

О.А. Савчук¹, Л.І. Тріщук¹, В.М. Томашик¹, З.Ф. Томашик¹, С.М. Калитчук¹,
І.Б. Стратійчук¹, С.Д. Борук²

Синтез та фотолюмінесцентні властивості нанокристалів кадмій телуриду, впроваджених в желатин методами швидкої одноступеневої та двоступеневої десольватації

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна, тел./факс: (044) 525-57-55, e-mail: savchuk-olja@rambler.ru

²Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, вул. Лесі Українки, 25, м. Чернівці, Україна, 58000

Розроблено нові методи впровадження квантових точок CdTe в матрицю желатину і показано особливості модифікування поверхні нанокристалів CdTe. Проаналізовано основні фотолюмінесцентні характеристики цих матеріалів та фізичні основи випромінювання світла наночастинок CdTe, модифікованих речовинами різної природи.

Ключові слова: напівпровідник, кадмій телурид, нанокристал, десольватація, квантова точка, спектри фотолюмінесценції.

Стаття постуила до редакції 20.09.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Останнім часом інтенсивно проводяться дослідження, пов'язані з розробкою нових та вдосконалення існуючих люмінесцентних систем, які б володіли рядом практично важливих властивостей (вузькі смуги фотолюмінесценції (ФЛ), значні Стоксові зсуви, високий квантовий вихід, фотостабільність, нетоксичність). В наукових розробках велику увагу приділяють наноструктурним матеріалам з огляду на їх потенційне практичне застосування. В лабораторних умовах напівпровідникові нанокристали (НК) отримують шляхом ультразвукового подрібнення [1], молекулярно-променевої епітаксії [2], імпульсної лазерної абляції [3], а також за допомогою таких методів хімічного синтезу, як металорганічний синтез [4], синтез у зворотніх міцелах [5], сольвотермальний синтез [6], золь-гель синтез [7], синтез з використанням тіол-стабілізаторів [8], синтез у неводному середовищі [9]. Найбільш перспективними на даний момент є методи, засновані на використанні явища самоорганізації. Це методи молекулярно-променевої епітаксії та колоїдної хімії, причому останнім методом можна синтезувати кристали, які мають розмір декілька нанометрів і характеризуються шириною забороненої зони та енергією максимуму піку люмінесценції, що визначаються розміром частинок. Такі НК називають

квантовими точками (КТ) і становлять інтерес, як з точки зору фундаментальної науки, так і практичного застосування. Проте розмір, форму і властивості поверхні нанорозмірних матеріалів необхідно адаптувати і оптимізувати для спеціалізованого застосування. Вибір певних вихідних компонентів та умов синтезу дозволяє отримувати НК різних розмірів та різного ступеня дисперсності [10]. Однак при формуванні таких систем головною проблемою залишається можливість отримання дисперсних систем із достатньою стійкістю у часі та незначною чутливістю до зовнішніх впливів.

Зважаючи на вищесказане, метою даної роботи є оптимізація методики отримання нанокристалів CdTe, стабілізованих тіогліколевою кислотою, та розробка нових методів подальшого їх впровадження в матрицю желатину, а також вивчення фотолюмінесцентних властивостей отриманих систем.

І. Експериментальна частина

Континуальні дисперсії CdTe були отримані відповідно до методики, описаної раніше в [11], із внесенням деяких суттєвих змін. Синтез нанокристалів CdTe проводили в реакторі, який складався із трьохгорлої колби об'ємом 500 мл, оснащеної перегородками і клапанами, термометра та електромагнітної мішалки (рис. 1). Для синтезу

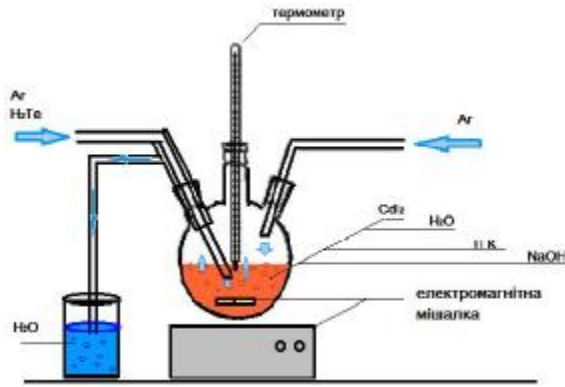


Рис. 1. Установка для синтезу НК CdTe.

використовували водний розчин кадмій іодиду CdI_2 та електрохімічно отриманий телуродень H_2Te (як електроліт для електролітичної комірки обрано розчин H_2SO_4), а необхідний рівень pH реакційної суміші підтримували за допомогою розчину $NaOH$. В ході синтезу НК CdTe стабілізатором застосовували тіогліколеву кислоту $S(CH_2CO_2H)_2$ (99 %). Всі хімічні реактиви марки «х.ч.» використовували без додаткового очищення, а для приготування розчинів брали деіонізовану воду з питомим опором 2,5 МОм. Синтезовані розчини витримували 7 днів при температурі 18-20°C для дозрівання частинок, після чого проводили подальші дослідження.

Впровадження НК CdTe в желатин проводили двома методами: методом швидкої одно- і двоступеневої десольватації ацетоном. В першому випадку желатин розчиняли безпосередньо в колоїдному розчині НК CdTe і охолоджували до кімнатної температури, після чого десольвували систему за допомогою ацетону та надавали полімеру необхідну форму. У другому випадку готували розчин желатину в деіонізованій воді та аналогічно десольвували його за допомогою ацетону. Рідку фазу видаляли, а отриманий желатиновий диск розчиняли в колоїдному розчині НК CdTe. Далі в систему знову вводили ацетон для повторної десольватації і формалін для запобігання процесу полімеризації желатину. Систему витримували протягом 24 годин, після чого центрифугували для видалення десольвтаційного агента і надлишкової кількості вільного желатину та НК CdTe. Даний метод має ряд переваг: спрощення процесу синтезу, низька вартість, висока ефективність.

Спектри ФЛ вимірювали при кімнатній температурі, при цьому збудження ФЛ здійснювали He-Cd лазером з довжиною хвилі 325,0 нм і потужністю 10 мВт. Реєстрацію сигналу ФЛ проводили за допомогою установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного неохолоджуванним фотопомножувачем ФЭУ-100 з комп'ютерним керуванням розгорткою спектру.

II. Обговорення результатів

Проведені дослідження показали, що в процесі

синтезу напівпровідникових КТ, а також для їх подальшого ефективного використання, велике значення має природа поверхні частинок. Впливаючи на її властивості можна контролювати швидкість росту НК, а відтак і задавати розміри КТ. Стабілізуюче покриття, у нашому випадку – тіогліколева кислота (ТГК), запобігає агрегації частинок дисперсної фази і тому є визначальним фактором формування НК CdTe на початковій стадії синтезу, а також зумовлює їх стійкість у водному дисперсійному середовищі. Згідно з теоретичними розрахунками, приведеними для молекул ТГК [12], максимальну електронну густину – 2330,132202 а.о. має атом сірки, а це свідчить про те, що цей атом є реакційним центром молекули. Квантово-хімічне моделювання даної системи дозволило визначити механізм контактного закріплення молекули ТГК відносно НК CdTe та їх взаємне просторове розміщення. За рахунок покриття поверхні КТ стабілізатором відбувається пасивація вільних зв'язків. Тобто, в ході синтезу КТ на поверхні НК відбувається руйнування кристалічних ґраток, що супроводжується виникненням станів всередині забороненої зони – пасток, які нейтралізуються стабілізатором.

При відсутності або недостатці стабілізуючого покриття може відбуватися зміщення носіїв заряду до пасток, що викликає люмінесценцію при більшій довжині хвилі. Тобто внаслідок недостатньої стабілізації поверхні НК відбувається швидка агрегація частинок і, як наслідок, втрата седиментаційної стійкості системи, що зумовлює гасіння ФЛ (рис. 2, криві 3, 4). При збільшенні

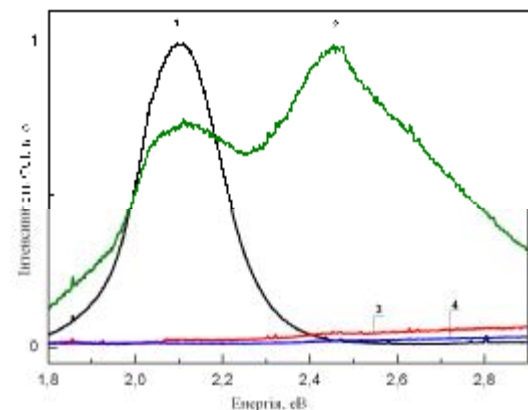


Рис. 2. Вплив концентрації ТГК на спектри фотолюмінесценції НК CdTe: 1 – спектр ФЛ систем з оптимальним вмістом ТГК ($V_{ТГК} = 1$ мл); 2 – спектр ФЛ системи з $V_{ТГК} = 0,5$ мл; 3 – спектр ФЛ системи з $V_{ТГК} = 0,25$ мл; 4 – спектр ФЛ системи з $V_{ТГК} = 0,1$ мл.

об'єму стабілізатора (0,5 мл) чітко проявляється бімодальний розподіл за розмірами НК (рис. 2, крива 2). Спектр ФЛ складається з чітко вираженої смуги, що відповідає за рекомбінацію екситонів в КТ CdTe та більш високоенергетичної смуги. Подальше збільшення кількості стабілізатора (1 мл) дозволяє отримати систему, що характеризується чіткою

смугую ФЛ в області, що відповідає за рекомбінацію екситонів. Тобто, можна зробити висновок, що така кількість стабілізатора є оптимальною, оскільки зменшення кількості стабілізатора призводить до погіршення оптичних властивостей системи, а збільшення є нераціональним, оскільки не призводить до подальшого покращення оптичних властивостей.

Відомо, що КТ, синтезовані у водному середовищі і стабілізовані ТГК чи іншими сульфгідрильними сполуками, легко деградують в результаті окиснення або гідролізу, що супроводжується гасінням фотолюмінесценції. Крім того, стабілізовані таким чином КТ непридатні для подальших біологічних та медичних досліджень. Перспективним напрямком вирішення цих проблем є впровадження КТ в полімерні плівки чи мікросфери желатину.

Завдяки своїм властивостям желатин часто використовується як матриця для нанокристалів, які можуть слугувати як носії ліків чи переносники генів. Застосування желатину значно підвищує агрегативну стійкість дисперсних систем і дозволяє отримувати системи з меншими розмірами частинок. Крім того, застосування желатину підвищує стійкість дисперсної фази до окиснення (розчинення), що обумовлено формуванням адсорбційного шару желатину на поверхні НК.

Аналізуючи спектр ФЛ НК CdTe, стабілізованих ТГК (рис. 3, крива 1), можна зробити висновок про

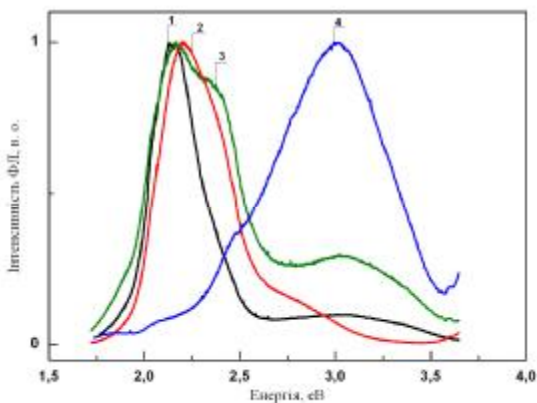


Рис. 3. Спектри ФЛ адагуляційних структур: 1 – спектр ФЛ плівки нанокристалів CdTe, стабілізованих ТГК; 2 – спектр ФЛ нанокристалів CdTe, впроваджених в полімерну плівку желатину; 3 – спектр ФЛ нанокристалів CdTe, впроваджених в мікросфери желатину; 4 – спектр ФЛ желатину.

можливість проходження в системі процесів агрегації і доутворення чи навпаки – зменшення розмірів НК в результаті переходу мономерів Cd–Te в розчин, про що свідчить поява нового максимуму в довгохвильовій частині спектру. Такий бімодальний характер розподілу частинок за розмірами з визначеним співвідношенням крупної і дрібної фракцій є найбільш сприятливим для досягнення щільної упаковки частинок твердої фази в одиниці

об'єму. У зв'язку з тим, що желатин є зворотньо коагулюючим колоїдом, його можна використовувати для стабілізації поверхні КТ шляхом включення їх як в полімерні плівки (рис. 3, крива 2), так і в мікросфери желатину (рис. 3, крива 3). Спектр ФЛ композиту НК CdTe/НК-желатин складається із чітко вираженої смуги ФЛ з положенням $\sim 2,2$ еВ, що відповідає за рекомбінацію екситонів в КТ CdTe та двох більш високоенергетичних смуг, що відповідають власному випромінюванню желатину. Желатин ефективно капсулює вільні атоми на поверхні основного металоїда, і, як наслідок, за рахунок скорочення кількості безвипромінювальних центрів збільшується швидкість рекомбінації. Отримана таким чином система є стабільною в часі і не змінює своїх характеристик при повторних дослідженнях після зберігання при кімнатній температурі протягом кількох тижнів.

Формування адагуляційних структур проводили методом Spin-Coating на скляних підкладках. При цьому варто відзначити, що плівки КТ CdTe характеризуються поганою адгезією до скла, що обумовлює необхідність проведення додаткової підготовки підкладки (травлення і т. п.), що призводить до ускладнення та збільшення вартості процесу.

При застосуванні желатину як стабілізатора плівки характеризуються великою адгезійною здатністю до матеріалу підкладки. Це може бути наслідком зміни характеру адсорбції модифікатора на поверхні НК і, як результат, зміни заряду частинки. Молекули ТГК адсорбуються на поверхні НК за механізмом мономолекулярної адсорбції, а частинки типу НК CdTe/ТГК мають від'ємний заряд і володіють поганою адгезією до підкладки, яка не має заряду. Желатин характеризується здатністю нашаровуватися на поверхні адсорбента (полімолекулярна адсорбція), таким чином, концентрація желатину в адсорбційному шарі може збільшуватися до 30 %. Така зміна вмісту желатину відповідно до діаграми стану системи *желатин – вода* призводить до утворення гелю, який обволікує НК. Адсорбційний шар желатину впливає на процеси масопереносу та зміни градієнтів концентрацій компонентів системи. Крім того, необхідно обов'язково враховувати поверхнево-активні властивості желатину. При його адсорбції знижується міжфазний (поверхневий) натяг, що призводить до загальної ліофілізації системи.

Висновки

Встановлено, що природа і концентрація стабілізуючої речовини визначають темп росту і оптичні властивості НК CdTe в колоїдному розчині. Показано, що при використанні желатину як стабілізатора можна отримати стабільні протягом тривалого часу нанорозмірні композити заданої форми. Одержані результати можуть знайти практичне застосування при розробці нових

композиційних матеріалів на основі кадмій телуриду, а також при створенні малоінерційних ефективних оптоелектронних приладів для наноелектроніки. Структури на основі синтезованих НК CdTe можуть знайти застосування при виготовленні люмінофорів, оптичних і люмінесцентних біологічних сенсорів.

Савчук О.А. – аспірант;
Тришук Л.І. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Томашик В.М. – доктор хімічних наук, професор, вчений секретар;
Томашик З.Ф. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Калитчук С.М. – молодший науковий співробітник;
Стратійчук І.Б. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Борук С.Д. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри.

- [1] J.F. Xu, W. Ji, J.Y. Lin, S.H. Tang, Y.W. Du. Preparation of ZnS nanoparticles by ultrasonic radiation method // *Appl. Phys. A.*, **66**, pp. 639-641 (1998).
- [2] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Академперіодика, К. 589 с. (2001).
- [3] Tadashi Koyama, Shunsuke Ohtsuka, Hisao Nagata and Shuhei Tanaka. Fabrication of microcrystallites of II–IV compound semiconductors by laser ablation method // *Journal of Crystal Growth*, **117** (1-4), pp. 156-160 (1992).
- [4] J. Hia, P. Yang, Y. Sun. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterisation, and applications // *Adv Mater.*, **15** (5), pp. 353-389 (2003).
- [5] D. Ingert, M.P. Pileni. Limitations in producing nanocrystals using reverse micelles as nanoreactors // *Adv. Funct. Mater.*, **11** (2), pp.136-139 (2001).
- [6] J. Yang, X.-L. Yang, S. Yu, X.-M. Liu, Y.-T. Qian. CdTe nanocrystallites with different morfologies and phases by solvothermal process // *Mater. Res. Bull.*, **35** (8), pp.1509-1515 (2000).
- [7] M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen, Y. Feldman, S.R. Cohen, R. Tenne. Preparation and characterization of CdTe nanoparticles in zirconia films prepared by the sol gel method // *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **20**, pp.153-160 (2001).
- [8] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, L. G. Popovich, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmuller, H. Weller. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift // *J. Phys. Chem.*, **98** (31), pp. 7665-7673 (1994).
- [9] D.L. Schulz, M. Pehnt, D.H. Rose, E. Urgiles, A.F. Cahill, D.W. Niles, K.M. Jones, R.J. Ellingson, C.J. Curtis, D. Ginley. CdTe thin films from nanoparticle precursors by spray deposition // *Chem. Mater.*, **9**, (4), pp. 889-900 (1997).
- [10] Yadong Yin, A. Paul Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface // *Nature.*, **437**, pp. 664-670 (2005).
- [11] Rong He, Xiaogang You, Hongye Tian, Feng Gao, Daxiang Cui. Synthesis of CdTe colloidal quantum dots (QDs) in water // *Front. Chem. China*, **3**(3), pp. 325-329 (2008).
- [12] О.М. Галайченко. Сенсорні властивості електрохемілюмінесцентної системи нанокристалу CdTe та органічного маркеру туберкульозного процесу // *Збірник наукових праць Харківського університету повітряних сил ім. І. Кожедуба*, **2**(17), сс.150-153 (2008).

О.А. Savchuk¹, Л.І. Trishchuk¹, В.М. Tomashik¹, З.Ф. Tomashik¹, С.М. Kalytchuk¹,
І.В. Stratiychuk¹, С.Д. Boruk²

Synthesis and Photoluminescence Properties of the Cadmium Telluride Nanocrystals, Introduced into Gelatin by High-Speed One-Step and Two-Step Desolvation

¹Institute for Physics of Semiconductors National Academy of science of Ukraine, 41 Nauki Prospect, Kyiv 03028, Ukraine, savchuk-olja@rambler.ru

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 25 Lesi Ukrainki Str., Chernivtsi 58000, Ukraine

New methods of CdTe quantum dots introducing in gelatin matrix have been developed and it was shown the peculiarities of CdTe nanocrystals surface modification. General photoluminescence properties of such materials and basic physics of the light emission by the CdTe nanoparticles, modify by various substances, have been analyzed.

Key words: semiconductor, cadmium telluride, nanocrystal, desolvation, quantum dot, photoluminescence spectrum.