

**О.А. Капуш, Л.І. Тріщук, І.О. Мазарчук,  
В.М. Томашик, З.Ф. Томашик,  
В.Й. Морозовська, А.О. Курик**

## **ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК CdS У КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ**

Досліджено фізико-хімічні властивості низькорозмірних структур на основі CdS, отриманих методом колоїдного синтезу, та вплив умов синтезу на процес формування наночастинок CdS у водних розчинах. Показано, що на процес колоїдного синтезу наночастинок CdS суттєво впливає дисперсійне середовище та тривалість синтезу. Експериментально досліджено спектри фотолюмінесценції колоїдних розчинів НЧ CdS безпосередньо після завершення синтезу та після проведення постсинтетичної обробки. Показано, що унаслідок постсинтетичної обробки можна отримати колоїдні розчини НЧ CdS, які характеризуються меншим розкидом за розмірами та більшою інтенсивністю фотолюмінесценції.

**Ключові слова:** кадмій сульфід, наночастинок, колоїдний розчин, спектри фотолюмінесценції.

### **ВСТУП**

Фізико-хімія наноструктур є своєрідною проміжною ланкою між атомною фізикою, що вивчає властивості окремих атомів, і хімією твердого тіла, в рамках якої досліджують твердотільні речовини, кількість атомів в яких є практично безкінечною. Підвищена увага до напівпровідникових наночастинок (НЧ), що виникла ще у 80-х роках ХХ ст., зумовлена сформульованою концепцією розмірного квантування [1, 2]. Стосовно впливу квантових ефектів на властивості матеріалів (хімічні, фізичні, електричні, оптичні, теплові) можна дійти висновку за розподілом густини електронних станів  $g(E)$ , тобто за залежністю числа квантових станів, що припадають на одиничний енергетичний інтервал, від енергії електронів  $E$ .

Однією із характеристик об'ємного напівпровідника є наявність енергетичної щілини — забороненої зони, що розділяє зону провідності та валентну зону. Заборонена зона є фіксованою величиною, характерною для даного матеріалу, а дозволені стани в зоні провідності і валентній зоні неперервні. В об'ємному неорганічному напівпровіднику електрони зони провідності та дірки валентної зони можуть рухатися крізь кристал, а їх рух можна задовільно описати комбінацією плоских хвиль із довжиною хвилі нанометрового порядку [3].

У НЧ рух електронів обмежений у всіх трьох напрямках, і є тільки дискретні  $(k_x, k_y, k_z)$ -стани у  $k$ -просторі. Кожен індивідуальний стан у  $k$ -просторі можна подати точкою. Лише дискретні рівні енергій є дозволеними, вони показані дельта-піками у розподілі  $D_{0d}(E)$ . Відтак, енергетичні зони конвертують у атомоподібні енергетичні стани з силою осцилятора, стиснутою у декілька переходів [4]. Для такого випадку розв'язком рівняння Шредінгера є стоячі хвилі, що замкнені у потенціальну яму, тобто енергія частинки не може набувати довільних значень, і системі властивий дискретний спектр енергетичних рівнів. Переходи між будь-якими двома рівнями можна спостерігати як дискретні піки оптичних спектрів [3].

© О.А. Капуш, Л.І. Тріщук, І.О. Мазарчук, В.М. Томашик,  
З.Ф. Томашик, В.Й. Морозовська, А.О. Курик, 2013

Завдяки цьому на базі напівпровідникових наночастинок можна створити лазери нового покоління та різні елементи наноелектроніки. Проте широке застосування напівпровідникових матеріалів, зокрема таких як НЧ CdS, у сучасних нанотехнологіях потребує постійної оптимізації існуючих та розробки нових науково обґрунтованих методик отримання наноструктурованих об'єктів, придатних для використання як робочого матеріалу світловипромінювальних пристроїв.

Добре відомо, що методи та умови отримання НЧ суттєво впливають як на розміри частинок, так і на їх властивості. В літературних джерелах широко описано можливість отримання нанорозмірних частинок CdS у неводних розчинниках, зворотних мицелах, порах, цеолітах. Проте найбільше досліджень присвячено методам, що базуються на взаємодії солей кадмію з H<sub>2</sub>S або Na<sub>2</sub>S за наявності стабілізаторів — поліфосфату натрію, полівінілового спирту, поліетиленіміну, полівінілпіролідону, цистеїну [5—10].

Використання прекурсора H<sub>2</sub>S у синтезі НЧ CdS зумовлене необхідністю уникнути розсіювання світла солями, які утворюються в неводних або полімерних середовищах та при взаємодії Na<sub>2</sub>S з солями кадмію [5]. Але при використанні в технологічному процесі H<sub>2</sub>S відбувається нерівномірне утворення частинок CdS внаслідок того, що іони Cd<sup>2+</sup> і H<sub>2</sub>S знаходяться в різних фазах і нерівномірно змішуються [8]. Тому деякі автори при проведенні синтезу НЧ CdS віддають перевагу використанню прекурсора Na<sub>2</sub>S. Осадження іонів Cd<sup>2+</sup> іонами S<sup>2-</sup> є більш швидким, ніж їх гомогенне змішування, але необхідними умовами для проведення процесу є деаерація реакційного середовища та наявність свіжоприготовленого розчину Na<sub>2</sub>S, необхідного для утворення колоїдної сірки. В інших джерелах пропонують використовувати металоорганічні прекурсорі, більшість з яких токсичні, легко гідролізуються і окиснюються, що зумовлює складності їх використання під час синтезу [9—11].

Найпростішим та найзручнішим методом синтезу, і водночас найменш вивченим, є отримання розчинів CdS з вузьким розподілом за розмірами частинок із використанням ультразвукової обробки при змішуванні прекурсорів у атмосфері аргону [8]. Але у цій праці наведено лише дослідження спектрів оптичного поглинання (ОП) наночастинок CdS без їх порівняння з відповідними спектрами фотолюмінесценції (ФЛ). Тому доцільно дослідити вплив умов отримання на фотолюмінесцентні властивості НЧ CdS в колоїдних розчинах.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для виявлення впливу умов синтезу на оптичні властивості НЧ CdS, отриманих методом колоїдного синтезу, було проведено три серії експериментів.

**Перша серія експериментів.** Синтез проводили за кімнатної температури протягом 180 хв в УЗ-ванні, в яку поміщали колбу з реакційною сумішшю. УЗ-ванну заповнювали водою кімнатної температури. Для синтезу НЧ CdS у конічній колбі ємністю 300 мл змішували розчини CdCl<sub>2</sub> × 2,5H<sub>2</sub>O та Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, потім додавали 32 %-вий водний розчин ізопропілового спирту (ІПС). Для видалення кисню з реакційного середовища крізь розчин барботували аргон. Через 180 хв від моменту початку синтезу із реакційного середовища відбирали аліквотну частину (40 мл) синтезованого колоїдного розчину з НЧ CdS. Далі проводили седиментаційне осадження (СО) отриманого розчину шляхом його центрифугування, попередньо розділивши розчин на чотири частини. Після закінчення процесу осадження дисперсій і відділення флокулятив одну частину осадів з НЧ CdS

### Умови синтезу НЧ CdS

Серія	Прекурсори				<i>t</i>		СО	
	CdCl <sub>2</sub> × 2,5H <sub>2</sub> O, моль	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль	L-цис (0,0011 %), мл	ІПС (32 %), мл	синтезу, хв	витримки, дні	<i>v</i> , тис. хв <sup>-1</sup>	<i>t</i> , хв
1	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup>	0	50	180	0	0,5	10
2			10			0		
3			10			90		

пептизували у полярному органічному розчиннику — диметилформамід (ДМФА), а іншу — у деіонізованій воді з додаванням 0,5 М NaOH (7 < рН < 8).

*Друга серія експериментів* відрізнялася тим, що в реакційне середовище додавали L-цистеїн-гідрохлорид (L-цис), широко описаний в літературних джерелах як перспективний стабілізатор поверхні НЧ напівпровідникових сполук типу А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup>.

У *третьій серії експериментів* синтезований розчин НЧ CdS / L-цис витримували протягом 90 днів у анаеробних умовах у затемненому приміщенні для завершення процесів дозрівання частинок, про що можна дійти висновку за поступовою зміною кольору розчину: від безбарвного до яскраво жовтого. Далі проводили седиментаційне осадження (СО) розчину. Концентрації вихідних речовин та умови синтезу наведено у таблиці.

Спектри ФЛ вимірювали за кімнатної температури, при цьому збудження здійснювали He-Cd-лазером з довжиною хвилі 325,0 нм і потужністю 10 мВт. Сигнал ФЛ реєстрували за допомогою установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного неохолоджуваним фотопомпуювачем ФЭУ-100 з комп'ютерним керуванням розгорткою спектра.

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Результати аналізу літературних даних показують, що у спектрах фотолюмінесценції НЧ CdS, отриманих методами колоїдної хімії, спостерігаються смуги свічення, локалізовані в двох областях видимого діапазону. У короткохвильовій області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, а в довгохвильовій — смуга, пов'язана із дефектними станами. При цьому положення максимуму екситонної люмінесценції визначається шириною забороненої зони НЧ, яку можна визначити зі спектрів ОП, а положення максимуму довгохвильової смуги залежить також і від енергії активації дефектів, що відповідають за рекомбінаційну люмінесценцію [12]. Аналіз спектрів ФЛ отриманих колоїдних розчинів показує, що за розробленою методикою можна отримувати НЧ CdS, які характеризуються вузькою смугою екситонної люмінесценції.

На рис. 1 наведено спектри ФЛ колоїдних розчинів НЧ CdS, одержаних у першій серії експерименту. Аналізуючи отримані спектри, бачимо, що пік ФЛ незначної інтенсивності при довжині хвилі 500 нм з енергією переходу  $E = 2,3-2,6$  еВ виявлено лише в осаді, пептизованого у ДМФА. Можна припустити, що в усіх інших випадках відбувається агрегація частинок CdS до розмірів, що перевищують нанометрові й, відповідно, не виявляють фотолюмінесцентних властивостей. Це свідчить про визначальну роль дисперсійного середовища в процесах формування люмінесцентних НЧ CdS у колоїдних розчинах за відсутності додаткових стабілізаторів поверхні наночастинок.

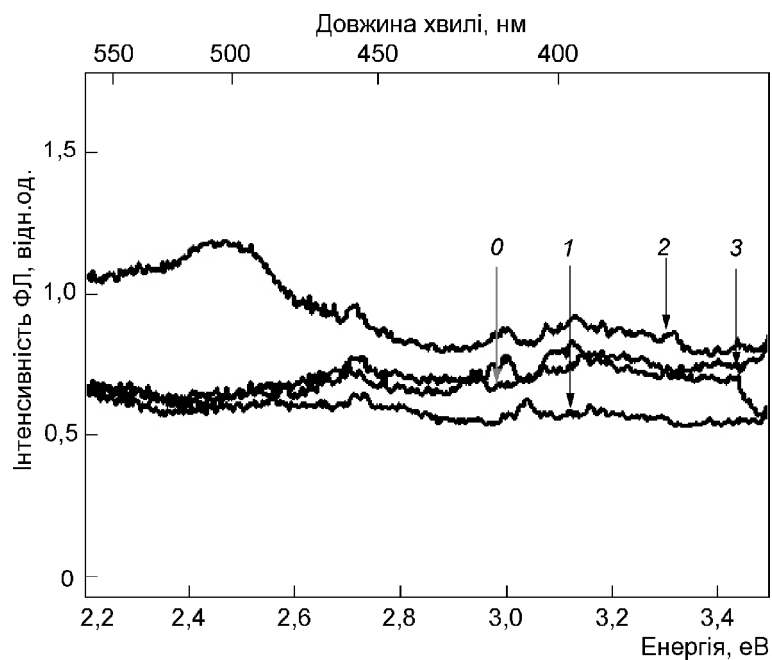


Рис. 1. Спектри ФЛ ДМФА (0), вихідного колоїдного розчину НЧ CdS (1), осаджених осадів, пептизованих у ДМФА (2) та деіонізований воді (3)

Свіжосинтезовані колоїдні розчини НЧ CdS/L-цис, отримані в другій серії експериментів, також не виявляють чітко виражених ФЛ-властивостей. Це може зумовлюватися процесами доутворення в системі. Після постсинтетичної обробки шляхом СО вдається отримати розчини НЧ CdS/L-цис із ФЛ-властивостями. Варто зауважити, що аналогічно до попередньої серії експериментів слабо виражені ФЛ-властивості виявляють лише розчини, в яких як дисперсійне середовище використовується ДМФА. Розчини, отримані шляхом пептизації осадів у деіонізованій воді, не виявляють ФЛ-властивостей. Це вказує на те, що визначальним в процесах формування люмінесцентних НЧ CdS у колоїдних розчинах, як за відсутності стабілізаторів поверхні наночастинок, так і за наявності стабілізатора L-цис, є дисперсійне середовище. Зауважимо, що спектри ФЛ-розчинів, отриманих у другій серії експериментів, практично ідентичні спектрам першої серії і тому тут не наводяться.

У [13] показано, що при витриманні колоїдного розчину НЧ напівпровідникових матеріалів у анаеробних умовах унаслідок проходження в системі процесів довготривалої седиментації відбуваються процеси доутворення та спостерігається зміна коефіцієнта полідисперсності розчину, тому його оптичні властивості кардинально змінюються. Відтак, доцільно з'ясувати, яким чином така витримка впливатиме на оптичні властивості отриманих колоїдних розчинів НЧ CdS. На рис. 2 наведено спектри ФЛ колоїдних розчинів НЧ CdS/L-цис після 90 днів витримки. Як бачимо, ефект, описаний для НЧ CdTe у [13], повною мірою виявляється і у випадку НЧ CdS. Спектр ФЛ колоїдного розчину, отриманого унаслідок довготривалої седиментації, складається зі смуги екситонної ФЛ, при розкладі якої можна виділити дві елементарні складові з максимумами 512 та 516 нм, а також широкої смуги в довгохвильовій області, що пов'язана із дефектними станами. Провівши СО, можна одержати колоїдні розчини НЧ CdS, що характеризуються збільшенням інтенсивності та істотним звуженням смуги ФЛ із незначним зміщенням

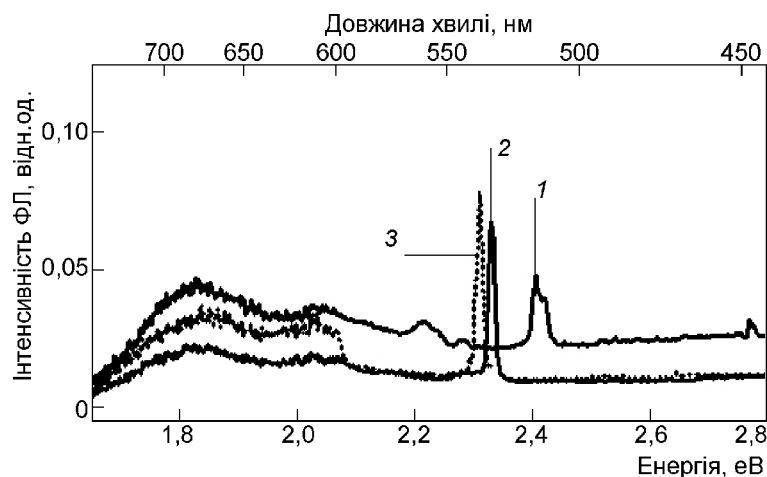


Рис. 2. Спектри ФЛ вихідного колоїдного розчину НЧ CdS/L-цис після 90 днів витримки (1) та осаджених осадів, пептизованих у ДМФА (2) та деіонізованій воді (3)

у довгохвильову область (положення максимумів ФЛ — 532 та 537 нм для розчинів із використанням як дисперсійного середовища відповідно ДМФА та деіонізованої води). Проаналізувавши рис. 2, дійшли висновку, що за рахунок СО можна отримати колоїдні розчини із НЧ CdS, які характеризуються меншою дефектністю структури.

Зауважимо, що, окрім нанорозмірного CdS, після завершення синтезу в отриманому колоїдному розчині залишається також надлишок стабілізатора, іони  $\text{Cl}^-$  та залежно від співвідношення вихідних речовин іони  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Зважаючи на те, що НЧ CdS, синтезовані за даною методикою, характеризуються наявністю на їх поверхні певного заряду, наявність у системі заряджених іонів може призводити до їх взаємодії з НЧ CdS, що, в свою чергу, може спричинити зміну оптичних властивостей системи, зокрема зменшення інтенсивності та квантового виходу ФЛ. Для отримання колоїдних розчинів НЧ CdS, що характеризуються високим квантовим виходом ФЛ, в даній праці розроблено методики вилучення з вихідного розчину сторонніх домішок та розділення його на фракції із меншим розкидом частинок за розмірами. Процедура фракціонування ґрунтується на явищі флокуляції НЧ CdS у разі впливу органічних речовин, в яких досліджували наночастинки є нерозчинними. Процедуру пофракційного осадження проводили при використанні ізопропілового спирту за методикою, розробленою на підставі [14]. Розчин, отриманий після відділення осаду методом СО, переосаджували за допомогою ІПС. Для цього до розчину (10 мл) при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки повільно додавали ІПС (17,5 мл) за кімнатної температури до появи опалесценції. Розчин з ознаками опалесценції центрифугували протягом 10 хв зі швидкістю 2000 хв<sup>-1</sup>. Одержаний флокулят пептизували у деіонізованій воді та ДМФА.

На рис. 3 наведено спектри ФЛ колоїдних розчинів НЧ CdS/L-цис після проведеної постсинтетичної обробки (третья серія експериментів). Унаслідок проведеного осадження вдається отримати колоїдні розчини НЧ CdS із прикметними ФЛ-властивостями. При цьому використання як дисперсійного середовища деіонізованої води дає змогу отримати розчини, у спектрах ФЛ яких є лише вузька смуга із максимумом ФЛ при довжині хвилі 531 нм. При використанні як дисперсійного середовища ДМФА спектр отриманих розчинів має вузьку смугу екситонної лю-

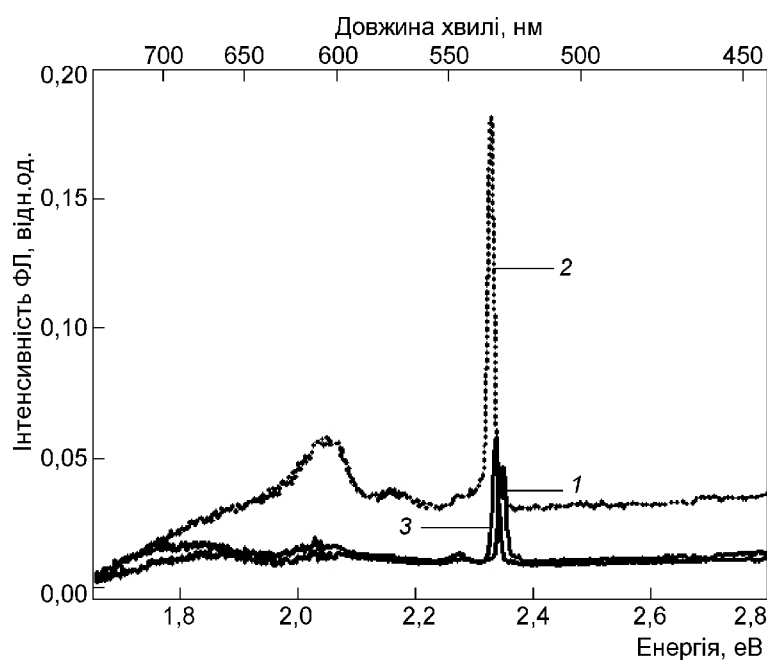


Рис. 3. Спектри ФЛ вихідного розчину НЧ CdS/L-цис (1) та переосаджених осадів, пептизованих у ДМФА (2) та деіонізованій воді (3)

мінесценції із максимумом при довжині хвилі 533 нм, інтенсивність якої в чотири рази перевищує інтенсивність ФЛ вихідного розчину, та дві більш низькоенергетичні смуги в області 565–575 нм і 595–620 нм. Таким чином, дійшли висновку, що використовуючи як дисперсійне середовище ДМФА, можна отримати високолюмінесцентні НЧ CdS у колоїдних розчинах, проте із високим рівнем дефектності структури.

## ВИСНОВКИ

Показано, що дисперсійне середовище відіграє визначальну роль у процесах формування люмінесцентних НЧ CdS у колоїдних розчинах як за відсутності стабілізаторів поверхні наночастинок, так і за наявності стабілізатора L-цис. З'ясовано, що тривала витримка отриманих колоїдних розчинів у анаеробних умовах позитивно впливає на їх оптичні властивості, а седиментаційне осадження дає змогу отримати НЧ CdS зі значно меншим розкидом за розмірами порівняно з вихідним розчином, а також очистити їх від надлишку стабілізатора і продуктів реакції.

**O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, I.O. Mazarchuk,  
V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, V.Y. Morozovska, A.O. Kuryk**

### **INFLUENCE OF CONDITIONS FOR SYNTHESIS OF CdS NANOPARTICLES IN COLLOIDAL SOLUTIONS ON THEIR PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES**

The physicochemical properties of nanosized systems based on CdS, obtaining by colloidal synthesis, have been investigated. Influence of conditions for synthesis on the processes of CdS nanoparticles formation in aqueous solutions has been also determined. It was shown that solvent nature and duration of synthesis significantly influence the colloidal synthesis of CdS nanoparticles. The spectra of photoluminescence of colloidal solutions of CdS NPs have been experimentally investigated directly after their

synthesis and after realization of post-synthetic treatment. It is shown that post-synthetic treatment allows getting colloidal solutions of CdS NPs, that is characterized by less size variation and greater intensity.

**Keywords:** cadmium sulfide, nanoparticles, colloidal solution, photoluminescence spectra.

1. Wang Z.L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – **104**, N 6. – P. 1153–1175.
2. Brus L.E. Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *J. Chem. Phys.* – 1984. – **80**, N 9. – P. 4403–4409.
3. Заводинский В.Г. Квантово-механическое исследование упругих свойств наночастиц и процессов их агломерации // *Российские нанотехнологии.* – 2008. – **2**, № 11–12. – С. 58–62.
4. Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности. – М.: Пульс, 2008. – 192 с.
5. Капинус Е.И. Флуоресцентные свойства наноразмерных сульфидов // *Журн. физ. химии.* – 2011. – **85**, № 4. – С. 748–752.
6. Synthesis and spectral studies of cysteine-capped CdS nanoparticles / A. Priyam, A. Chatterjee, S.K. Das [et. al.] // *Res. Chem. Intermed.* – 2005. – **31**, N 7–8. – P. 691–702.
7. Ma X., Lu G., Yang B. Study of the luminescence characteristics of cadmium sulfide quantum dots in a sulfonic group polyaniline (SPAN) film // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – N 187. – P. 235–238.
8. Півен Н.Г., Щербак Л.П., Фейчук П.І. Вплив рН середовища на оптичні властивості наночастинок кадмій сульфід, стабілізованого L-цистеїном у водному середовищі // *Наук. вісн. ЧНУ. Сер. Хімія.* – 2006. – Вип. 307. – С. 97–102.
9. Динамика излучательной рекомбинации носителей заряда в наночастицах CdS, стабилизированных полиэтиленимином / А.Е. Раевская, А.Л. Строюк, Г.Я. Гродзюк [и др.] // *Науч.-теор. журнал.* – 2010. – **46**, № 5. – С. 265–269.
10. Влияние состава реакционной смеси на получение наночастиц CdS, стабилизированных L-цистеином, и их оптические свойства / Е.В. Крупко, Г.Я. Гродзюк, Ю.Б. Халавка [и др.] // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2011. – **47**, № 2. – С. 99–104.
11. Образование CdS при разложении Cd(n-BuOCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в EtOH и ДМФА. Кристаллическая структура соединения Cd(Ph<sub>3</sub>P)(n-BuOCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · Ph<sub>3</sub>P / С.В. Ларионов, Т.Г. Леонова, Л.А. Глинская [и др.] // *Журн. неорганической химии.* – 2012. – **57**, № 3. – С. 431–438.
12. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине / В.М. Скобеева, В.А. Смынтына, О.И. Свиридова [и др.] // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 2008. – **75**, № 4. – С. 556–562.
13. Вплив стабілізаторів на закономірності формування нанокристалів CdTe в колоїдних розчинах / О.А. Капуш, Л.І. Тришук, В.М. Томашик [та ін.] // *ОПТ.* – Київ: Наук. думка, 2012. – Вып 47. – С. 91–96.
14. CdTe quantum dots precipitation of monodisperse fractions from colloid solutions / O.A. Savchuk, L.I. Trishchuk, I.A. Mazarchuk et al. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics.* – 2010. – **13**, N 4. – P. 428–431.

Інститут фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова  
НАН України  
Проспект Науки, 41  
03028 Київ  
тел./факс: (044) 5255755  
e-mail: savchuk-olja@rambler.ru

Отримано 19.03.2013