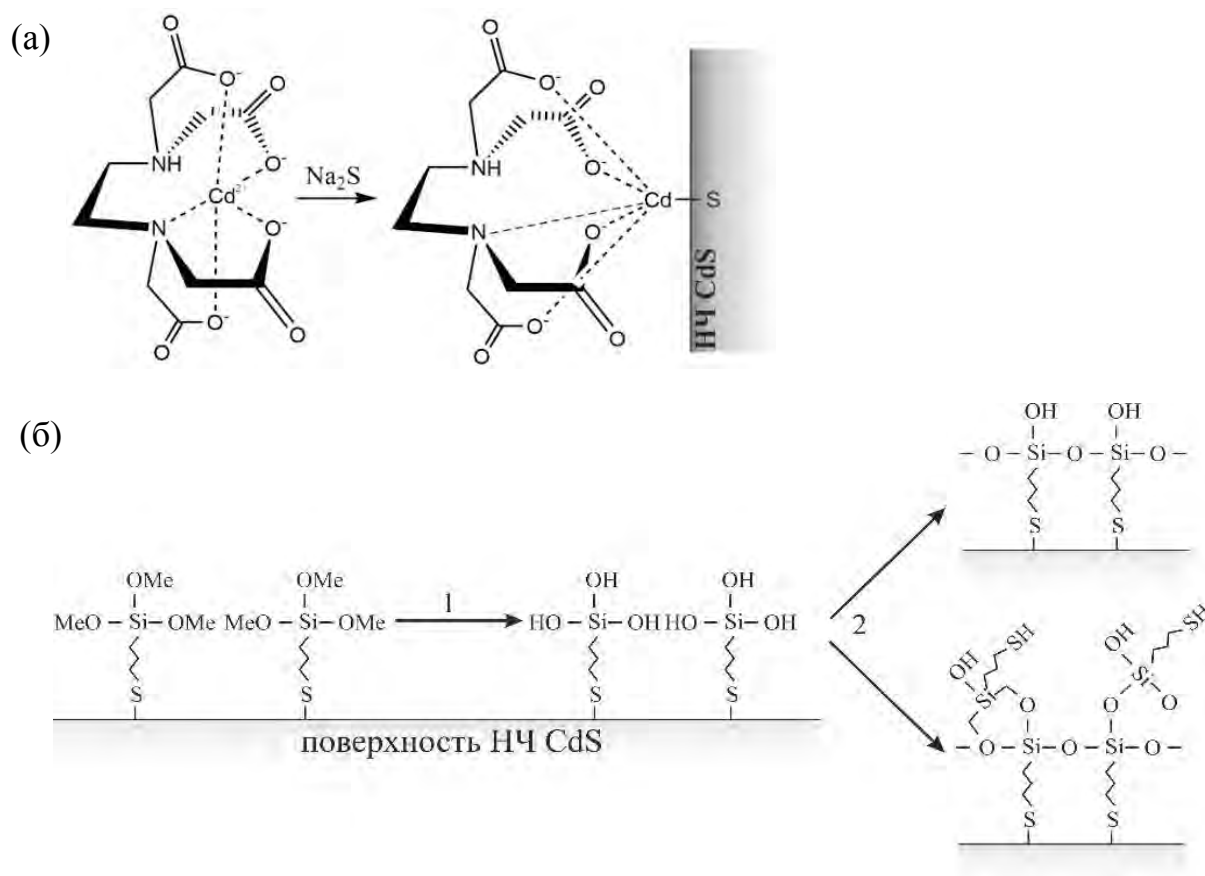


Рис. 8 – (а) Схема образования тройного комплекса $[-S-CdNY]$ с поверхностью наночастицы при стабилизации ЭДТА и (б) схема образования оболочки на основе МПС на поверхности наночастиц CdS в процессе гидролиза (1) и поликонденсации (2) МПС.

Для наночастиц CdS с оболочками ЭДТА, МПС и ZnS в коллоидном растворе обнаружен синий сдвиг до 100 нм края оптического поглощения по сравнению с микрокристаллическим материалом (рис. 9а). Отсутствие поглощения в области от 500 до 900 нм подтверждает прозрачность растворов в видимой и ближней ИК областях и исключает образование других фаз из компонентов исходных растворов. В водном растворе, независимо от стабилизирующей оболочки, синтезированные наночастицы характеризуются широкой полосой ФЛ в диапазоне 400-850 нм, максимум которой сдвинут от 150 до 300 нм в длинноволновую область относительно края оптического поглощения (рис. 9б). Замена оболочки ЭДТА на оболочки на основе ZnS и МПС привела к увеличению интенсивности ФЛ, сдвигу максимума ФЛ в область коротких длин волн и увеличению КВ ФЛ наночастиц CdS в воде от 0.01 (ЭДТА) до 0.18 и 2.7 %, соответственно.

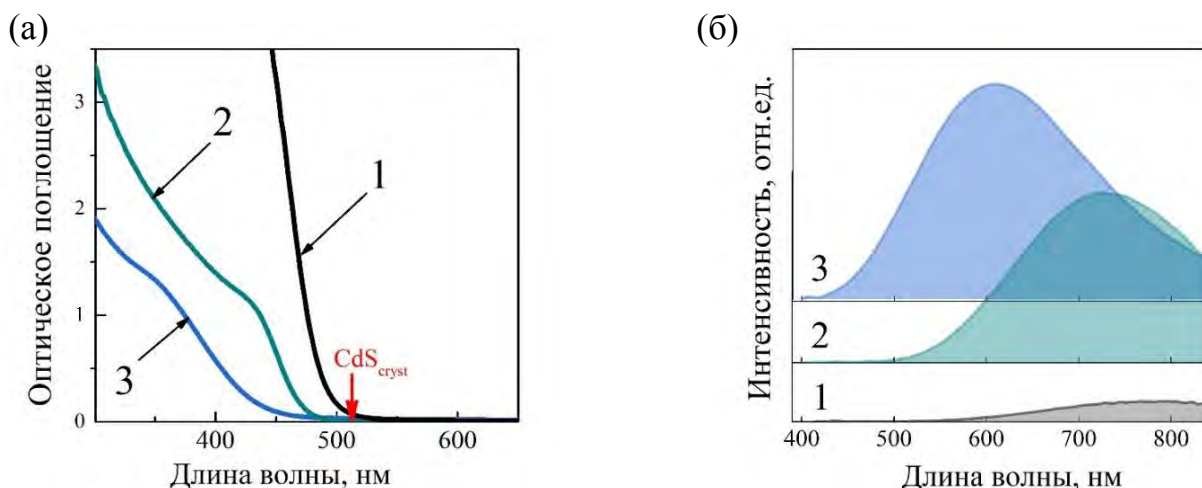


Рис. 9 – Спектры ОП (а) и ФЛ (б) наночастиц CdS@ЭДТА (1), CdS@ZnS (2) и CdS@МПС (3) в водном коллоидном растворе.

Установлено, что формирование стабилизирующих оболочек на основе ЭДТА, МПС или ZnS не приводит к возникновению экситонной ФЛ. Положение максимума полосы ФЛ наночастиц CdS в водном растворе (рис. 9б) свидетельствует об излучательной рекомбинации носителей заряда с участием дефектов атомной структуры. При этом, основной вклад в структуру полосы ФЛ (рис. 10), как и в случае диспергирования наночастиц CdS в стекле, вносят центры свечения, которые формируются на основе дефекта типа вакансии кадмия, связанной с кислородом в позиции серы $[V_{Cd}-O_S]$. Независимо от типа стабилизирующей оболочки, кислород оказывает существенное влияние на спектральные свойства ФЛ наночастиц сульфида кадмия.

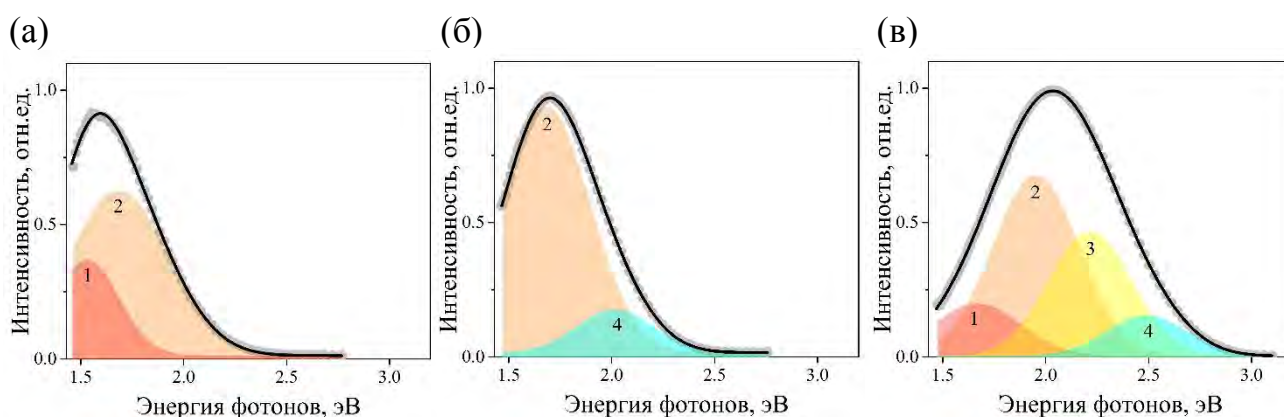


Рис. 10 – Результаты моделирования спектров ФЛ образцов CdS@ЭДТА (а), CdS@ZnS (б) и CdS@МПС (в) суммой элементарных функций Гаусса и соответствующие дефекты: 1 – V_{Cd} , 2 – $[V_{Cd}-O_S]$, 3 – $[V_{Cd}-V_S]$, 4 – Cd_i .

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 заключении приводятся важнейшие результаты диссертационной работы, обосновывается их значимость и перспективы дальнейших исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Проведен подбор условий контролируемого синтеза наночастиц CdS в диэлектрической матрице силикатного стекла $64 \text{ SiO}_2 - 13 \text{ ZnO} - 11 \text{ K}_2\text{O} - 9 \text{ Na}_2\text{O} - 3 \text{ B}_2\text{O}_3$ (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 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях из перечня ВАК:

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

2. **Кузнецова, Ю.В.** Синтез наночастиц CdS в матрице силикатного стекла / Ю.В. Кузнецова, А.А. Ремпель // Неорган. Матер. – 2015. – Т. 51. – №9. – С. 1013–1018.

3. **Кузнецова, Ю.В.** Формирование и оптические свойства наночастиц сульфида кадмия CdS в матрице силикатного стекла / Ю.В. Кузнецова, Д.С. Путырский, С.В. Ремпель, Н.Г. Тюрнина, З.Г. Тюрнина, А.А. Ремпель // Журнал физики и химии стекла. – 2016. – Т. 42. – №3. – С. 351-359.

4. **Kuznetsova, Yu. V.** Small angle X-ray and neutron scattering on cadmium sulfide nanoparticles in silicate glass / Yu. V.Kuznetsova, A. A. Rempel, M. Meyer, V. Pipich, S. Gerth, A. Magerl // Journal of Crystal Growth. – 2016. – Т. 447. – С. 13-17.

5. **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.

6. **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.

7. **Кузнецова, Ю.В.** Взаимодействие наночастиц с биологическими объектами (обзор) / А.П. Сарапульцев, С.В. Ремпель, Ю.В. Кузнецова, Г.П. Сарапульцев // Вестник Уральского медицинской академической науки. – 2016. – №. 3. – С. 97-111.

8. **Кузнецова, Ю.В.** Синтез гибридных наночастиц на основе магнитных наночастиц Fe_3O_4 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. (вклад автора 0.15 из 0.3 п.л.)

В других журналах и сборниках:

9. **Kuznetsova, Y.V.** Synthesis of silicate glass doped with CdS nanoparticles / Y.V. Kuznetsova, A.A. Rempel // Материалы международной конференции 4th Russian-German Travelling Seminar “Physics and Chemistry of Nanomaterials and Synchrotron Radiation”. – Гамбург, Берлин, Гренобль, 2012. – P. 19–21.

10. **Кузнецова, Ю.В.** Синтез и оптическая аттестация силикатного стекла, содержащего наночастицы сульфида кадмия CdS / Ю.В. Кузнецова, А.А. Подкорытова, А.А. Ремпель // Материалы конференции «Информационная школа молодого ученого II». – Екатеринбург, 2012. – P. 304–306.

11. **Кузнецова, Ю.В.** Синтез силикатного стекла, содержащего наночастицы сульфида кадмия CdS / Ю.В. Кузнецова, А.А. Ремпель // Материалы Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы: VIII Всероссийская конференция». – Сыктывкар, 2013. – P. 179.

12. **Kuznetsova, Y.V.** Growth of CdS nanoparticles in silicate glass / Y.V. Kuznetsova, A.A. Rempel, A. Magerl // Материалы международной конференции XII International Conference on Nanostructured Materials NANO 2014. – Москва, 2014. – P. 510.

13. **Кузнецова, Ю.В.** Компьютерное моделирование распределения наночастиц сульфида кадмия в матрице силикатного стекла / Д.С. Путырский, Ю.В. Кузнецова, А.А. Ремпель // Материалы 13-ой международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». – Саранск, 2014. – P. 52.

14. **Кузнецова, Ю.В.** Влияние комплексообразователя на размер и дзета-потенциал наночастиц сульфида кадмия CdS в водном растворе / Ю.В. Кузнецова, А.А. Ремпель // Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии «Менделеев-2014». – Санкт-Петербург, 2014 – P. 111–112.

15. **Кузнецова, Ю.В.** Функционализация квантовых точек сульфида кадмия 3-меркаптопропилтриметоксиланом / Ю.В. Кузнецова, А.М. Дёмин, С.В. Ремпель, В.П. Краснов, А.А. Ремпель // Материалы Уральского научного форума и XVII молодежной школы-конференции по органической химии «Современные проблемы органической химии». – Екатеринбург, 2014. – P. 64.

16. **Kuznetsova, J.V.** EDTA stabilized cadmium sulfide nanoparticles for biomedical visualization / S.V. Rempel, J.V. Kuznetsova, N.N. Aleksandrova // Материалы

международной конференции XII International Conference on Nanostructured Materials NANO 2014. – Москва, 2014. – P. 784.

17. **Kuznetsova, Y.V.** Synthesis of stable colloidal water solution of CdS@ZnS nanoparticles / Y.V. Kuznetsova, S.V. Rempel, A.A. Rempel // Материалы международной конференции IX Intern. Conf. of young scientists on chemistry «Mendeleev 2015». – Санкт-Петербург, 2015 – P. 76.

18. **Кузнецова, Ю.В.** Влияние стабилизирующей оболочки на оптические свойства наночастиц сульфида кадмия в водных растворах / Ю.В. Кузнецова, А.А. Ремпель // Материалы международной конференции «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии». – Екатеринбург, 2016. – Т.2а. – С. 393.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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. – Vol. 2. – № 1–2. – P. 160–173.
4. Gaponenko, S.V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals / S.V. Gaponenko. – Cambridge: Cambridge University Press, 1998. – 245 p.
5. Природа центров люминесценции в нанокристаллах CdS / В. Г. Ключев, Ф. Тхи, Х. Мьен, Ю. С. Бездетко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – С. 27–31.
6. Ramsden, J.J. Photoluminescence of small cadmium sulphide particles / J.J. Ramsden, M. Grätzel // Journal of the Chemical Society. – 1984. – Т. 80. – С. 919–933.
7. 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. – С. 114–119.
8. 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. – С. 365–368.
9. 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. – С. 47–51.
10. 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. – С. 743–746.