

© Капуш О.А.¹, Борук С.Д.², Томашик В.М.¹, Тріщук Л.І.¹, Томашик З.Ф.¹, Будзуляк С.І.¹, Демчина Л.А.¹, Єрмаков В.М.¹, 2015

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,

²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ВПЛИВ ПРИРОДИ ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОКРИСТАЛІВ CdTe/ТГК У КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНАХ І ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКАХ

Досліджено фізико-хімічні властивості низькорозмірних структур на основі кадмій телуриду, отриманого методом колоїдного синтезу. Виявлено, що на властивості отриманих НК CdTe значно впливає природа дисперсійного середовища. Показано, що використання сополімеру вінілацетат-акрилату як матеріалу матриці для трансферу НК CdTe з колоїдних розчинів дозволяє отримати стійкі в часі нетоксичні наногетерогенні плівкові структури, що характеризуються задовільними оптичними властивостями. Проаналізовано основні фотолюмінесцентні характеристики досліджуваних матеріалів.

Ключові слова: кадмій телурид, нанокристал, дисперсійне середовище, сополімер вінілацетат-акрилат, спектри фотолюмінесценції.

Вступ

Дослідження напівпровідникових структур зі зниженою розмірністю – один із напрямків сучасної фізики, який дуже інтенсивно розвивається. Оптичні, магнето- й електрооптичні властивості таких середовищ переважно визначаються ефектами розмірного квантування носіїв у нанокристалах. Ця особливість дає змогу реалізувати в нуль-вимірних структурах властивості, які недосяжні в об'ємних кристалах, і відкриває перспективи їх практичного застосування в приладах оптоелектроніки, лазерної техніки, а також як основи для виробництва надмініатюрних світлодіодів, джерел білого світла, одноелектронних транзисторів, нелінійно-оптичних пристроїв, фоточутливих і фотогоальванічних пристроїв.

Проведені в останні два десятиріччя широкомасштабні дослідження частинок, розміри яких належать до нанометрового діапазону, виявили властивості, що значно відрізняються від тих, які при одному й тому ж хімічному складі характерні для більш масивних частинок (з розмірами порядку 10^{-3} – 10^{-6} м), а також об'ємних твердих тіл [1].

Сучасні методики одержання нанокристалів (НК) CdTe, які широко використовуються в ряді галузей науки та техніки, повинні характеризуватися можливістю отримання великих обсягів зразків із достатнім контролем їх розмірів, форми та дисперсності для того, щоб властивості

окремих НК не усереднювалися неоднорідністю зразка. Одними із найбільш простих і доступних методів отримання нанокристалів кадмій телуриду є рідкофазні методи синтезу, зокрема колоїдний синтез [2, 3]. Разом з тим, останнім часом велика увага приділяється визначенню оптимальних умов синтезу напівпровідникових наночастинок. Як відомо, властивості, зокрема структура, розміри й оптичні властивості наночастинок залежать від природи прекурсорів, стабілізаторів і дисперсійного середовища [4 - 6].

З огляду на все вищесказане, метою даної роботи було дослідження впливу природи дисперсійного середовища на закономірності формування нанокристалів кадмій телуриду в колоїдних розчинах і полімерних плівках.

Методика експерименту. Колоїдний розчин НК CdTe отримували шляхом осадження іонів кадмію іонами телуру в атмосфері аргону у трьохгорлому гетерогенному реакторі напівперіодичної дії в присутності стабілізатора відповідно до методики, описаної раніше в [8]. Як дисперсійне середовище використовували деіонізовану воду, а також 10-50 % водні розчини етиленгліколю (ЕГ). Для стабілізації поверхні НК CdTe в ході синтезу використовували тіогліколеву кислоту (ТГК).

Для формування плівкових структур змішували 51,5 % водний розчин сополімеру вінілацетат-акрилату (густина-10-70 мПа.с, розмір частинок 190-250 нм) із досліджуваним колоїдним розчином НК

CdTe/ТГК у співвідношенні 3:1, наносили на скляну підкладку та витримували при температурі 30°C упродовж 5 годин за відсутності освітлення (мінімальна температура утворення плівок сополімеру – 5°C).

Дослідження оптичних властивостей розчинів проводили у кварцових і полістирольних кюветах, використовуючи для порівняння дисперсійне середовище (деіонізовану воду та водні розчини етиленгліколю). При дослідженні плівкових структур для порівняння знімали характеристики підкладок і сополімеру, осадженого на підкладки без НК CdTe. 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 неохолоджуваним фотопомножувачем ФЭУ-100 з комп'ютерним керуванням розгорткою спектра.

Результати й обговорення

Колоїдний синтез. Метод колоїдного синтезу дозволяє отримати НК CdTe із середнім гідродинамічним радіусом в межах 1-1000 нм та з яскраво вираженими фотолюмінесцентними властивостями. Проте істотний вплив на кінетику росту кристалів здійснюють середовище та умови протікання реакції.

Ріст НК CdTe в ході їх колоїдного синтезу у водних розчинах можна описати тристадійним процесом. На першому етапі в перенасиченому розчині відбувається утворення мікрозародків (кластерів CdTe) з іонів Cd²⁺ та Te²⁻. У даному випадку хімічна реакція проходить лише в місцях найбільшої концентрації іонів Cd²⁺. Остання має місце у вигляді адсорбційних шарів на поверхні сторонньої фази (стабілізатора), тобто зародки розвиваються на вже готових поверхнях, і спонтанне їх утворення в системі практично не відбувається. Підтвердженням такого припущення служить те, що за умови присутності стабілізатора поява НК CdTe в реакційному середовищі відбувається лише після деякого індукційного періоду, необхідного для формування зародків виникаючої фази (про появу НК можна судити за зміною забарвлення розчину). Можна припустити,

що на тривалість індукційного періоду суттєвий вплив здійснює час, необхідний для встановлення контакту між реагуючими речовинами. На користь даної гіпотези свідчить те, що тривалість індукційного періоду зростає при зменшенні концентрацій вихідних реагентів та при збільшенні в'язкості реакційного середовища (при проведенні процесу синтезу в розчинах етиленгліколю різної концентрації). Це, імовірно, зумовлено тим, що іони Cd²⁺ та Te²⁻, які вступають у реакцію, оточені сольватними оболонками, що призводить до необхідності заміни молекул дисперсійного середовища у сольватному шарі іонами реагентів, і, очевидно, потребує подолання певного енергетичного бар'єра. Крім того, судячи з усього, індукційний період закінчується після появи у зародків різко вираженої фізичної поверхні розділу, що зумовлює можливість адсорбції іонів Cd²⁺ та Te²⁻ на цій поверхні. На другому етапі, відбувається збільшення розмірів кластерів при зменшенні ступеня перенасичення розчину. Ці два процеси пов'язані з виштовхуванням молекул води та стабілізатора і визначаються вільною енергією перенасиченого розчину. Протягом цих етапів утворюються кластери CdTe докритичного розміру із сильною розвиненістю поверхні. На третьому етапі, після досягнення критичного розміру, відбувається збільшення розмірів кластерів шляхом дифузійного масопереносу від малих кластерів до більших (розчинення малих кластерів у більших), що стимулюється зменшенням вільної поверхневої енергії нанокристала, причому кінцеві розміри та стабільність НК прямо залежать від природи стабілізатора та дисперсійного середовища.

Роль дисперсійного середовища в ході колоїдного синтезу НК CdTe необхідно пов'язувати із характером процесів сольватації усіх учасників взаємодії (вихідних, проміжних і кінцевих продуктів реакції). У процесах десольватації відбувається перерозподіл електронної густини, що здійснює помітний вплив на процеси міжконтактної взаємодії в реакційному середовищі. Сольватація розчиненої частинки (CdI₂, стабілізатор) супроводжується зміною електронної будови як цієї частинки, так і молекули дисперсійного середовища (деіонізована вода, етиленгліколь), а також зумовлює зменшення ентальпії та ентропії системи. При переході молекули в розчин і подальшої

сольватації її енергія Гіббса понижується. Чим більша теплота (ентальпія) взаємодії розчиненої речовини із розчинником, тим більша при інших однакових умовах розчинність речовини. Деякі сольвати, зокрема гідрати й алкоголяти неорганічних субстратів, характеризуються досить високою міцністю (ентальпія сольватації може наближатися до енергії зв'язку, що становить 100-400 кДж/моль). Сольватується не тільки вихідні речовини, а і проміжні продукти взаємодії (наприклад, комплекси кадмію зі стабілізатором) та кінцеві продукти реакції (НК CdTe). Отже, сольватація суттєво впливає на реакційну здатність частинок. Щоб відбулася реакція утворення CdTe, необхідна енергія, достатня для руйнування сольватної оболонки реагуючих молекул, а сольватація проміжних і кінцевих продуктів може дати виграв в енергії, яка стимулює протікання реакції. Так природа дисперсійного середовища відіграє важливу роль у ході формування НК CdTe в процесі їх синтезу. Доказом цього є той факт, що за умови синтезу НК CdTe у деіонізованій воді із подальшим внесенням у розчин відповідної кількості етиленгліколю не спостерігається помітної зміни оптичних властивостей розчинів. На противагу, коли етиленгліколь присутній у реакційному середовищі під час проведення синтезу, спостерігається зміна оптичних властивостей отриманих дисперсій кадмій телуриду та їх стабільність у часі. Причому чітко спостерігається залежність зміни властивостей отриманих розчинів НК CdTe від концентрації етиленгліколю в реакційному середовищі (рис. 1).

Із рис. 1 видно, що використання розчинів етиленгліколю як дисперсійного середовища в ході синтезу дозволяє отримати колоїдні розчини, смуги ФЛ яких характеризуються значним зсувом у короткохвильову область у порівнянні із відповідними водними розчинами. Із рис. 1.б. видно, що при використанні як дисперсійного середовища розчинів етиленгліколю ширина спектральних ліній ФЛ залишається практично однаковою для всього діапазону концентрацій. При збільшенні концентрації етиленгліколю від 10 % до 50 % спостерігається поступове зміщення спектра в довгохвильову область. Імовірно, це є наслідком того, що збільшення молекулярної маси розчинника та в'язкості середовища в порівнянні з водою призводять до збільшення інерційності процесу росту

зародків НК, у результаті чого утворюються частинки із незначним розкидом за розмірами...

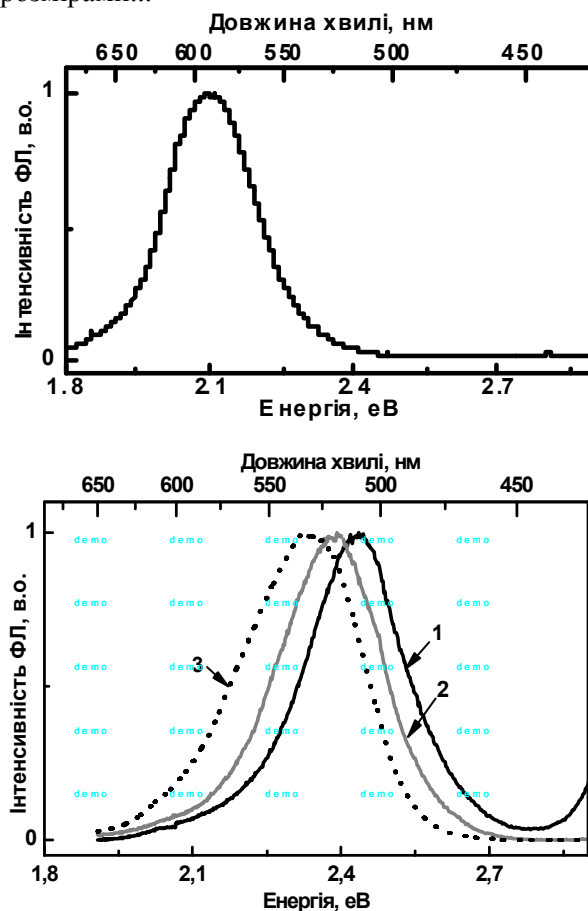


Рис. 1. Спектри ФЛ колоїдних розчинів НК CdTe/ТГК, отриманих при використанні як дисперсійного середовища води (а) та розчинів етиленгліколю (б) з концентраціями 10 % (1), 25 % (2), 50 % (3).

Гідроксильні групи етиленгліколю також можуть конкурувати з молекулами ТГК у процесі модифікування поверхні НК CdTe, що росте, створюючи щільний ізолюючий шар навколо частинки і збільшуючи ступінь стабілізації за рахунок електричного та стеричного факторів. Проте надмірно висока концентрація етиленгліколю може призводити до зменшення швидкості зародкоутворення, і, як наслідок, в системі будуть формуватися НК більших розмірів. Отже, стабільність таких систем у часі буде помітно зменшуватися.

Установлено, що в ході синтезу CdTe найбільш оптимальна концентрація етиленгліколю в реакційному середовищі становить 10 %. Так, зберігання протягом 6 місяців отриманих за таких умов дисперсій кадмій телуриду не призводить до суттєвих змін їх оптичних властивостей, спостерігається тільки незначна спектральна

дифузія. У розчинах з концентрацією етиленгліколю понад 10 % відбувається коагуляція НК CdTe. Протягом кількох місяців спостерігається поступове просвітлення колоїдного розчину, а в осад випадають агрегати, забарвлення яких тим інтенсивніше, чим більша концентрація кадмій телуриду в розчині. Це є прямим доказом утворення агрегатів нанокристалів кадмій телуриду більшого розміру.

Формування наногетерогенних плівкових структур.

Також зазначимо, що, за літературними даними, колоїдний синтез – одним із найбільш простих і доступних методів отримання НК CdTe. Проте їх широке застосування як робочих елементів різноманітних приладів неможливе через те, що вони знаходяться у рідкофазному стані. Тому на даний час актуальним завданням є підбір матеріалів і розробка ефективних методик трансферу НК CdTe із колоїдних розчинів у полімерні матриці. У даній роботі

також досліджено зміну оптичних властивостей НК CdTe, отриманих при використанні як дисперсійного середовища деіонізованої води та водного розчину ЕГ, у ході їх інкорпорації у полімерні матриці сополімеру полівінілацетат акрилату.

Аналіз даних, отриманих у попередньому розділі показує, що етиленгліколь як компонент дисперсійного середовища у процесі колоїдного синтезу НК CdTe відіграє роль промотора стабілізації поверхні утворених частинок дисперсної фази, а оптимальна концентрація етиленгліколю становить 10%. У [3] показано, що оптимальним співвідношенням концентрацій $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$ для отримання НК CdTe є співвідношення 8:1.

На рис. 2 наведено нормовані спектри ФЛ НК CdTe, стабілізованих індивідуально ТГК (рис. 2, а) та ТГК з додаванням ЕГ як промотора стабілізації при співвідношенні вихідних концентрацій $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}] = 8:1$ (рис. 2, б).

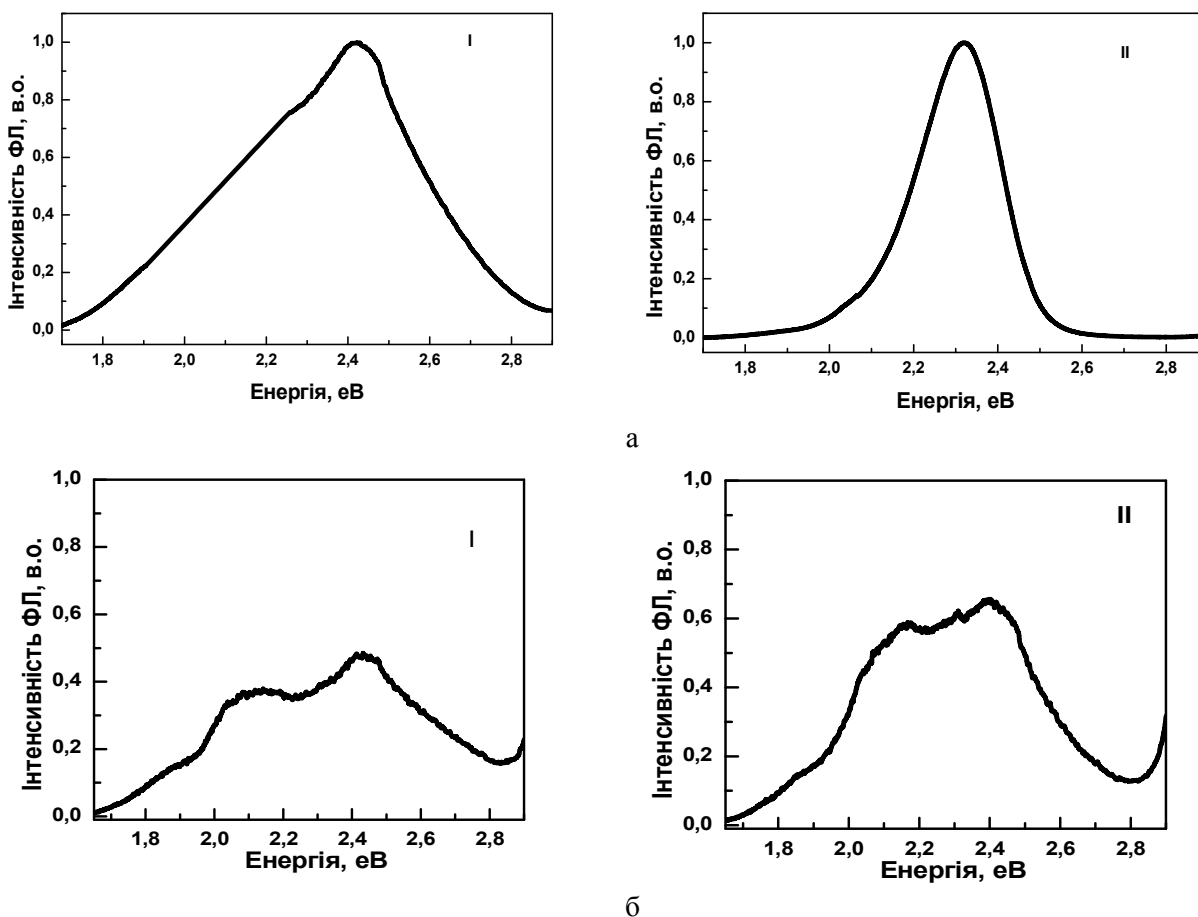


Рис. 2. Спектри ФЛ колоїдних розчинів (а) та плівкових структур (б) на основі НК CdTe/ТГК, дисперсійне середовище – вода (I) та 10% розчин етиленгліколю (II).

Спектр ФЛ НКCdTe/ТГК (рис. 2, а) є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації, зумовлених анігіляцією вільних екситонів та рекомбінацією через поверхневі рівні, створені дефектами. Спектр ФЛ НК CdTe/ТГК являє собою смугу, яка виникає в результаті перекривання двох індивідуальних смуг свічення, локалізованих у двох областях видимого діапазону. У високоенергетичній області реєструється смуга, зумовлена екситонним механізмом рекомбінації, а в низькоенергетичній – смуга, пов'язана із дефектними станами (рис. 2, а I, б I). Спектр ФЛ НК CdTe/ТГК, отриманих при використанні ЕГ як промотора ТГК являє собою відносно вузьку смугу екситонної люмінесценції. Отже аналіз отриманих спектрів ФЛ приводить до висновку, що використання ЕГ як промотора ТГК дозволяє зменшити дефектність і розкид за розмірами отриманих частинок кадмій телуриду.

На рис. 2 також наведено нормовані спектри ФЛ наногетерогенних структур НК CdTe/ТГК/сополімер вінілхлорид-акрилату (рис. 2, б I) та НК CdTe/ТГК/ЕГ/сополімер вінілхлорид-акрилату (рис. 2, б II). З рис. 2 видно, що в обох випадках смуги ФЛ отриманих наноструктур є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації, зумовлених анігіляцією вільних екситонів і рекомбінацією через поверхневі рівні, створені дефектами. Положення максимумів ФЛ в обох випадках збігаються, з чого можна судити про однотипність структур, що утворюються. Проте за умови використання ЕГ як промотора ТГК інтенсивність ФЛ помітно збільшується.

Висновки: Отже, можна зробити висновок, що використання сополімеру вінілацетат-акрилату як матеріалу матриці для трансферу НК CdTe з колоїдних розчинів дозволяє отримати стійкі в часі нетоксичні наногетерогенні плівкові структури, що характеризуються задовільними оптичними властивостями. При цьому використання даного полімеру дає можливість знизити собівартість отриманих структур у порівнянні з описаними в літературі за рахунок використання відносно дешевого матеріалу, що виробляється у промисловості великотоннажними партіями. Також у результаті проведених досліджень встановлено, що для трансферу в плівки сополімеру вінілацетат-акрилату з колоїдних розчинів доцільно використовувати НК CdTe, стабілізовані ТГК із використанням ЕГ як

промотора стабілізації.

Список літератури

1. Savchuk O. A. Effect of adhesion energy on the adsorption of CdTe modifiers / O. A. Savchuk, S. D. Boruk, S. G. Dremlyuzhenko, I. M. Yuriyuk, V. M. Tomaschuk // Chemistry of metals and alloys. - 2011. - Vol. 4, № 3-4. - С. 219-222.
2. Капуш О.А. Вплив природи стабілізаторів та рН середовища на закономірності формування нанокристалів CdTe в колоїдних розчинах / О.А. Капуш, Л.І. Тріщук, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, І.С. Бабічук, С.Д. Борук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012- Том.13 №4 - с.1022-1027.
3. Kapush O.A. Effect of Thioglycolic Acid on the Stability and Photoluminescence Properties of Colloidal Solutions of CdTe Nanocrystals / O.A. Kapush, L. I. Trishchuk, V. N. Tomashik, Z. F. Tomashik // Inorganic Materials, 2014, Vol. 50, No. 1, pp. 13–18.
4. J.D. Bryan, D.R. Gamelin. Doped semiconductor nanocrystals: synthesis, characterization, physical properties, and applications // Prog.Inorg.Chem., 54, pp. 47-126 (2005).
5. Nanoscale Materials in Chemistry , Eds. Kenneth J. Klabunde.- John Wiley & Sons, Inc., 285 p. (2001).
6. Kapush O.A. Effect of Solvent Nature on the Stability of Highly Dispersed and Nanosized Cadmium Telluride / O.A. Kapush, L. I. Trishchuk, V. N. Tomashik, Z. F. Tomashik, S. D. Boruk // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013, Vol. 58, No. 10, pp. 1166–1171.

References

1. Savchuk O. A. Effect of adhesion energy on the adsorption of CdTe modifiers / O. A. Savchuk, S. D. Boruk, S. G. Dremlyuzhenko, I. M. Yuriyuk, V. M. Tomaschuk // Chemistry of metals and alloys. - 2011. - Vol. 4, № 3-4. - С. 219-222.
2. Kapush O.A. Vpliv prurodu stabilizatoriv ta pH ceredovusha na zakonomirnosti formuvannay nanokristaliv CdTe v koloidnych rozchunah / O.A. Kapush, L. I. Trishchuk, V. N. Tomashik, Z. F. Tomashik, I.S. Babiychuk, S. D. Boruk // Fizuka i chimia tverdgo tila. – 2012- Tom.13 №4 - s.1022-1027.
3. Kapush O.A. Effect of Thioglycolic Acid on the Stability and Photoluminescence

- Properties of Colloidal Solutions of CdTe Nanocrystals / O.A. Kapush, L. I. Trishchuk, V. N. Tomashik, Z. F. Tomashik // *Inorganic Materials*, 2014, Vol. 50, No. 1, pp. 13–18.
4. J.D. Bryan, D.R. Gamelin. Doped semiconductor nanocrystals: synthesis, characterization, physical properties, and applications // *Prog.Inorg.Chem.*, 54, pp. 47–126 (2005).
5. *Nanoscale Materials in Chemistry*, Eds. Kenneth J. Klabunde.- John Wiley & Sons, Inc., 285 p. (2001).
6. Kapush O.A. Effect of Solvent Nature on the Stability of Highly Dispersed and Nanosized Cadmium Telluride / O.A. Kapush, L. I. Trishchuk, V. N. Tomashik, Z. F. Tomashik, S. D. Boruk // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, Vol. 58, No. 10, pp. 1166–1171

Summary

Kapush O. A., Boruk S. D.*, Tomashyk V. M., Trischuk L. I., Tomashyk Z. F., Budzulyak S. I., Demchyna L. A., Ermakov V. M., 2015

V. E. Lashkaryov Institute of semiconductors physics NAS of Ukraine,

* Yu. Fedkovych National University of Chernivtsi

INFLUENCE OF DISPERSION MEDIUM NATURE ON FORMATION OF CDTE/TGK NANOCRYSTALS FORMATION IN COLLOID SOLUTIONS AND POLYMER FILMS

Some physico-chemical properties of the low-dimensional structures formed from the CdTe obtained by colloid synthesis method have been investigated. An influence of dispersion medium on some properties of the nanocrystals has been determined. It was found that the stable non-toxic nanoheterogeneous film-structures can be synthesized by using vinylacetate-acrylate copolymer as the matrix source material for CdTe nanocrystals transferring from colloid solutions. These structures exhibit high optical properties. Main photoluminescence characteristics of the synthesized materials have also been determined.

Key words: cadmium telluride, nanocrystal, dispersion medium, vinylacetate-acrylate copolymer, photoluminescence spectra.