

**О.А. Капуш, Л.І. Тріщук, В.М. Томашик,  
З.Ф. Томашик, І.С. Бабічук, С.Д. Борук\***

## **ВПЛИВ СТАБІЛІЗАТОРІВ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОКРИСТАЛІВ CdTe В КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ**

Досліджено фізико-хімічні властивості низькорозмірних структур на основі CdTe, отриманого методом колоїдного синтезу. Встановлено, що розміри нанокристалів CdTe та їх розкид за розміром змінюються немонотонно зі збільшенням тривалості синтезу. Досліджено вплив гідроксиетилідендифосфонової, етилендіамінтетраацетатної, тіогліколевої кислот, а також тіосечовини і *L*-цистеїну на процеси формування НК CdTe у водних розчинах. Проаналізовано основні фотолюмінесцентні характеристики цих матеріалів та фізичні основи випромінювання світла наночастинок CdTe, модифікованих речовинами різної природи.

**Ключові слова:** кадмій телурид, нанокристал, стабілізатор, спектри фотолюмінесценції.

### **ВСТУП**

Нанокристали (НК) CdTe широко використовуються в багатьох галузях науки та техніки унаслідок прояву квантово-розмірних ефектів. Сучасні методики їх синтезу повинні характеризуватися можливістю отримання великої кількості зразків із достатнім контролем їх розмірів, форми та дисперсності для того, щоб властивості окремих НК не усереднювалися неоднорідністю зразків. Відомо, що зміна співвідношення певних вихідних компонентів та умов синтезу дає змогу отримувати НК різних розмірів та різного ступеня дисперсності. Однак при формуванні таких систем головною проблемою залишається можливість отримання дисперсних систем із достатньою стійкістю у часі та незначною чутливістю до зовнішніх впливів. Найбільш поширеним методом регулювання стійкістю таких систем є адсорбційна стабілізація поверхні НК. У процесі синтезу НК CdTe широко застосовують стабілізатори різного роду (полівініловий спирт, поліфосфат натрію, желатин, тіогліколевую кислоту, тіогліцерол, цистеїн тощо). Проте проблемою залишається той факт, що більшість із них характеризуються високим рівнем токсичності. Адсорбція стабілізаторів, як правило, зменшує поверхневу енергію, що спричинює руйнування агрегатів в дисперсних системах і запобігає виникненню коагуляційних контактів між частинками при їх осіданні [1, 2]. Таким чином, отримання нанорозмірних частинок кадмій телуриду методами колоїдної хімії нерозривно пов'язане з вирішенням двох проблем: їх синтезу та стабілізації.

Мета цієї праці — пошук нетоксичних речовин, які характеризуються здатністю до стабілізації колоїдних нанокристалів, а також дослідження впливу природи та концентрації стабілізаторів на закономірності формування та оптичні властивості нанокристалів CdTe у колоїдних розчинах.

### **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

У загальному синтезі НК у розчині кожен із типів атомів, що беруть участь у формуванні частинки, вводиться у реактор у формі прекурсора, який є молекулою або комплексом, що містить один або більше типів атомів, необхідних для росту НК. У даній праці джерелом

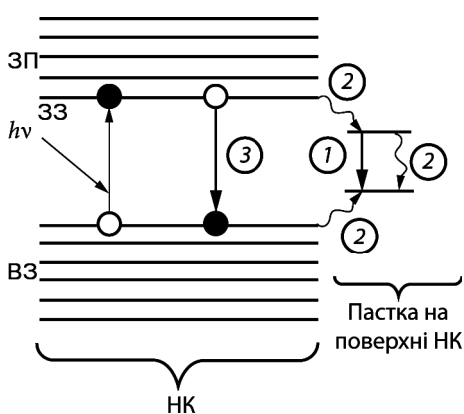
$\text{Cd}^{2+}$ -іонів є 0,1 М водний розчин солі  $\text{CdI}_2$ , а  $\text{Te}^{2-}$ -іонів — газ  $\text{H}_2\text{Te}$ , електрохімічно отриманий у гальваностатичній кварцовій комірці. Як стабілізатори поверхні НК  $\text{CdTe}$  в ході синтезу використовували тіосечовину, етилендіамінтетраацетатну кислоту (ЕДТА), тіогліколеву кислоту (ТГК), гідроксиетилідендифосфонову кислоту (ГЕДФ), L-цистеїн-гідрохлорид (L-цис).

НК  $\text{CdTe}$  синтезували відповідно до методики, описаної в [3]. Перед початком синтезу крізь розчин протягом 15—20 хв барботували аргон для видалення повітря із реактора. Надалі аргон служив газом-носієм для  $\text{H}_2\text{Te}$ , який пропускали крізь реакційне середовище впродовж 0,5—10 хв при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Через тенденцію  $\text{H}_2\text{Te}$  до розпаду за кімнатної температури та високий рівень токсичності його отримували за температури  $-10^\circ\text{C}$  в інертній атмосфері (аргон). Щоб запобігти викидам із реакційного середовища гідроген телуриду, що не прореагував у ході хімічної реакції утворення  $\text{CdTe}$ , вихлопні гази реактора пропускали крізь розчин  $\text{NaOH}$  для нейтралізації залишкових кількостей  $\text{H}_2\text{Te}$ . Після завершення електролізу аргон барботували крізь розчин впродовж ще 15—20 хв для того, щоб прореагував увесь утворений  $\text{H}_2\text{Te}$ . Отриманий колоїдний розчин зберігали за кімнатної температури у герметичних стерильних ємностях за відсутності освітлення.

Спектри оптичного поглинання (ОП) та фотолюмінесценції (ФЛ) вимірювали за кімнатної температури. Збудження ФЛ здійснювали He-Cd-лазером з довжиною хвилі 325,0 нм і потужністю 10 мВт, сигнал реєстрували за допомогою установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного неохолоджуванним фотопомножувачем ФЭУ-100 з комп'ютерним керуванням розгорткою спектра. Розміри НК  $\text{CdTe}$  у колоїдних розчинах визначали за допомогою лазерного автокореляційного аналізатора Zetasizer ZS. Для керування приладом та обробки даних використовували програму Zetasizer Software.

## ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

У ході синтезу НК  $\text{CdTe}$  на їх поверхні відбувається руйнування кристалічних ґраток, що супроводжується виникненням всередині забороненої зони пасток, які нейтралізуються стабілізатором. За відсутності або недостатчі стабілізуючого покриття на поверхні НК носії заряду можуть зміщуватися до пасток, що спричинює люмінесценцію при більших довжинах хвиль. Таким чином, через недостатню стабілізацію поверхні НК відбувається швидка агрегація частинок і, як наслідок, спостерігається втрата седиментаційної стійкості розчину. В свою чергу це зумовлює зменшення інтенсивності ФЛ розчину НК  $\text{CdTe}$  (схематично



цей процес показано на рис. 1) [3]. Дослідження оптичних властивостей колоїдних розчинів НК  $\text{CdTe}$ , стабілізованих речовинами різної структури та хімічного складу, дає змогу визначити вплив природи стабілізаторів на закономірності синтезу, процеси зародкоутворення та ФЛ властивості частинок  $\text{CdTe}$ .

Рис. 1. Схема ФЛ нанокристалів: 1 — випромінювання поверхнею пастки; 2 — безвипромінювальна рекомбінація; 3 — екситонне випромінювання

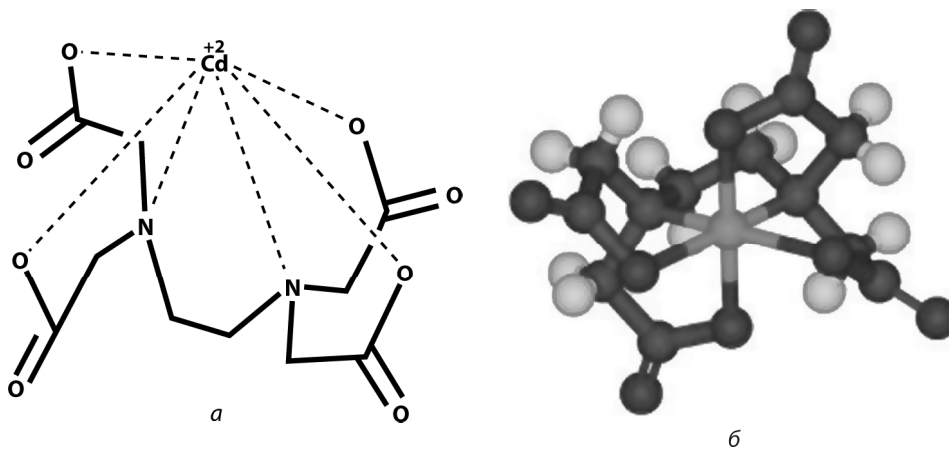


Рис. 2. Структурна формула (а) та 3D-зображення (б) Cd-ЕДТА комплексу

Синтезованим нанодисперсіям CdTe притаманна низка особливостей залежно від вихідної концентрації реагентів ( $\text{CdI}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ , стабілізатор). Збільшення вихідної концентрації іонів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Te}^{2-}$  призводить до збільшення розмірів утворених НК від 1 до 20 нм та розширення діапазону їх розкиду за розмірами. Висновку про значний вплив природи і концентрації стабілізаторів на розміри частинок та закономірності їх утворення можна дійти зі зміни забарвлення отриманих у ході синтезу розчинів, а також досліджуючи їх оптичні властивості.

Візуально спостерігається, що при використанні як стабілізатора ТГК, ГЕДФ, L-цис або тіосечовини розчин у реакторі в кожному випадку починає змінювати своє забарвлення практично миттєво після початку процесу синтезу. При використанні ЕДТА появи забарвлення передую деякий індукційний період, який триває від 1 доби до 3–6 місяців залежно від температури зберігання і концентрації стабілізатора [4]. Причиною такої зміни, імовірно, є більша стійкість проміжних комплексів, що утворює кадмій з ЕДТА (вірогідну схему наведену на рис. 2), ніж комплексів на основі інших досліджуваних стабілізаторів. Константа нестійкості комплексу, що утворює кадмій з лігандом ЕДТА,  $(\text{COO}-\text{CH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COO}^-)_2$  становить  $3,46 \cdot 10^{-17}$  ( $\text{pH} = 16,46$ ). Комплексоутворення починається при  $\text{pH} = 1$ , а при  $\text{pH} = 4,5$  уже 99,9 % Cd переходить в комплекс [5, 6]. Підтвердженням цієї гіпотези є той факт, що за даною методикою при  $\text{pH} > 5$  не вдається отримати НК CdTe, стабілізовані ЕДТА.

Оскільки в концентраційних межах, які досліджувалися, добуток концентрацій вільних іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Te}^{2-}$  значно перевищує добуток розчинності CdTe, можна зробити висновок про те, що вплив стабілізаторів на процеси зародкоутворення та росту кристалів має виключно кінетичний характер. При цьому НК CdTe, стабілізовані ТГК та L-цис, характеризуються яскраво вираженими фотолюмінесцентними властивостями, а стабілізовані ГЕДФ та ЕДТА виявляють слабо виражену ФЛ одразу після появи забарвлення, проте після термообробки або витримки розчинів протягом кількох діб ФЛ повністю гаситься. Водночас дані спектроскопії оптичного поглинання підтверджують наявність НК CdTe у розчині. При цьому короткохвильовий зсув та чіткість піка поглинання свідчать про малі розміри та незначний розкид за розмірами частинок CdTe, стабілізованих ЕДТА (рис. 3, крива 1) та ГЕДФ (рис. 3, крива 2). Можна припустити, що такі системи характеризуються проходжен-

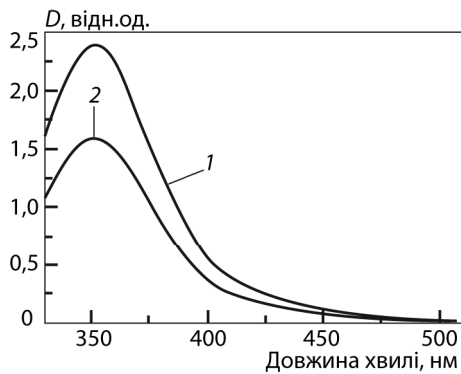


Рис. 3. Спектри ОП колоїдних розчинів НК CdTe, стабілізованих EDTA (1) та ГЕДФ (2)

вого забарвлення, яке практично миттєво змінюється на мутно-коричневе. Через 2 год спостерігається випадання осаду чорного кольору, а розчин повністю просвітлюється і не виявляє фотолюмінесцентних властивостей. Це свідчить про те, що на початкових стадіях формування НК тіосечовина стабілізує їх поверхню, а при досягненні певної критичної концентрації відбувається швидка агрегація НК CdTe в розчині.

При використанні як стабілізатора ТГК одразу після її додавання в реакційне середовище спостерігається помутніння розчину або випадання білого «сирнистого» осаду. Це, імовірно, є наслідком утворення тіолатних комплексів кадмію (рис. 4), малорозчинних за таких умов, які частково перетворюються в CdTe, а також адсорбуються на поверхні НК, перешкоджаючи їх агрегації. Підтвердженням цього є той факт, що при збільшенні рН середовища розчин знову стає прозорим.

У ході синтезу НК CdTe, стабілізованих ТГК у водних розчинах методом колоїдного синтезу, колір отриманого розчину змінюється від світло-лимонного до яскраво-червоного та червоно-коричневого, що є прямим доказом формування НК різного розміру. Протягом 15–30 діб після синтезу внаслідок довготривалої седиментації колоїдний розчин спочатку значно просвітлюється (наприклад, від червоного до оранжевого або від насиченого жовтого до лимонно-жовтого), а потім набуває більш інтенсивного забарвлення. Це свідчить про зміну розкиду частинок CdTe за розмірами, а їх оптичні властивості кардинально змінюються. Внаслідок агрегації та перекристалізації кількість частинок зменшується в 5–7 разів. Відповідно до [1] аналогічного ефекту можна досягти, проводячи термообробку колоїдного розчину НК CdTe при 50 та 100°C упродовж 1–3 год. Оскільки дозрівання частинок відбувається дуже швидко, може спостерігатися збільшення кількості дефектів на поверхні НК CdTe. Водночас різке збільшення розмірів частинок може призводи-

ням процесів безвипромінювальної рекомбінації внаслідок високого рівня дефектності поверхні НК CdTe, стабілізованих EDTA та ГЕДФ. Також вірогідним є те, що при використанні як стабілізатора ТГК та L-цис взаємодія НК CdTe відбувається переважно за механізмом декстерівського електронного перенесення, а при використанні ГЕДФ та EDTA домінуючим є ферстерівське резонансне перенесення енергії.

При використанні тіосечовини як стабілізатора колоїдний розчин НК CdTe набуває жовто-оранже-

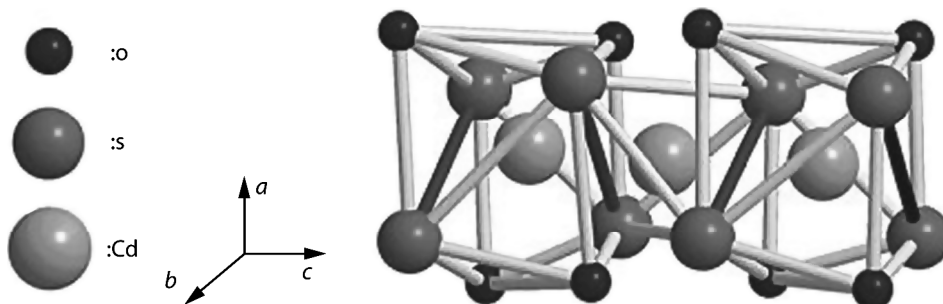


Рис. 4. Зображення імовірної структури 1D Cd-ТГК комплексу [7]

### Залежність розмірів НК CdTe від умов синтезу

Тривалість синтезу, с	Співвідношення концентрації іонів $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$	Середній розмір НК CdTe/ТГК, нм	Коефіцієнт полідисперсності
60	16:1	1 3	0,505
120	8:1	2,5	0,296
180	5:1	1,5	0,424
300	3:1	1 4	0,524
480	2:1	5	0,479
900	1:1	1000	0,649

ти до зменшення стійкості розчинів у часі. Таким чином, унаслідок довготривалої седиментації при зберіганні вихідного колоїдного розчину в анаеробних умовах протягом тривалого часу (від 3 тижнів до 3 місяців) можна отримати розчини, які характеризуються меншим розкидом за розмірами та більшою стабільністю у часі, ніж аналогічні розчини після термообробки.

Розкид НК CdTe/ТГК за розмірами після 30 днів витримки визначали за допомогою лазерного гранулометра. Із результатів аналізу отриманих залежностей можна зробити висновок про те, що розміри НК CdTe та їх розкид за розміром змінюються немонотонно зі збільшенням тривалості синтезу. Частинки з найменшим розкидом за розмірами утворюються, коли співвідношення концентрацій розчинів  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  становить 8:1 та 2:1. За умови проведення синтезу із використанням великого надлишку іонів  $Cd^{2+}$  утворюються частинки CdTe малого розміру, але з широким розкидом за розмірами або чітко вираженим бімодальним розподілом. У разі збільшення співвідношення  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  від 2:1 до 1:1 розмір отриманих НК CdTe збільшується у 100 разів. З цього можна зробити висновок про те, що співвідношення  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}] \approx 2:1$  є критичним, і подальше збільшення кількості іонів  $Te^{2-}$  в реакційному середовищі призводить до зміни співвідношення швидкостей зародкоутворення та росту зародків CdTe. У таблиці показано, як змінюється середній розмір НК CdTe залежно від співвідношення іонів  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$ . Через 6 місяців ступінь полідисперсності та оптичні властивості усіх досліджуваних колоїдних розчинів НК CdTe, окрім останнього, також дещо змінюються, але незначною мірою. Колоїдний розчин, що містить НК CdTe з розміром близьким до 1000 нм, через 2 місяці після синтезу втрачає седиментаційну стійкість і переходить із вільнодисперсного у зв'язанодисперсний стан.

На підставі аналізу одержаних експериментальних результатів дійшли висновку: якщо концентрація НК CdTe не перевищує критичну ( $C_{CdTe} = 5,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л з перерахунку на  $C_{Te^{2-}}$ ), то при досягненні певних значень ступеня дисперсності досліджувана система переходить у стан динамічної рівноваги. У подальшому такий колоїдний розчин НК CdTe є стійким у часі протягом місяців і навіть років.

### ВИСНОВКИ

Показано, що співвідношення вихідних речовин визначають швидкість росту і оптичні властивості НК CdTe у колоїдному розчині, а також, що використання ЕДТА та ГЕДФ для стабілізації поверхні НК CdTe дає змогу отримати стабільні колоїдні розчини із незначним

розкидом частинок за розмірами. Встановлено, що розміри НК та коефіцієнт полідисперсності розчину змінюються немонотонно зі збільшенням тривалості синтезу. При цьому НК CdTe/ТГК із найменшим розкидом за розмірами утворюються, коли співвідношення  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  становить 8:1 та 2:1. З'ясовано, що за умови проведення синтезу із використанням великого надлишку іонів  $Cd^{2+}$  утворюються частинки CdTe малого розміру, але із широким розкидом за розмірами або чітко вираженим бімодальним розподілом, а при співвідношенні  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}] = 1:1$  розмір частинок кадмій телуриду перевищує 1000 нм.

**O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, V.M. Tomashik,  
Z.F. Tomashik, I.S. Babichuk, S.D. Boruk**

#### **EFFECT OF STABILIZERS ON THE REGULARITIES OF CdTe NANO-CRYSTALS FORMATION IN COLLOIDAL SOLUTIONS**

The physicochemical properties of nanosized systems based on CdTe, obtaining by colloidal synthesis, have been investigated. It was found that the sizes of CdTe nanocrystals and their variation in size are characterized by a nonmonotonic changes with the increasing of synthesis duration. Influence of oxyethylenediphosphonic acid, ethylene diamine tetraacetate, thioglycolic acid, thiourea and L-cysteine on the processes of formation CdTe NCs in aqueous solutions has been determined also. The main photoluminescence properties of these materials and the physical basis of light emission CdTe nanoparticles, modified by the substances of different nature, have been analyzed.

**Keywords:** cadmium telluride, nanocrystals, stabilizer, photoluminescence spectra.

1. *Thiol-Capping* of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes / N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach et al. // J. Phys. Chem. B. — 2002. — **106**, N 29. — P. 7177—7185.
2. *Strongly* Photoluminescent CdTe Nanocrystals by Proper Surface Modification / M. Gao, S. Kirstein, H. Möhwald [et al.] // Ibid. B. — 1998. — **102**, N 43. — P. 8360—8363.
3. Синтез та фотолюмінесцентні властивості нанокристалів кадмій телуриду, впроваджених в желатин методами швидкої одноступеневої та двоступеневої десольватації / О.А. Савчук, Л.І. Тришук, В.М. Томашик [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. — 2011. — **12**, № 1. — С. 182—185.
4. *A synthesis* of quantum dots of CdTe stabilized by oxyethylenediphosphonic acid / O.A. Savchuk, L.I. Trishchuk, V.M. Tomashik [et al.] // Тез. доп. XIII Міжнар. конф. з фізики і технології тонких плівок і наноструктур, 16—21 травня 2011 р. — Івано-Франківськ, 2011. — С. 280.
5. *Poly*[ $[aqua(\mu_2\text{-ethylenediaminetetraacetato})_2]dicadmium(II)monohydrate$ ] / E.-L. Yang, Y.-L. Jiang, Y.-L. Wang, Q.-Y. Liu // Acta Cryst. C. — 2010. — **66**, N 9. — P. m231—m234.
6. *Investigation* on the structural and morphological behaviour of CdSe nanoparticles by hydrothermal method / G. Ramalingam, J. Madhavan // Arch. Appl. Sci. Res. — 2011. — **3**, N 3. — P. 217—224.
7. *Diameter-Tunable* CdTe Nanotubes Templated by 1D Nanowires of Cadmium Thiolatepolymer / H. Niu, M. Gao // Angew. Chem. Int. Ed. — 2006. — **45**, N 39. — P. 6462—6466.
8. *Thin film* photodiodes fabricated by electrostatic self-assembly of aqueous colloidal quantum dots / C.C. Tu, L.Y. Lin // Thin Solid Films. — 2010. — **519**, N 2. — P. 857—862.

Інститут фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова  
НАН України  
Проспект Науки, 41  
03028 Київ

E-mail: savchuk-olja@ Rambler.ru

\*Чернівецький національний університет  
ім. Ю. Федьковича  
Вул. Лесі Українки, 25  
58000 Чернівці

Отримано 25.04.2012