

УДК: 544.72.023

Влияние условий формирования нанокompозитных пленок поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) — нанокристаллы CdTe/CdS на их строение и оптическую плотность

Н. Н. Доскалюк, П. М. Фочук, Ю. Б. Халавка

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы 58012, Украина. E-mail: y.khalavka@chnu.edu.ua

Найдены оптимальные условия (рН и ионная сила раствора, концентрация полимера) формирования нанокompозитных пленок поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) (ПДДА) — нанокристаллы CdTe/CdS методом послойного нанесения компонентов на стекло. Показано, что многослойные композиты с наибольшей оптической плотностью формируются при рН 7,5—8,0. Предложена методика оценки количества адсорбированного ПДДА, основанная на осаждении плазмонных наночастиц серебра как маркеров.

Ключевые слова: нанокристаллы, CdTe/CdS, поли(диаллилдиметиламмоний хлорид), послойная адсорбция, нанокompозитные пленки.

Полупроводниковые нанокристаллы (НК), или квантовые точки, обладают уникальными физическими, химическими и оптическими свойствами, что обусловлено возникновением квантово-размерных эффектов, связанных с ограничением носителей заряда в трех измерениях [1]. Благодаря этому квантовые точки перспективны для применения в качестве активных компонентов светоизлучающих диодов [2], люминесцентных экранов [3], лазеров [4], солнечных элементов [5] и люминесцентных концентраторов солнечного света [6]. Большинство из этих применений требует создания твердых композитных материалов на основе квантовых точек. Одним из наиболее простых и эффективных методов создания таких композитов, а именно тонких полимерных пленок, является техника послойного нанесения (layer by layer deposition technique). Ее суть сводится к поочередной адсорбции противоположно заряженных компонентов на поверхности подложки вследствие их электростатического взаимодействия. Впервые техника послойного нанесения была развита для создания тонких полимерных пленок с использованием полиэлектролитов [7]. Однако благодаря работе [8] как активные компоненты начали использовать полупроводниковые НК халькогенидов кадмия, обладающие в водных растворах негативным зарядом вследствие диссоциации карбоксильных групп меркаптокислот, которые используются в качестве стабилизаторов. Несмотря на большое коли-

чество работ, посвященных тонким полимерным композитам полупроводниковых НК, в частности квантовых точек CdTe/CdS [9, 10], влияние параметров процесса послойного нанесения на эффективность осаждения компонентов и структуру композитов исследовано недостаточно, хотя было неоднократно показано, что механизм процесса layer by layer существенно зависит от экспериментальных условий [11].

Настоящая работа направлена на изучение влияния концентрации поликатиона поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДДА), а также рН и ионной силы коллоидного раствора НК CdTe/CdS, стабилизированных 2-меркаптоэтановой (тиогликолевой, ТГК) кислотой, на эффективность их адсорбции в процессе послойного осаждения и структуру полученных композитов (ПДДА-CdTe/CdS)₂₀. В основе метода синтеза НК, предложенного впервые в работе [12], лежит взаимодействие кадмий тиогликолята и теллуридоворода в щелочной среде с последующей термообработкой образованных кластеров. В работе использовали 2·10⁻⁶ М раствор отрицательно заряженных НК CdTe/CdS диаметром 3 нм. Молекулярная масса ПДДА составляла 400000—500000. Осаждение многослойных полимерных пленок осуществляли на стеклянную подложку, предварительно обработанную смесью 96 % H₂SO₄ и 30 % H₂O₂ в соотношении 3 : 1 для повышения гидрофильности вследствие гидроксирования ее поверхности.

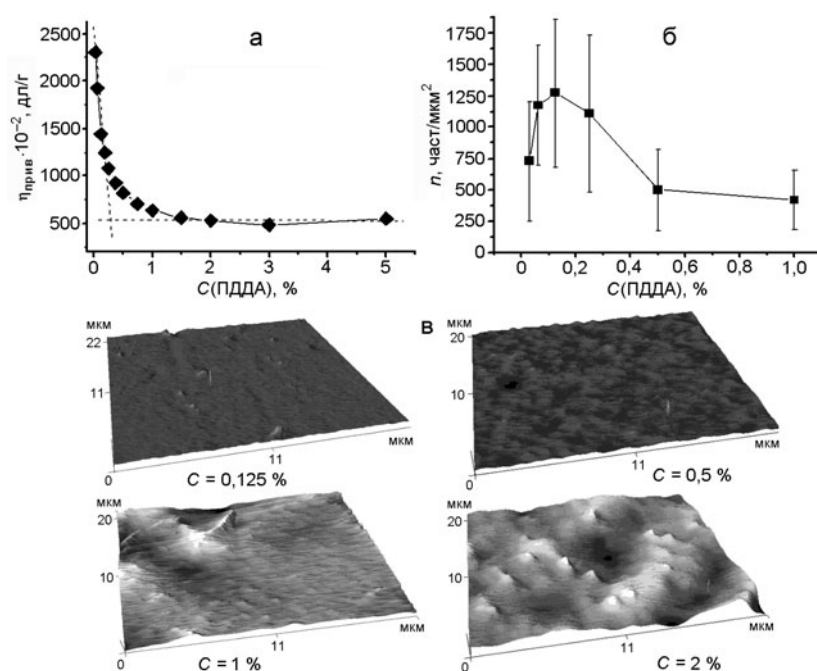


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости (а) и плотности (б) НК серебра, закрепленных на слое ПДДА, от концентрации раствора указанного полимера, а также АСМ-изображения поверхности монослоя ПДДА, адсорбированного на слюдяной подложке из растворов различной концентрации (в).

Поочередное вертикальное погружение подложки осуществляли по следующей схеме: выдержка в растворе ПДДА (5 мин), отмывание избытка ПДДА в дистиллированной воде (10 с), выдержка в растворе НК (5 мин), отмывание избытка НК (10 с). Повторяя цикл 20 раз, получали композитную сэндвич-структуру, состоящую из 20 бислоев ПДДА-CdTe/CdS.

Вязкость растворов ПДДА различной концентрации измеряли с помощью капиллярного стеклянного вискозиметра ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,86 мм. Точность определения времени истечения раствора составляла 1 с. Для исследования поверхности монослоя ПДДА методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовали подложку из слюды, поверхностные слои которой удаляли с помощью скотча. При нанесении полимера использовали схему: выдержка подложки в растворе ПДДА (5 мин), отмывание в дистиллированной воде (10 с). Перед исследованием образец сушили на воздухе в течение 60 мин при комнатной температуре. Сканирование поверхности проводили в контактном режиме.

Для исследования эффективности адсорбции монослоя ПДДА на поверхности стеклянной подложки нами была предложена методика, которая включает использование плазмонных наночастиц серебра в качестве маркеров нанесения полимера. Локализованный плазмонный резонанс существенно увеличивает интенсивность рассеивания света НК, что делает возможным их визуализацию с помощью мик-

роскопии темного поля. На поверхность подложки осаждали монослой полимера из его раствора определенной (сменной) концентрации. После отмывания избыточного полимера и высушивания образца осаждали слой отрицательно заряженных (вследствие диссоциации карбоксильных групп стабилизатора — цитрата натрия) нанокластеров серебра размером 60 нм из коллоидного раствора постоянной концентрации ($3 \cdot 10^{-6}$ моль/л). Концентрацию НК Ag подбирали так, чтобы обеспечить максимально возможную степень покрытия каждой макромолекулы. Мы предполагаем, что количество адсорбированных наночастиц-маркеров будет пропорционально количеству макромолекул ПДДА в предыдущем слое, а также количеству эффективных (неэкранированных) зарядов в макромолекулярной цепи. Получив серию темнопольных изображений поверхности образца и подсчитав среднее количество наночастиц в образце, полученном при определенной концентрации полимера (с помощью программного обеспечения Particle Analyzer), можно судить о эффективности адсорбции полимера из раствора определенной концентрации.

Выбор оптимальной концентрации раствора полимера, который используется для формирования матрицы, имеет критическое значение для создания композитов заданной морфологии, что обусловлено способностью макромолекул полиэлектролитов к конформационным изменениям. Такие изменения

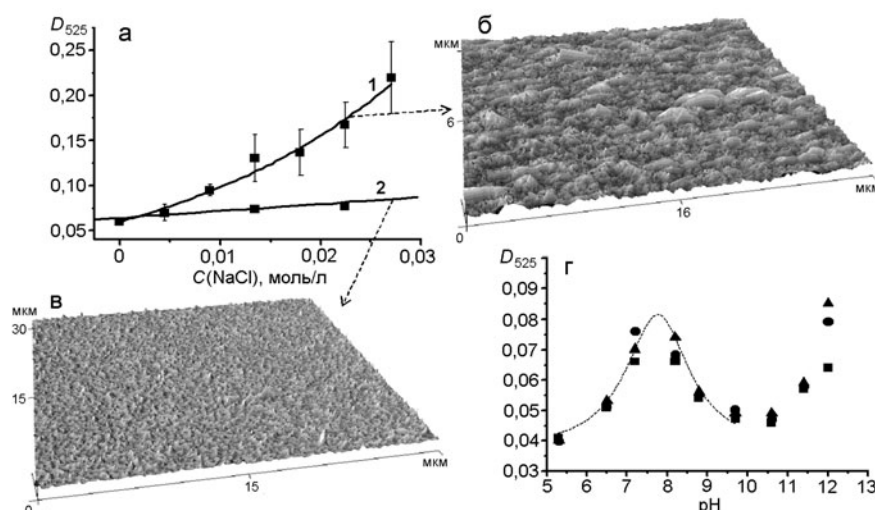


Рис. 2. *a* — Зависимость оптической плотности многослойных композитов (ПДДА-CdTe/CdS)₂₀ от ионной силы раствора НК при экспоненциальном (1) и линейном (2) режиме осаждения (сплошные линии — экспоненциальная и линейная аппроксимация экспериментальных данных); *б*, *в* — АСМ-изображения поверхности композита (ПДДА-CdTe/CdS)₂₀, полученного при экспоненциальном и линейном режиме осаждения соответственно; *г* — зависимость оптической плотности многослойных композитов от pH коллоидного раствора CdTe/CdS (кривая показывает общий тренд зависимости). Оптическую плотность D_{525} измеряли при длине волны максимума экситонного поглощения НК CdTe/CdS.

обусловлены так называемым полиэлектролитным набуханием, т. е. увеличением объема и линейного размера макромолекулярных клубков вследствие усиления электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев макромолекулы [13]. Во время разбавления раствора полиэлектролита водой противоионы, которые образуют вокруг макромолекулярного клубка диффузный слой, распределяются на больший объем. При этом часть противоионов диффундирует из клубка в раствор, уменьшая степень экранирования фиксированных зарядов полииона, что вызывает усиление их взаимного отталкивания, дальнейшее разворачивание клубка и увеличение его эффективного заряда. Понятно, что степень развернутости и эффективный заряд макромолекулы имеют непосредственное влияние на эффективность ее адсорбции на поверхности подложки. Установить концентрацию раствора, при которой молекулы полиэлектролита находятся в наиболее развернутом состоянии, можно из концентрационной зависимости его приведенной вязкости. Резкий рост приведенной вязкости раствора ПДДА наблюдается при концентрации примерно 0,2 % (рис. 1, *a*), следовательно, в этих условиях макромолекулы находятся в наиболее развернутом состоянии, а плотность заряда полимерной цепи максимально высока. Эти результаты подтверждаются также измерением плотности НК Ag, закрепленных на слое ПДДА, адсорбированного из растворов различной концентрации (рис. 1, *б*). Максимальное среднее количество найденных НК Ag наблюдается при концентрации

раствора ПДДА 0,125 %, что соответствует максимально эффективной адсорбции макромолекул на поверхности подложки. Дальнейшее разведение раствора не влияет на конформацию макромолекул, а приводит лишь к уменьшению их концентрации. При использовании таких растворов сплошной монослой полимера в данном режиме нанесения не образуется, о чем свидетельствует уменьшение количества адсорбированных НК Ag.

Результаты АСМ (рис. 1, *в*) свидетельствуют о существенном изменении морфологии монослоя ПДДА, адсорбированного на поверхности слюды из растворов различной концентрации. Наиболее равномерный плоский слой со средним значением шероховатости поверхности 10—15 нм адсорбируется из 0,125 % раствора полимера. При концентрации полимера 0,5 % средняя шероховатость поверхности увеличивается до 40—50 нм, однако имеющиеся выступы и впадины достаточно однородны по размеру. При высоких концентрациях ПДДА (1—2 %) равномерность поверхности существенно ухудшается: полимер сорбируется в виде крупных макромолекулярных клубков высотой 100—300 нм.

Повысить эффективность и скорость адсорбции НК CdTe/CdS в процессе послойного осаждения композитов можно путем увеличения ионной силы коллоидного раствора вследствие добавления сильного электролита (хлорида натрия в нашем случае). Увеличение концентрации соли в растворе НК приводит к экспоненциальному увеличению оптической плотности пленок, т. е. к существенному по-

вышению эффективности внедрения НК в полимерную матрицу (рис. 2, а, кривая 1).

Причиной этого является уменьшение толщины двойного электрического слоя и величины электростатической составляющей расклинивающего давления, что повышает энергию системы и снижает ее устойчивость, вследствие чего осаждение НК становится более энергетически выгодным. Следует заметить, что разброс значений на рис. 2 получили из трехкратного измерения оптической плотности одного образца в разных его местах, т. е. фактически он описывает равномерность распределения НК в композите. Как видно из рис. 2, а (кривая 2), увеличение концентрации соли до 0,013 моль/л и более приводит к существенному уменьшению однородности пленок, что может быть обусловлено коагуляцией НК, вследствие чего от поверхности и вглубь раствора для осаждения создается градиент их концентрации. Кроме этого, указанные образцы характеризовались низкой прозрачностью — наличием полосы неспецифического рассеяния во всей видимой области спектра поглощения, что является нежелательным для практического применения таких композитов. Исследование поверхности образцов методом АСМ показало, что такие пленки характеризуются высокой шероховатостью поверхности: средний перепад высот составляет 500 нм и более (рис. 2, б). Вероятно, увеличение шероховатости поверхности в этом случае связано со сворачиванием молекул полимера предыдущего положительно заряженного слоя вследствие экранирования заряженных звеньев противоионами соли, результатом чего является образование полимерных клубков (глобул). К образованию глобул способны избыточные макромолекулы, которые слабо связаны с поверхностью композита, поэтому для предотвращения этого процесса мы увеличили время отмывания избытка полимера с 10 с до 5 мин. В результате были получены однородные прозрачные пленки с линейной зависимостью оптической плотности от количества добавленной соли (рис. 2, а, кривая 2), однако оптическая плотность образцов была значительно меньше. Шероховатость поверхности таких композитов также была значительно ниже — 30—40 нм (рис. 2, в). Мы предполагаем, что в зависимости от эффективности удаления избыточных макромолекул предварительного полимерного слоя осаждение пленки может происходить в двух режимах — линейной и экспоненциальной сборки по аналогии с зависимостью толщины полимерных пленок слабых полиэлектролитов от количества двойных слоев. В первом случае полное удаление слабо связанных макромолекул приводит к формированию плоского хорошо закрепленного полимерного слоя, поэтому

электростатическое взаимодействие с противоионами во время погружения подложки в раствор НК не вызывает его деформации. Если же на поверхности присутствуют плохо закрепленные молекулы поликатиона, экранирование положительного заряда ионами соли ведет к свертыванию макромолекул. Образованные глобулы «захватывают» дополнительное количество НК, поэтому их концентрация в полимерной матрице увеличивается и существенно зависит от ионной силы раствора. Следовательно, условием получения прозрачных гладких пленок является низкая концентрация низкомолекулярных ионов в растворе для нанесения. В противном случае необходимо увеличивать время отмывания от избыточного полимера.

Существенное влияние на эффективность адсорбции НК имеет также рН их коллоидного раствора. Увеличение рН раствора НК от 5 до 7 приводит к увеличению оптической плотности пленок, а значит, и эффективности адсорбции НК за счет увеличения степени диссоциации карбоксильных групп молекул стабилизатора и повышения эффективности электростатического взаимодействия между НК и предыдущим слоем поликатиона. Изменение рН в диапазоне 8—11 приводит к снижению эффективности адсорбции НК, что, вероятно, связано с конкурентной адсорбцией низкомолекулярных ионов, в частности гидроксид-анионов, т. е. экранированием позитивных зарядов макромолекул предыдущего полимерного слоя. При высокой концентрации гидроксид-анионов ($\text{pH} > 11$) оптическая плотность композитов снова возрастает, что обусловлено повышением ионной силы раствора, как обсуждалось выше. Однако равномерность распределения НК в матрице полимера, а также прозрачность пленок в этих условиях заметно снижается, что также обусловлено процессами коагуляции и образования полимерных глобул. Итак, в зависимости от рН раствора НК в диапазоне 5—11 вероятны 3 режима послойной адсорбции. В кислой среде карбоксильные группы молекул стабилизатора находятся в недиссоциированном состоянии, тогда как плотность заряда макромолекул ПДДА в предыдущем слое высока. В щелочной среде степень диссоциации карбоксильных групп ТКК высока, тогда как заряженные звенья полимера экранированы анионами OH^- , скорость диффузии которых к поверхности подложки значительно превышает скорость диффузии НК. Оптимальным режимом является осаждение НК из раствора, рН которого находится в диапазоне 7,5—8. В этих условиях карбоксильные группы молекул ТКК, а также аммонийные группы ПДДА находятся в ионизированном состоянии, обеспечивая эффективное электростатическое взаимодействие компонентов.

Таким образом, показано, что максимальная эффективность адсорбции монослоя ПДДА, а также минимальная шероховатость его поверхности наблюдается при концентрации раствора 0,1—0,2 %, что связано с конформационными изменениями макромолекул при повышении их концентрации. Увеличение ионной силы раствора НК CdTe/CdS приводит к повышению эффективности их адсорбции в процессе послойного осаждения, а также к увеличению шероховатости поверхности композитов, что связано с образованием полимерных глобул в предыдущем слое ПДДА. Избежать этого можно с помощью увеличения времени отмывания избыточного полимера. Показано, что наиболее эффективное электростатическое взаимодействие компонентов композитных пленок ПДДА-CdTe/CdS имеет место при pH раствора НК 7,5—8.

Литература

1. *Alivisatos A. P.* // Science. — 1996. — **271**, N 5251. — P. 933—937.
2. *Kim S., Imb S. H., Kim S. W.* // Nanoscale. — 2013. — **5**. — P. 5205.
3. *Yang X., Mutlugun E., Dang C. et al.* // ACS Nano. — 2014. — **8**, N 8. — P. 8224—8231.
4. *Henini M., Bugajski M.* // Microelectron. J. — 2005. — **36**, N 11. — P. 950—956.
5. *Kamat P. V.* // J. Phys. Chem. C. — 2008. — **112**, N 48. — P. 18737—18753.
6. *Purcell-Milton F., Gun'ko Y. K.* // Mater. Chem. — 2012. — **22**. — P. 16687.
7. *Decher G.* // Science. — 1997. — **277**, N 5330. — P. 1232—1237.
8. *Kotov N. A., Dekany I., Fendler J. H.* // J. Phys. Chem. — 1995. — **99**, N 35. — P. 13065—13069.
9. *Wang H., Xu L., Zhang R. et al.* // Nanoscale Res. Lett. — 2015. — **10**, N 128. — P. 128.
10. *Li Z., Wan S., Xu W. et al.* // Appl. Polym. Sci. — 2015. — **132**. — P. 41893.
11. *Sukhishvili S. A., Kharlampieva E., Izumrudov V.* // Macromolecules. — 2006. — **39**, N 26. — P. 8873—8881.
12. *Rogach A. L., Katsikas L., Kornowski A. et al.* // Ber. Bunsenges phys. Chem. — 1996. — **100**, N 11. — P. 1772—1778.
13. *Skouri R., Schosseler F., Munch J. P. et al.* // Macromolecules. — 1995. — **28**, N 1. — P. 197—210.

Поступила в редакцию 18 марта 2016 г.

В окончательном варианте 30 марта 2016 г.

Вплив умов формування нанокompозитних плівок полі(діалілдиметиламоній хлорид) — нанокристали CdTe/CdS на їх будову та оптичну густину

Н. М. Доскалюк, П. М. Фочук, Ю. Б. Халавка

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

Знайдено оптимальні умови (pH та іонна сила розчину, концентрація полімеру) формування нанокompозитних плівок полі(діалілдиметиламоній хлорид) (ПДДА) — нанокристали CdTe/CdS методом пошарового нанесення компонентів на скло. Показано, що багатопшарові композити з найбільшою оптичною густиною формуються за pH 7,5—8,0. Запропоновано методику оцінки кількості адсорбованого ПДДА, засновану на осадженні плазмонних наночастинок срібла як маркерів.

Ключові слова: нанокристали, CdTe/CdS, полі(діалілдиметиламоній хлорид), пошарова адсорбція, нанокompозитні плівки.

Influence of Conditions for Poly(diallyldimethylammonium chloride) — CdTe/CdS Nanocrystal Nanocomposite Film Formation on Their Structure and Optical Density

N. M. Doskaliuk, P. M. Fochuk, Y. B. Khalavka

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University
Vul. Kotsyubynskoho, 2, Chernivtsi 58012, Ukraine. E-mail: y.khalavka@chnu.edu.ua

Optimal conditions (pH and ionic strength of solution, polymer concentration) for poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) – CdTe/CdS nanocrystals nanocomposite films formation by layer-by-layer deposition of components on glass were found. It was shown that multi-layer composites with the highest optical density were formed at pH 7.5-8.0. The method for evaluation of adsorbed PDDA quantity based on deposition of silver plasmonic nanoparticles as markers was proposed.

Key words: nanocrystals, CdTe/CdS, poly(diallyldimethylammonium chloride), layer-by-layer adsorption, nanocomposite films.