

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ АРАБИНОГАЛАКТАН–ТЕЛЛУРИД ЦИНКА

© 2022 г. М. В. Зверева^{а,*}, А. В. Жмурова^а

^а Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия
*e-mail: mlesnichaya@mail.ru

Поступило в редакцию 13 мая 2022 г.
После доработки 13 мая 2022 г.
Принято к печати 10 июня 2022 г.

Экологичным способом на основе стабилизирующего природного полисахарида и элементного теллура получены образцы нанокomпозитов арабиногалактан–теллурид цинка с 2.5 и 7.4% ZnTe. По данным спектрального, микроскопического и рентгеноструктурного исследования, полученные нанокomпозиты формируются в виде распределенных в полисахаридной матрице поликристаллических наночастиц ZnTe с размерами 3–7 нм, средним диаметром 4.8 нм и толщиной стабилизирующего поверхностного слоя 18.7–37.7 нм. С возрастанием количества теллурида цинка в составе нанокomпозита увеличивается гидродинамический радиус формирующихся наночастиц и уменьшается оптическая ширина запрещенной зоны.

Ключевые слова: арабиногалактан, нанокomпозиты, наночастицы, теллурид цинка, поликристаллы, квантовые точки

DOI: 10.31857/S0044460X22100134, **EDN:** JYNJSY

Теллурид цинка (ZnTe) – один из представителей прямозонных неорганических полупроводников. Кубические кристаллы ZnTe – эффективный материал для генерации THz-излучения путем оптического выпрямления, генерации разностной частоты [1], оптической ректификации [2]. Пленки ZnTe применяются для детектирования THz- и гамма-излучения, используются в устройствах электроники (LED, лазерные диоды), оптоэлектроники (солнечные батареи, фотодетекторы) [3]. При уменьшении размерных характеристик материала до наномасштаба изменяются проявляемые им свойства. Например, для нанопроводов ZnTe коэффициент теплопроводности меньше, чем для кристаллов, что существенно для термоэлектрических приложений, поскольку увеличивается термоэлектрическая добротность [4].

Разработка методов синтеза полупроводниковых наноструктур (наночастиц, квантовых точек) на основе ZnTe вызвана востребованностью их применения в устройствах оптоэлектроники, фотовольтаики [5], в электрокатализе [6] и в медицине [7]. Наночастицы ZnTe проявляют выраженную антибактериальную активность в отношении *Escherichia coli*, *Vibrio cholerae*, устойчивых к лекарствам [7]. Они могут быть использованы в качестве низкотоксичных флуоресцентных меток как альтернатива меткам с ионами тяжелых металлов (CdX, PbX, X = S⁰, Se⁰, Te⁰) [8].

Жесткая зависимость биологических, оптических, термоэлектрических и др. свойств наночастиц от их морфологических характеристик обуславливает необходимость направленного контроля параметров наночастиц с целью полу-

чения наноматериалов с заданными свойствами. При увеличении размера наночастиц ZnTe, стабилизированных N-ацетил-L-цистеином, с 2.88 до 3.06 нм наблюдалось размерозависимое bathochromное смещение длины волны максимума люминесценции с 509 до 550 нм [9]. Подобный эффект наблюдался при исследовании зависимости длины волны и интенсивности максимумов поглощения и люминесценции квантовых точек ZnTe от условий их получения, а именно от pH реакционной среды, времени выдержки, а также от типа стабилизирующего слоя (тиогликольные фрагменты или оболочка ZnSe по типу ядро–оболочка) на их поверхности [10]. Выявленные зависимости обусловлены размерами формирующихся наночастиц ZnTe, их количеством, а также формированием побочных продуктов реакции и изменением направления реакции в сторону формирования наночастиц ZnO вместо ZnTe в щелочных условиях.

Для биомедицинского применения необходимо создать водорастворимые наноконпозиты [11], способные обеспечить хорошую биосовместимость. Такие конпозиты получают посредством химических конденсационных «коллоидных» методов. К основным недостаткам известных способов синтеза наночастиц ZnTe относится токсичность используемых реагентов и растворителей, а также низкая экологичность технологии. В качестве прекурсоров используются такие высокотоксичные вещества, как боргидрид натрия, сульфанилуксусная кислота, метанол, 2-сульфанилэтанол и соли металлов, что вместе с большой продолжительностью (от 2 до 24 ч), высокими (100–150°C) температурами делает синтез энергетически затратным и неэкологичным.

При поиске новых путей синтеза наночастиц ZnTe для биомедицинского применения приходится соблюдать баланс между достижением определенных структурно-фотофизических характеристик (заданная монодисперсность наночастиц, высокий квантовый выход фотолюминесценции), требованиями медицинского характера (биосовместимость, водорастворимость, низкая токсичность, функционализация) и оптимальностью синтеза (соответствие требованиям зеленой химии, малая продолжительность синтеза, доступность реагентов, несложная аппаратура).

Многие из перечисленных задач при получении наночастиц ZnTe можно решить, используя в качестве стабилизирующего лиганда природный гетерополисахарид – арабиногалактан (АГ). Этот полисахарид, в силу своего строения и комплекса присущих ему уникальных свойств (биосовместимость, водорастворимость, собственная биологическая активность), успешно зарекомендовал себя как восстановитель и стабилизатор в синтезе полимерных наноконпозитов (неорганическая наночастица – Ag^0 , Au^0 , Pt^0 , Pd^0 , Fe_3O_4 , Se^0 , Te^0), обладающих комплексом биологических, магнитных, каталитических и оптических свойств [12, 13]. Для синтеза наночастиц теллурида висмута в качестве халькогенидного источника использовали порошок элементного теллура [14]. Генерирование реакционноспособных халькогенид-анионов из элементных халькогенов происходило в восстановительной системе $\text{MOH-N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$, а единственными побочными продуктами синтеза были абсолютно экологичные N_2 и H_2O .

Проведение синтеза в водной среде с использованием в качестве стабилизирующей матрицы арабиногалактана и элементного теллура в качестве источника теллура обеспечивает не только возможность направленного синтеза водорастворимых стабильных наночастиц ZnTe с регулируемыми размерами, но и высокую экологичность технологии. Получаемые наноматериалы потенциально будут сочетать в себе водорастворимость, стабильность, биосовместимость, обусловленные присутствием в их составе арабиногалактана, с выраженными оптическими, термоэлектрическими и антимикробными свойствами, обусловленными присутствием в составе конпозитов неорганической наночастицы – ZnTe.

Нами разработаны эффективный способ синтеза и методики комплексной характеристики состава, строения и свойств впервые полученных агрегативно-устойчивых водорастворимых наноконпозитов арабиногалактан–теллурид цинка со структурой наноядро–оболочка. Агрегативно-устойчивые водорастворимые наноконпозиты формировались в водной среде в результате ионообменного взаимодействия ионов цинка с теллурид-анионами, предварительно генерированными из элементного теллура в щелочной восстанови-

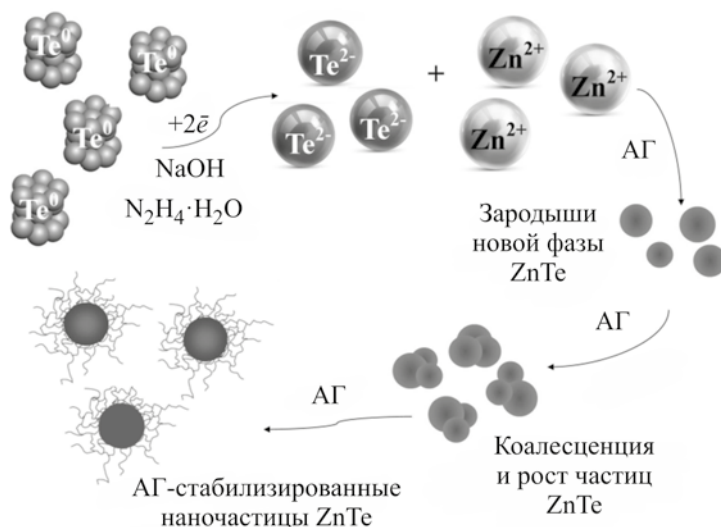


Рис. 1. Предполагаемая схема синтеза стабилизированных арабиногалактаном (АГ) наночастиц теллурида цинка из элементного теллура.

тельной системе $\text{NaOH-N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Теллурид-анионы из-за чрезвычайно высокой активности существуют в реакционной среде только в отсутствие кислорода при $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Изменение условий (снижение температуры, атмосфера воздуха, введение теллурид-анионов в раствор арабиногалактана без ионов Zn^{2+}) приводит к быстрому окислению ионов Te^{2-} до Te^0 с выводом теллура из реакционной среды в виде грубодисперсного осадка. При внесении аликвоты теллурид-анионов в водный раствор арабиногалактана и ионов Zn^{2+} происходит мгновенная реакция с образованием ZnTe . Схема формирования наночастиц ZnTe в полисахаридной матрице арабиногалактана представлена на рис. 1.

Увеличение концентрации образовавшихся молекул ZnTe до некоторого порогового значения, соответствующего пресыщению реакционной среды, приводит к их стохастическому объединению через ряд стадий обратимых кластеризаций в очень малые частицы – зародыши твердой фазы. Дальнейший рост частиц ZnTe происходит, предположительно, за счет последовательной коалесценции молекул ZnTe на поверхности растущих зародышевых центров с возможным объединением зародышей и наночастиц друг с другом. Макромолекулы арабиногалактана пассивируют сформированные наночастицы ZnTe , сорбируясь на

поверхности теллурида цинка и формируя стабилизирующий слой, или посредством электростатического взаимодействия полярных гидроксильных групп арабиногалактана с некомпенсированными зарядами Zn^{2+} в поверхностном слое наночастиц, или при сочетании обоих механизмов стабилизации.

Согласно данным высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР-ПЭМ), наноконпиты арабиногалактан–теллурид цинка формируются в виде распределенных в полисахаридной матрице наночастиц с размерами $3\text{--}7$ нм и средним диаметром 4.8 нм (рис. 2а, б). Частицы образуют скопления с размерами $21\text{--}47$ нм, окруженные оболочкой полисахарида (рис. 2в). Толщина оболочки, согласно данным ПЭМ, варьирует в интервале $18.7\text{--}37.7$ нм.

В режиме темного поля отчетливо визуализируются наночастицы, отклоняющиеся от сферической формы и значительно контрастирующие с окружающей их матрицей (рис. 2г, д). Гистограмма распределения наночастиц ZnTe по размерам в составе композита близка к нормальной с положительной асимметрией (рис. 2е), что может свидетельствовать о росте и созревании наночастиц ZnTe в матрице полисахарида за счет последовательного присоединения образовавшихся в

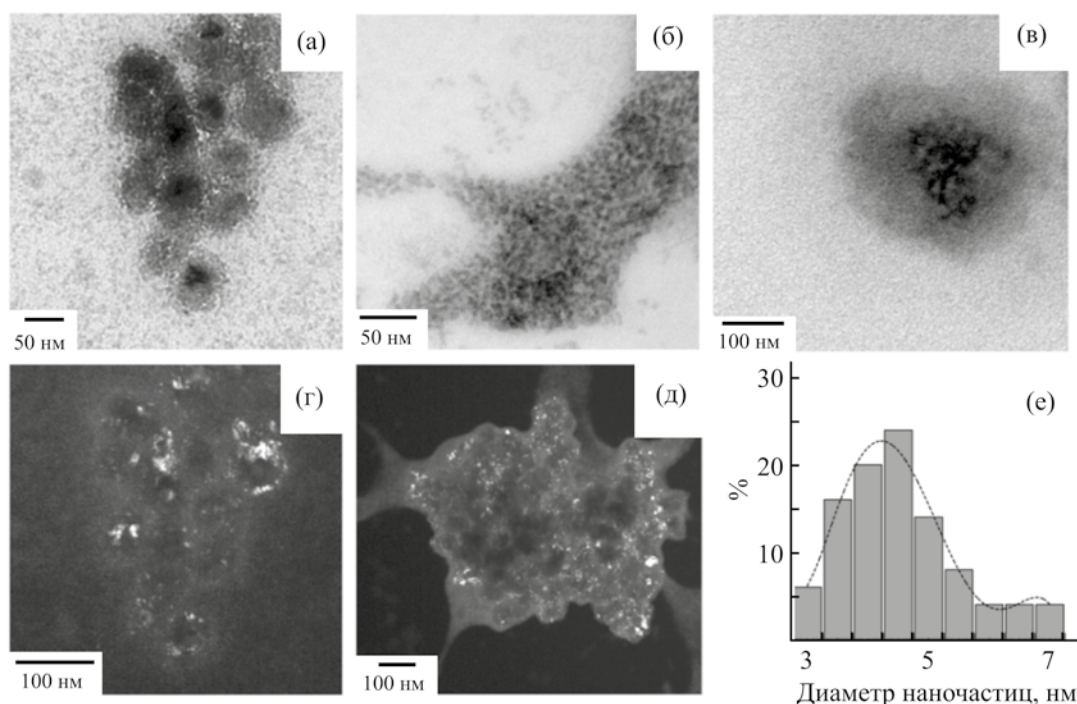


Рис. 2. Микрофотографии нанокompозита арабиногалактан–теллурид цинка (2.5 % ZnTe) в режиме светлого (а–в) и темного поля (г, д); диаграмма дисперсного распределения наночастиц ZnTe в полисахаридной матрице арабиногалактана (е).

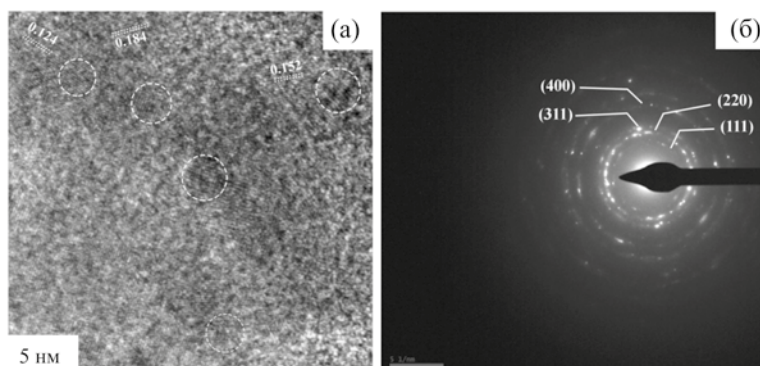


Рис. 3. ВР-ПЭМ-Изображение стабилизированных арабиногалактаном наночастиц теллурида цинка с полосами, возникающими при дифракции на плоскостях ZnTe, (а); электронографическая картина наночастиц ZnTe (б).

реакционной среде молекул ZnTe к поверхности растущего зародыша, а не в результате агрегации образовавшихся наночастиц друг с другом (о чем свидетельствовал бы равномерный характер дисперсного распределения).

Внутренняя микроструктура наночастиц исследована с помощью ВР-ПЭМ. Взаимно-ориентированные линии указывают на кристаллическую

природу наночастиц ZnTe (рис. 3а), межплоскостные расстояния между соседними линиями кристаллической решетки (0.183, 0.152 и 0.124 нм) соответствуют кристаллографическим плоскостям теллурида цинка (PDF #01-089-3054).

Дифракционная картина электронов в выбранной области наночастиц ZnTe, стабилизированных полисахаридом, демонстрирует четкие и дис-

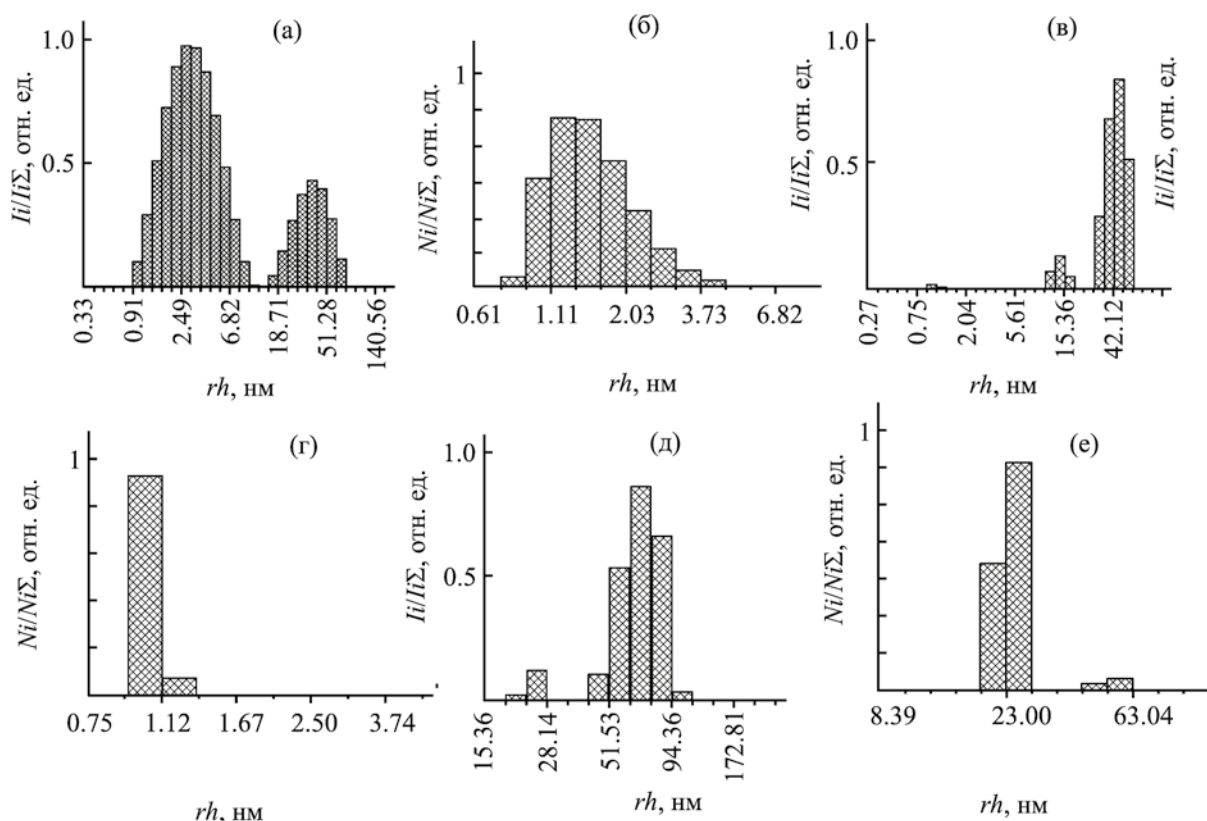


Рис. 4. Распределение гидродинамических радиусов (rh) частиц по интенсивности рассеивания (а, в, д) и по числу (б, г, е) в образцах исходного арабиногалактана (а, б), и стабилизированных арабиногалактаном наночастиц теллурида цинка 2.5% ZnTe (в, г), 7.4% ZnTe (д, е).

клетчатые точки переизлучения, указывающие на высокую кристалличность наночастиц (рис. 3б). Электронограмма стабилизированных наночастиц теллурида цинка представлена симметричными кольцами со случайно распределенными высокоинтенсивными контрастными областями, не имеющими предпочтительной ориентации, что свидетельствует о его поликристаллической природе. Каждая из идентифицируемых точек на кольцах возникает в результате отражения Брэгга от нескольких кристаллов под разными углами рассеяния, что дает непрерывный узор из пятен со случайной ориентацией.

Исследование водных растворов наночастиц теллурида цинка, стабилизированных арабиногалактаном, методом динамического светорассеяния (ДРС) позволило установить, что распределение частиц по интенсивности рассеяния характеризу-

ется мультимодальностью (коллоиды состоят из двух-трех фракций, рис. 4б, в). В водном растворе образца нанокомпозита (2.5% ZnTe) обнаружены фракции частиц с гидродинамическими радиусами (rh) 0.91, 14 и 47 нм (рис. 4б). Предположительно, первая фракция (мелких) частиц с rh 0.91–1.2 нм соответствует индивидуальным макромолекулам арабиногалактана, присутствующим в растворе (rh частиц 2.7 нм, рис. 4а). Вторая и третья фракции частиц (rh 14 и 47 нм), вероятно, принадлежат сформировавшимся в матрице арабиногалактана агломератам наночастиц ZnTe, обнаруженным на микрофотографиях ПЭМ.

Распределение по количеству рассеивающих частиц характеризуется мономодальным типом с одной фракцией мелких (rh 0.91–1.12 нм) частиц, преобладающих в растворе. Отсутствие двух других фракций частиц, соответствующих стабилизи-

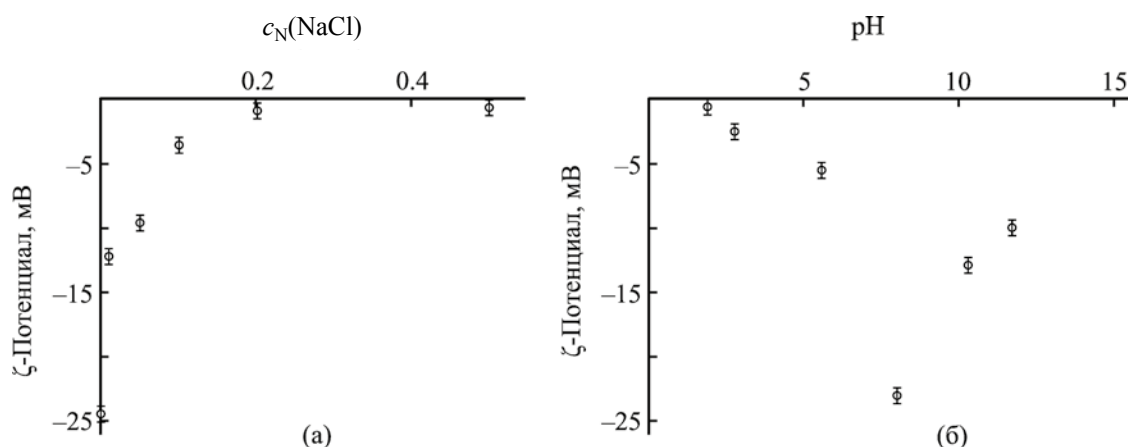


Рис. 5. Зависимость ζ-потенциала раствора нанокompозита арабиногалактан–теллурид цинка (7.4% ZnTe) от концентрации электролита (а) и от pH среды (б).

рованным полисахаридом агломератам и скоплениям наночастиц ZnTe, вероятно, обусловлено их ничтожно-малым количеством в объеме анализируемого образца. Полученная картина практически идентична распределению по дисперсности частиц чистого арабиногалактана, для которого характерно значительное преобладание фракции индивидуальных макромолекул, принимающих в водном растворе форму клубка, над фракцией, предположительно, соответствующей межмолекулярным ассоциатам клубкообразных макромолекул (рис. 4а).

С увеличением доли наночастиц ZnTe в составе нанокompозита полностью исчезает фракция мелких частиц в его водном растворе. В распределении по дисперсности частиц, присутствующих в водном растворе образца нанокompозита (7.4% ZnTe), зафиксированы фракции, *rh* 25 и 70 нм. Отсутствие фракции мелких частиц, присутствующей в растворах исходного арабиногалактана или нанокompозита с 2.5%-ной долей ZnTe, вероятно, обусловлено вовлечением свободных макромолекул полисахарида в механизм стабилизации наночастиц ZnTe. Средние величины *rh* фракций, характерные для стабилизированных наночастиц, увеличиваются с 14 до 25 нм (ZnTe 2.5%) и с 47 до 70 нм (ZnTe 7.4%). Распределение по числу рассеивающих частиц также характеризуется бимодальным типом (*rh* 25 и 57 нм), что свидетельствует о

достоверно значимом их количестве в объеме анализируемого раствора.

Для образца нанокompозита (7.4% ZnTe) нами проведено исследование влияния ионной силы раствора на его стабильность в водном растворе. Величины ζ-потенциала коллоидного раствора нанокompозита имели отрицательные значения, для растворов нанокompозита в водных растворах хлорида натрия с концентрацией NaCl 0.01–0.05, 0.1, 0.2 и 0.5 г-экв/л ζ-потенциал принимал значения $-24.4 \div -12.3$, -9.5 , -3.4 , -0.75 и -0.58 мВ соответственно (рис. 5). Подобное уменьшение абсолютной величины ζ-потенциала и соответственно устойчивости коллоидной системы арабиногалактан–ZnTe–H₂O в растворах с высокой концентрацией однозарядных ионов, вероятно, может быть обусловлено усилением экранирования поверхностных зарядов и уменьшением дебаевской длины, а также уменьшением толщины двойного электрического слоя на поверхности наночастиц, что в совокупности приводит к их коагуляции, укрупнению и к утрате седиментационной (кинетической) устойчивости, сопровождающейся выделением фазы теллурида цинка из водного раствора нанокompозита в осадок.

На величину ζ-потенциала и соответственно на устойчивость водного раствора нанокompозита существенно влияет pH (рис. 5б). Наибольший ζ-потенциал имеет нанокompозит (7.4% ZnTe)

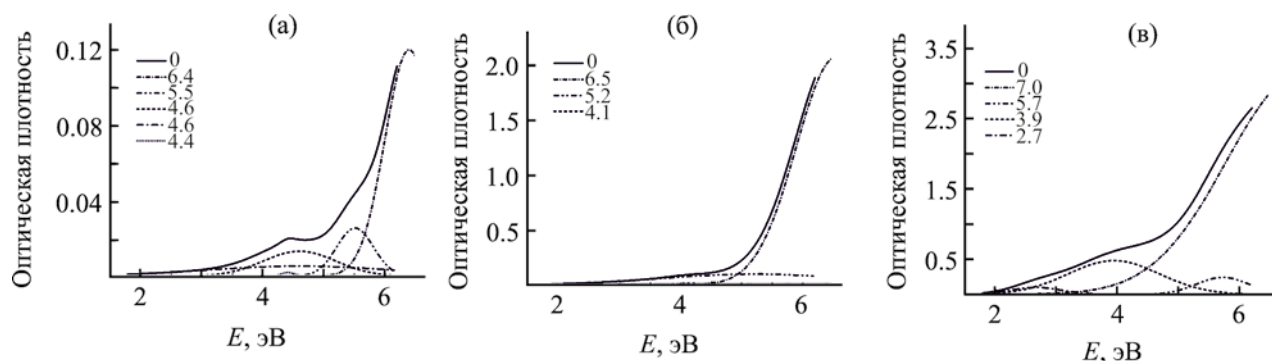


Рис. 6. Спектры поглощения 0.2%-ных водных растворов арабиногалактана (а) и образцов нанокompозита арабиногалактан–теллурид цинка 2.5% ZnTe (б) и 7.4% ZnTe (в).

при рН 8.0. Снижение рН до 5.6, 2.8, 1.9, а также повышение рН до 10.3 и 11.8 сопровождается уменьшением абсолютной величины ζ -потенциала. Введение ионов H^+ в коллоидную систему с отрицательно-заряженным поверхностным слоем приводит к частичной нейтрализации отрицательных зарядов и, следовательно, к уменьшению абсолютной величины ζ -потенциала и устойчивости системы. Подобная зависимость устойчивости коллоидного раствора наночастиц ZnTe, стабилизированных полисахаридом, от величины рН их водных растворов, по-видимому, обусловлена высокой сорбционной способностью ионов H^+ и OH^- вследствие малых размеров (H^+) или большой поляризуемости (OH^-).

В электронных спектрах 0.2%-ных водных растворов нанокompозитов, снятых в диапазоне 200–600 нм, имеется небольшой край поглощения в области 217–237 нм (5.2–5.7 эВ), а также поглощение в области 301–315 нм (3.9–4.1 эВ) (рис. 6). Эти низкоразрешенные полосы гипсохромно смещаются относительно полосы, λ 548 нм (2.26 эВ), в спектре образца теллурида цинка [15]. Это смещение, вероятно, обусловлено эффектом квантового ограничения при переходе от крупного образца ZnTe в наноразмерное состояние, в котором радиусы наночастиц ZnTe сопоставимы с радиусом Бора, вследствие чего материал приобретает новые квантово-размерные свойства. Полосы в области 4.4–5.5 эВ (225–282 нм), обусловленные в спектре арабиногалактана разрешенным переходом $n \rightarrow \sigma^*$ и запрещенным переходом $n \rightarrow \pi^*$ его концевых альдегидных групп [16], а также погло-

щением микропримесей природных флавоноидов, отсутствуют в спектрах поглощения нанокompозитов, вероятно, вследствие удаления примесей при получении, выделении и очистке нанокompозитов [17]. Увеличение доли ZnTe в нанокompозите с 2.5 до 7.4% и соответственно увеличение размера наночастиц сопровождается bathochromic сдвигом полосы поглощения, λ 301–315 нм (3.93–4.12 эВ), а также увеличением ее интенсивности и разрешенности, что указывает на ее зависимость от размера наночастиц (рис. 6).

Оптическую ширину запрещенной зоны стабилизированных наночастиц ZnTe (E_g) определяли с использованием длины волны, соответствующей 10% поглощения в измеренном спектре оптического поглощения исследуемых нанокompозитов [18], а также экстраполяцией (до пересечения с осью абсцисс) линейных участков спектров поглощения, представленных в координатах [19] (рис. 7а) в соответствии с формулой (1).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^\gamma. \quad (1)$$

Здесь α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, A – не зависящая от энергии постоянная, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, γ – число, характеризующее переходный процесс ($\gamma = 1/2$ для прямых разрешенных переходов) [19].

Анализ данных, представленных на рис. 7а, обнаруживает уменьшение оптической ширины запрещенной зоны, определенной по методу, предложенному в работе [19], с 4.9 до 2.4 эВ при уве-

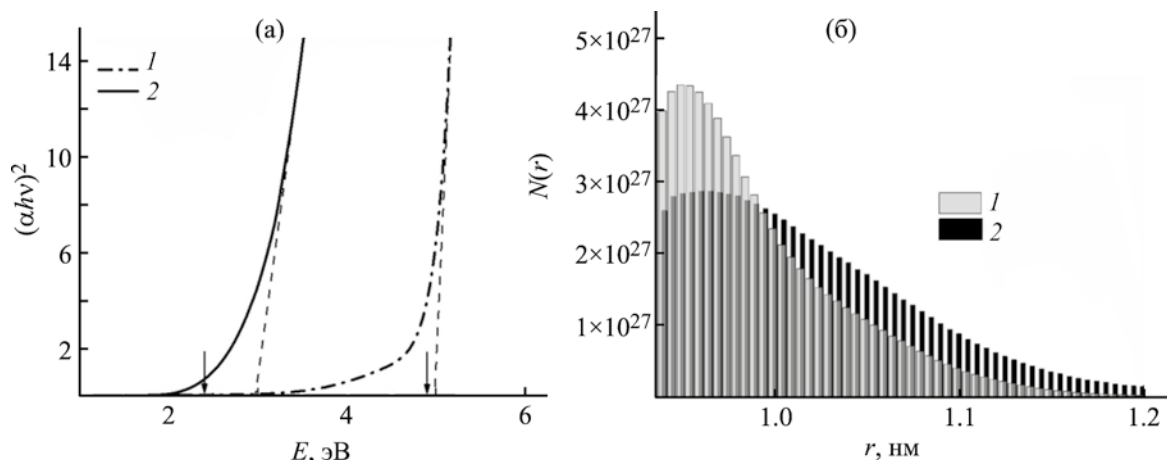


Рис. 7. Спектральная зависимость коэффициента поглощения (в координатах [19]) нанокмозитов арабиногалактан–теллурид цинка (а) и размерное распределение наночастиц в нанокмозитах 2.5% ZnTe (1) и 7.4% ZnTe (2), построенное по методу [22] (б). Стрелками обозначена оптическая ширина запрещенной зоны, определенная по длине волны, соответствующей 10% поглощения.

личении доли ZnTe в нанокмозите с 2.5 до 7.4%. Предположительно, это обусловлено возрастанием среднего размера наночастиц при увеличении количества неорганической фазы в арабиногалактане. Полученные величины больше оптической ширины запрещенной зоны bulk-ZnTe (E_g^{bulk} 2.28 эВ).

Подобное увеличение E_g при переходе крупных (bulk) частиц в наночастицы (гипсохромный сдвиг E_g), обусловлено проявлением квантово-размерного эффекта – эффекта квантового удержания. Данный эффект наблюдается, если выполняется условие $r < r_B$, где r – радиус наночастицы, r_B – радиус Бора экситона [20]. Поскольку для ZnTe r_B 6.7 нм [21], данное условие с учетом r , определенных методами РСА, ПЭМ, выполняется, и, принимая во внимание приближенную к сферической форму наночастиц, можно оценить средний размер сформированных наночастиц ZnTe в соответствии с моделью эффективных масс (2) [21].

$$E_g = E_g^{\text{bulk}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \quad (2)$$

Здесь E_g – оптическая ширина запрещенной зоны наноразмерного ZnTe, E_g^{bulk} 2.28 эВ – ширина запрещенной зоны bulk-ZnTe, ϵ 9.7 – диэлектрическая проницаемость bulk-ZnTe, $m_h = m_h^* m_0 = 0.6 m_0$ –

эффективная масса дырки в ZnTe, $m_e = m_e^* m_0 = 0.13 m_0$ – эффективная масса электрона в ZnTe, m_0 – масса электрона, \hbar – приведенная постоянная Планка, r – радиус наночастицы, ϵ_0 – электрическая постоянная, e – заряд.

Величина среднего диаметра ($2r$) наночастиц ZnTe, определяемая по методу [19], в образце нанокмозита с 2.5% ZnTe – 2.2 нм, в образце с 7.4% ZnTe – 8.8 нм. Для определения наиболее вероятных диаметров наночастиц в нанокмозитах были построены соответствующие размерные распределения по методу, предложенному в работе [22]. Данный метод позволяет определить размерное распределение (3) установленной связи между размером наночастиц и сдвигом ширины запрещенной зоны (2) [21].

$$N(r) = -\frac{1}{V} \left[\frac{dD}{dr} \right] = -\frac{1}{4\pi r^3} \left[\frac{dD}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dr} \right]_{\lambda = \frac{hc}{E_g(r)}}. \quad (3)$$

Здесь $N(r)$ – распределение наночастиц по размерам, D – оптическая плотность, полученная при измерении спектра оптического поглощения, r – радиус наночастицы, V – объем сферической наночастицы, λ – длина волны, E_g – оптическая ширина

запрещенной зоны наноразмерного полупроводника, h – постоянная Планка, c – скорость света.

Расчитанное в зависимости от диаметра частицы размерное мономодальное логнормальное распределение показано на рис. 7б.

Наиболее вероятный диаметр наночастиц в нанокompозите незначительно увеличивается с 1.90 до 1.92 нм с возрастанием доли неорганической нанofазы с 2.5 до 7.4%, а форма гистограммы претерпевает заметное уширение одновременно со снижением относительного числа частиц в максимуме распределения. Наши расчеты размерного распределения по методике [22] дали верную оценку не только качественно, но и количественно: полученные значения наиболее вероятных радиусов наночастиц нанокompозитов представляют собой величины одного порядка с размерными характеристиками, определенными по методу ПЭМ и по уравнению (2) [21]. Для образца нанокompозита с количеством неорганической нанofазы 2.5% определенные нами значения среднего диаметра наночастиц (по данным ПЭМ), среднего диаметра (по уравнению (2) [21]) и наиболее вероятного диаметра наночастиц [22] составили 4.8, 2.2, 1.9 нм соответственно.

Таким образом, с использованием водорастворимого полисахарида арабиногалактана и теллурид-анионов, экологично генерированных из порошкового элементного теллура, нами впервые синтезированы и детально охарактеризованы нанокompозиты арабиногалактан-теллурид цинка (2.5–7.4% ZnTe). Полученные нанокompозиты формируются в виде наночастиц квазисферической формы с выраженной тенденцией к образованию конгломератов, окруженных оболочкой из макромолекул полисахаридов. Наибольшей стабильностью (ζ -потенциал -24.4 мВ) обладают водные растворы нанокompозитов с pH 7–8. Увеличение соотношения Zn^{2+}/Te^{2-} – арабиногалактан при получении нанокompозитов сопровождается увеличением средних размеров формирующихся частиц ZnTe, стабилизированных арабиногалактаном, их гидродинамических радиусов, а также уменьшением оптической ширины запрещенной зоны с 4.9 до 2.4 эВ. Полученные результаты свидетельствуют о возможности направленного контроля размера формирующихся наночастиц ZnTe посредством

варьирования соотношения прекурсоров, а также получения образцов нанокompозитов с заданными физическими, в том числе оптическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали арабиногалактан лиственницы Сибирской (*Larix Sibirica*), M 42.3 кДа (определена методом эксклюзионной жидкостной хроматографии [23]); элементный состав, %: С 41.9; Н 7.4; О 50.7. Коммерческие реактивы – $Zn(NO_3)_2$, NaOH, этанол (Реахим), порошковый теллур (Sigma Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Микрофотографии образцов получали по стандартной методике на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G2 20F S-TWIN FEI. Для микроскопического исследования навеску анализируемого образца массой 2–3 мг растворяли в H_2O . Разбавление производили до оптической плотности конечного раствора 0.1. Затем каплю полученного раствора нанокompозита помещали на сетку-подложку (Formvar/Carbon 200 Mesh, Corper, 50 p) с последующим высушиванием на воздухе. Размерное распределение наночастиц определяли статистической обработкой микрофотографий с использованием пакета программ Digital Micrograph Software и Excel. Полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа электронограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения Process Diffraction v.8.7.1, CrysTBox v.1.1 и кристаллографической базы данных JCPDS-ICDD PDF-2.

Элементный состав определяли методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа на электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM 3000 с X-ray детектором SDD XFlash 430-4 и на CHNS-анализаторе Flash 2000 Thermo Scientific. Гидродинамический радиус (rh) полисахарид-стабилизированных наночастиц ZnTe определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на корреляционном спектрометре Photocor Compact-Z (источник света – термостабилизированный полупроводниковый лазер мощностью 20 мВт, λ 638 нм). Анализ корреляционной функции проводили с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals. Величины rh , рассчитывали из значений коэффи-

циентов диффузии (D) по уравнению Эйнштейна–Стокса (4).

$$rh = kT/6\pi\eta_0 D. \quad (4)$$

Здесь η_0 – вязкость растворителя, k – константа Больцмана, T – температура). Распределение по дисперсности оценивали как по стандартной методике с использованием распределения по интенсивности рассеяния частиц, так и по числу рассеивающих частиц. Растворы для анализа готовили, растворяя в течение не менее 7 ч 5 мг образца в 10 мл дистиллированной воды, предварительно профильтрованной через шприцевой фильтр. Полученный раствор очищали фильтрованием через шприцевой фильтр (0.22 мкм). Время каждого измерения составляло не менее 200 с. Измерения производили в 3-кратной повторности.

Электрофоретическую подвижность наночастиц измеряли на спектрометре Photocor Compact-Z с использованием протокола PALS (Phase analysis light scattering), позволяющего измерить сдвиг фазы падающего лазерного луча при рассеянии света, вызванном движением частиц. На основании полученных величин скорости движения частиц в поле, (рассчитанных из фазовой функции), определяли электрофоретическую подвижность частиц:

$$\mu E = v/E, \quad (5)$$

где v – скорость движения заряженных частиц в электрическом поле с напряженностью E . Электрофоретическая подвижность $\mu E = v/E$ была преобразована в ζ -потенциал (потенциал двойного электрического слоя на поверхности) по уравнению Смолуховского (6).

$$\mu E = \varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta_s, \quad (6)$$

где ε и ε_0 – диэлектрические проницаемости растворителя и вакуума соответственно. Каждое измерение проводили 3 раза, результаты усредняли.

Спектры поглощения 0.2%-ных водных растворов нанокompозитов арабиногалактан–теллурид цинка регистрировали относительно дистиллированной воды в кварцевой кювете 1 см в интервале длин волн 190–1000 нм на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 35.

Теллурид-анионы. Смешивали 0.7 мл гидразингидрата и 0.05 г NaOH и доводили температуру смеси до 70°C при постоянном перемешивании. После продувки смеси аргоном вносили в нее 0.08 г порошкового теллура и перемешивали 30 мин в атмосфере аргона при 70°C до полного растворения теллура. Полученный фиолетово-красный раствор теллурид-анионов использовали при получении наночастиц теллурида цинка.

Нанокompозиты арабиногалактан–теллурид цинка (2.5 и 7.4% ZnTe). 0.264 (0.792) ммоль нитрата цинка растворяли в 5 мл этиленгликоля и добавляли к 15 мл 1.8%-ного водного раствора арабиногалактана. Полученную смесь выдерживали 15 мин при 35°C до полной гомогенизации и равномерного распределения ионов Zn^{2+} в реакционной среде. Затем 20 или 140 мкл раствора теллурид-анионов, генерированных по вышеописанной методике, добавляли к смеси Zn^{2+} –арабиногалактан, выдерживали 20 мин при 35°C. Нанокompозиты осаждали, добавляя к смеси 4-кратный избыток этанола, отфильтровывали, многократно промывали этанолом (до нейтрального pH) и сушили на воздухе. Выход 88–94%, темно-серые аморфные порошки, легко растворимые в воде. Образец нанокompозита с 2.5% ZnTe. Найдено, %: C 42.2; H 7.2; O 48.1; Zn 0.7; Te 1.8. Образец нанокompозита с 7.4% ZnTe. Найдено, %: C 39.7; H 5.6; O 47.3; Zn 2.4; Te 5.0.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зверева Марина Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8385-3935>

Жмурова Анна Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1804-1735>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены в рамках государственного контракта (проекты № 1021051703316-6-1.4.3, 121021000252-8) программы фундаментальных исследований Иркутского института химии СО РАН с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и Байкальского центра нанотехнологий Иркутского национального исследовательского технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дадоевкова Ю.С. Золотовский И.О., Паняев И.С., Санников Д.Г. // Оптика и спектр. 2018. Т. 124. Вып. 5. С. 678; *Dadoenkova Yu. S., Zolotovskii I.O., Panyayev I.S., Sannikov D.G.* // Optics Spectrosc. 2018. Vol. 124. N 5. P. 712. doi 10.1134/S0030400X18050053
2. *Guiramand L., Ropagnol X., Blanchard F.* // Opt. Lett. 2021. Vol. 46. N 24. P. 6047. doi 10.1364/OL.441231
3. *Singh H., Singh T., Sharma J.* // J. Micro Smart Syst. 2018. Vol. 7. N 2. P. 123. doi 10.1007/s41683-018-0026-2
4. *Davami K., Weathers A., Kheirabi N., Mortazavi B., Pettes M.T., Shi L., Lee J.S., Meuyarpan M.* // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114. N 13. P. 134314. doi 10.1063/1.4824687
5. *El-Hachemi B., Miloud S., Sabah M., Souad T., Zineddine O., Boubekeur B., Toufik S.M., Ouahiba H.* // J. Inorg. Organomet. P. 2021. Vol. 31. N 9. P. 3637. doi 10.1007/s10904-021-01994-3
6. *Mollarasouli F., Majidi M.R., Asadpour-Zeynali K.* // Int. J. Hydrogen Energ. 2019. Vol. 44. N 39. P. 22085. doi 10.1016/j.ijhydene.2019.06.071
7. *Bu H.B., Kim D.* // Chem. Lett. 2018. Vol. 47. N 2. P. 152. doi 10.1246/cl.170917
8. *Lincheneau C., Amelia M., Oszejca M., Boccia A., D'Orazi F., Madrigale M., Zanoni R., Mazzaro R., Ortolani L., Morandi V., Silvi S., Szacilowski K., Credi A.* // J. Mater. Chem. (C). 2014. Vol. 2. N 16. P. 2877. doi 10.1039/c3tc32385d
9. *Panchezhiyan P., Kumar G.M., Xiao F., Madhankumar A., Siva C., Yuldashev S.U., Cho H.D., Kang T.W.* // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2018. Vol. 183. P. 73. doi 10.1016/j.solmat.2018.04.010
10. *Cheng T., Li D., Li J., Ren B., Wang G., Cheng J.W.* // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2015. Vol. 26. N 6. P. 4062. doi 10.1007/s10854-015-2945-z
11. *Xu S.H., Wang C.L., Xu Q.Y., Zhang H.S., Li R.Q., Shao H.B., Lei W., Cui Y.P.* // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. N 21. P. 5838. doi 10.1021/cm101844j
12. *Лесничая М.В., Мальшиева С.Ф., Белогорлова Н.А., Граскова И.А., Газизова А.В., Перфильева А.И., Ножекина О.А., Сухов Б.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 68. № 12. С. 2245; *Lesnichaya M.V., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Graskova I.A., Gazizova A.V., Perfilyeva A.I., Nozhkina O.A., Sukhov B.V.* // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. N 12. P.2245. doi 10.1007/s11172-019-2694-x.
13. *Sosedova L.M., Rukavishnikov V.S., Sukhov B.G., Borovskii G.B., Titov E.A., Novikov M.A., Vokina V.A., Yakimova N.L., Lesnichaya M.V., Kon'kova T.V., Borovskaya M.K., Graskova I.A., Perfil'eva A.L., Trofimov B.A.* // Nanotechnol. Russ. 2018. Vol. 13. N 5–6. P. 290. doi 10.1134/S1995078018030175
14. *Лесничая М.В., Жмурова А.В., Сапожников А.Н.* // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 7. С. 1120; *Lesnichaya M.V., Zhmurova A.V., Sapozhnikov A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. N 7. P. 1379. doi 10.1134/S1070363221070161
15. *Madelung O.* Binary compounds. In: Semiconductors. Data in Science and Technology. Berlin: Springer, 1992. doi 10.1007/978-3-662-00464-7_3
16. *Жмурова А.В., Зеленков Л.Е., Илларионов А.И., Шендрик Р.Ю., Сапожников А.Н., Клименков И.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.* // География и природные ресурсы. 2016. Вып. 56. С. 169.
17. *Лесничая М.В., Шендрик Р.Ю., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 12. С. 2321; *Lesnichaya M.V., Shendrik R.Y., Sapozhnikov A.N., Sukhov B.G., Trofimov B.A.* // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. N 12. P. 2321. doi 10.1007/s11172-017-2023-1
18. *Wallace A.M., Curia C., Delcamp J.H., Fortenberry R.C.* // J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer. 2021. Vol. 265. P. 107544. doi 10.1016/j.jqsrt.2021.107544
19. *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.* // Phys. Stat. Sol. 1966. Vol. 15. N 2. P. 627. doi 10.1002/pssb.19660150224
20. *Guzelturk B., Martinez P.L.H., Zhang Q., Xiong Q.H., Sun H.D., Sun X.W., Govorov A.O., Demir H.V.* // Laser Photonics Rev. 2014. Vol. 8. N 1. P. 73. doi 10.1002/lpor.201300024
21. *Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. N 9. P. 4403. doi 10.1063/1.447218
22. *Pesika N.S., Stebe K.J., Searson P.C.* // J. Phys. Chem. (B). 2003. Vol. 107. N 38. P. 10412. doi 10.1021/jp0303218
23. *Александрова Г.П., Боймирзаев А.С., Лесничая М.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 2. С. 317; *Aleksandrova G.P., Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Trofimov B.A., Boymirzaev A.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 2. P. 490. doi 10.1134/S107036321502022X

Synthesis, Structure and Spectral Properties of ZnTe-Containing Nanocomposites Based on Arabinogalactan

M. V. Zvereva^{a,*} and A. V. Zhmurova^a

^a A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

*e-mail: mlesnichaya@mail.ru

Received May 13, 2022; revised May 13, 2022; accepted June 10, 2022

This work presents an environmentally friendly method of creating ZnTe-containing nanocomposites with varying amounts of inorganic phase from 2.5 to 7.4% using the stabilizing potential of the natural polysaccharide arabinogalactan and elemental tellurium. A complex of modern spectral, microscopic and X-ray methods established that the obtained nanocomposites were formed as ZnTe nanoparticles of polycrystalline type distributed in the polysaccharide matrix with the size of 3–7 nm and the average diameter of 4.8 nm and the thickness of the stabilizing surface layer of 18.7–37.7 nm. It was found that an increase in the quantitative content of zinc telluride in the nanocomposite composition was accompanied by an increase in the hydrodynamic radius of the formed nanoparticles from 14 nm to 25 nm and from 47 nm to 70 nm for arabinogalactan–ZnTe nanocomposites with 2.5 and 7.4% ZnTe, respectively, as well as a decrease in the value of the optical band gap width from 4.9 to 2.4 eV, respectively, probably due to an increase in the size of the forming nanoparticles under conditions of increasing Zn²⁺/Te²⁻– arabinogalactan ratio.

Keywords: arabinogalactan, nanocomposites, nanoparticles, zinc telluride, polycrystals, quantum dots