© Капуш О. А.¹, Мазарчук І. О.¹, Тріщук Л. І.¹, Морозовська В. Й.¹, Борук С. Д.²,
Будзуляк С. І.¹, Корбутяк Д. В.¹, Кульчицький Б. Н.¹, Косінов О. Г.¹, Абасзаде Р. Г.³, 2019

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

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

³ Інститут фізики НАН Азербайджану

ВПЛИВ ПРИРОДИ ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ CdTe В ПРОЦЕСІ СЕДИМЕНТАЦІЙНОГО ОСАДЖЕННЯ

Досліджено фізико-хімічні властивості низькорозмірних структур на основі CdTe, отриманого методом колоїдного синтезу. Вивчено закономірності отримання концентрованих колоїдних розчинів НК CdTe, стабілізованих тіогліколевою кислотою, а також подальшого осадження монодисперсних фракцій з вихідних полідисперсних розчинів. Визначено роль природи дисперсійного середовища в процесах постсинтетичної обробки отриманих розчинів. Отримано та проаналізовано спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції досліджуваних матеріалів безпосередньо після завершення синтезу та після постсинтетичної обробки.

Ключові слова: напівпровідник, кадмій телурид, нанокристал, дисперсійне середовище, спектри оптичного поглинання, спектри фотолюмінесценції.

Вступ

На сучасному етапі розвитку фізики напівпровідників одним із основних наукових напрямів є розв'язання проблеми модифікації або принципової зміни властивостей напівпровідників, що передбачає розширення їх функціональних можливостей у різних галузях застосування (медицині, спінтроніці, оптоелектроніці та ін.). Розв'язання цих проблем базується в основному на зменшенні розмірів напівпровідників, легуванні їх домішками різної природи, створенні композитних плівок [1].

Одержання нанорозмірних структур заданого розміру та ступеня дисперсності є складним завданням якому присвячені численні дослідження. Розроблено різні методи одержання напівпровідникових нанокристалів (НК) [2-6]. Основним недоліком майже всіх цих методів є складність керування розміром одержуваних НК, унаслідок чого простежено широкий розподіл часток за розмірами. Методи водного синтезу колоїдних НК халькогенідів кадмію привертають велику увагу, оскільки більшість з них відносно прості та безпечні [7-14]. НК CdTe, як і НК інших халькогенідів металів, можуть мати як яскраву, так і гостру екситонну фотолюмінесценцію (ФЛ) без проявів дефектних станів, що є спільними для інших сполук [7,15]. Колоїдний синтез дозволяє контролювати розмір і поверхневі властивості НК, причому

оптимальний розподіл розмірів становить ~ 5% [7]. Проте властивості НК, отриманих методами колоїдного синтезу, залежать від багатьох параметрів технологічного процесу (температури, природи дисперсійного середовища та стабілізатора, концентрації вихідних компонентів і їх співвідношення, рН розчину, постсинтетичних обробок) [10,16].

Метою даної роботи є дослідження закономірностей отримання монодисперсних розчинів кадмій телуриду шляхом концентрування та седиментаційного осадження монодисперсних фракцій з вихідного колоїдного розчину.

Експериментальна частина

Синтез нанокристалів CdTe проводили за типовою методикою [6] в установці для отримання низькорозмірних структур типу A^{II}Te в колоїдних розчинах на базі ізотермічного гетерогенного реактора напівперіодичної дії для низькотемпературних некаталітичних процесів.

Концентрація вихідного розчину складала $C_{\text{CdTe}} = 1,1 \times 10^{-5}$ моль/л, а середній розмір НК CdTe – $d = 2$ нм. Розчин концентрували в 3 рази шляхом ротаційного випаровування дисперсійного середовища в реверсному режимі зміни температури в межах 50-90° С при постійному перемішуванні.

Фракціонування отриманого розчину проводили відповідно до методики седиментацій-

ного осадження. Для цього до вихідного розчину при температурі 30° С при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки прикапували ізопропіловий спирт (ІПС) до появи опалесценції. Розчин з ознаками опалесценції центрифугували 10 хв. Отриманий флокулянт пептизували, а до супернатанту додавали чергову порцію ІПС. Умови осадження наведено в табл. 1.

Таблиця 1

№ фракції	V ІПС, мл	V центрифугування, хв	Дисперсійне середовище
1	18	1000	6 мл H ₂ O
			6 мл ДМФА
			6 мл H ₂ O + 0,9 мл 0,2 М NaOH
2	20	1500	6 мл H ₂ O
			6 мл ДМФА
			6 мл H ₂ O + 0,9 мл 0,2 М NaOH
3	20	2000	6 мл H ₂ O
			6 мл ДМФА
			6 мл H ₂ O + 0,9 мл 0,2 М NaOH

Контроль оптичних властивостей проводили шляхом дослідження спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції. Збудження ФЛ здійснювалося He-Cd лазером з довжиною хвилі 325,0 нм і потужністю 10 мВт. Спектри ФЛ реєструвалися за допомогою автоматизованої установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного неохолоджуваним фотопоможувачем ФЭУ-100. Спектри ФЛ вимірювали при кімнатній температурі.

Результати та їх обговорення

Аналіз спектрів оптичного поглинання та інтенсивності люмінесценції колоїдних НК CdTe (рис. 1-4) показує, що природа дисперсійного середовища суттєво впливає на їх оптичні властивості.

Спектри оптичного поглинання фракцій НК CdTe, отриманих при розчиненні флокул у деіонізованій воді (рис. 1) та у деіонізованій воді з додаванням NaOH (рис. 3), мають однаковий характер. Проте додаванням NaOH призводить до зсуву максимуму поглинання на 8-12 нм у довгохвильову область. Це дозволяє зробити припущення про те, що додаванням NaOH до колоїдного розчину НК CdTe в ході седиментаційного осадження

призводить до укрупнення частинок кадмій телуриду. При цьому додаванням NaOH

Рис. 1. Спектри поглинання фракцій НК CdTe із пептизацією флокул у деіонізованій воді: 1-3 – номер фракції

Рис. 2. Спектри ФЛ фракцій НК CdTe із пептизацією флокул у деіонізованій воді: 1-3 – номер фракції

Рис. 3. Спектри поглинання фракцій НК CdTe із пептизацією флокул у 6 мл H₂O + 0,9 мл 0,2 М NaOH: 1-3 – номер фракції

Рис. 4. Спектри ФЛ НК CdTe із подальшою пептизацією флокул у 6 мл H_2O + 0,9 мл 0,2 М NaOH: 1-3 – номер фракції

призводить до гасіння фотолюмінесценції (рис. 2, 4). Можна припустити, що в ході седиментаційного осадження відбувається вимивання ТГК до критичної концентрації, відтак унаслідок недостатньої стабілізації поверхні НК CdTe відбувається швидка агрегація частинок і спостерігається втрата седиментаційної стійкості розчину, що зумовлює гасіння ФЛ.

Аналіз спектрів оптичного поглинання (рис. 5) та фотолюмінесценції (рис. 6) фракцій колоїдного розчину НК CdTe, отриманих при використанні ДМФА як дисперсійного середовища в ході седиментаційного осадження, дозволяє зробити висновок про те, що природа дисперсійного середовища суттєво впливає на оптичні властивості НК CdTe.

Рис. 5. Спектри поглинання фракцій НК CdTe із подальшою пептизацією флокул у ДМФА: 1-3 – номер фракції

Рис. 6. Спектри ФЛ ДМФА (А) та фракцій НК CdTe із пептизацією флокул у ДМФА: 1-3 – номер фракції

Максимуми спектрів ОП, що відповідають першому екситонному переходу усіх фракцій, зсуваються в довгохвильову область і змінюють свою форму (рис. 5) у порівнянні з відповідними спектрами для водних фракцій (рис. 1). При цьому інтенсивність ФЛ першої та другої фракцій НК CdTe у ДМФА приблизно на 100 в.о. перевищує інтенсивність ФЛ водних фракцій, що можна пояснити тим, що ДМФА, на відміну від деіонізованої води, не вимиває ТГК з поверхні НК CdTe.

Проте дана гіпотеза не пояснює гасіння ФЛ третьої фракції НК CdTe у ДМФА. Аналіз спектра ОП (рис. 5) дозволяє також припустити, що використання ДМФА як дисперсійного середовища в ході седиментаційного осадження НК CdTe призводить до збільшення розмірів частинок. При цьому збільшення інтенсивності ФЛ зумовлене меншою дефектністю поверхні НК CdTe в ДМФА, а гасіння ФЛ третьої фракції можна пояснити агрегацією НК CdTe.

Висновки

Установлено, що додаванням NaOH до водного розчину НК CdTe в ході седиментаційного осадження призводить до укрупнення частинок кадмій телуриду та гасіння ФЛ внаслідок вимивання ТГК до критичної концентрації та швидкої агрегації частинок через недостатню стабілізацію поверхні НК CdTe. Показано, що використання ДМФА як дисперсійного середовища в ході седиментаційного осадження НК CdTe призводить до довгохвильового зсуву максимумів спектрів оптичного поглинання, що відповідають першому екситонному переходу, та підвищення інтенсивності ФЛ розчинів унаслідок збіль-

шення розмірів частинок і зменшення дефектності їх поверхні.

Література

1. Федів В.І. Дослідження процесу синтезу, властивостей і напрямків використання наночастинок та наноструктур на основі напівпровідників // *Buk. Med. Herald.* – 2014 – № 4 (72) – С. 187.
(Fediv V.I. Doslidzhennja procesu syntezu, vlastyvostej i naprjamkiv vykorystannja nanochastynok ta nanostruktur na osnovi napivprovodnykiv // *Buk. Med. Herald.* – 2014 – N 4 (72) – S. 187.)
2. Liu W., Herrmann A.K., Bigall N.C., Rodriguez P., Wen D., Oezaslan M., Schmidt T.J., Gaponik N., Eychmüller A. Noble metal aerogels-synthesis, characterization, and application as electrocatalysts // *Acc. Chem. Res.* – 2015 – №48 – P. 154–162.
3. Triboulet R. Fundamentals of the CdTe synthesis // *J. Alloys Compd.* – 2004 – T. 371 – P. 67–71.
4. Semaltianos N.G., Logothetidis S., Perrie W., Romani S., Potter R.J., Sharp M., French P., Dearden G., Watkins K.G. II–VI semiconductor nanoparticles synthesized by laser ablation // *Appl. Phys.* – № 94 – P. 641–647.
5. Terekhin V.V., Dement'eva O.V., Rudoy V. M. Formation of ordered nanoparticle assemblies by block copolymer lithography methods // *Russ. Chem. Rev.* – 2011 – № 80 – P. 453–472.
6. Kapush O.A., Trishchuk L.I., Tomashik V.N., Tomashik Z.F., Boruk S.D., Zynyuk O.V. Preparation of concentrated monodisperse colloidal solutions of CdTe nanocrystals // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2015 – № 60 – 1258–1262.
7. Gaponik N., Talapin D.V., Rogach A.L., Hoppe K., Shevchenko E.V., Kornowski A., Eychmu A., Weller H. Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes // *J. Phys. Chem.* – 2002 – № 106 – P 7177–1785.
8. Jing L., Kershaw S.V., Li Y., Huang X., Rogach A.L., Gao M. Aqueous Based Semiconductor Nanocrystals // *Chem. Rev.* – 2016 – № 116 – P. 10623–10730.
9. Lesnyak V., Gaponik N., Eychmu A. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach // *Chem. Soc. Rev.* – 2013 – № 42 – P. 2905–2929.
10. Kulakovich O.S., Korbutyak D.V., Kalytchuk S.M., Budzulyak S.I., Kapush O.A., Trishchuk L.I., Vaschenko S.V., Stankevich V.V., Ramanenka A.A. Influence of conditions for synthesis of CdTe nanocrystals on their photoluminescence properties and plasmon effects // *J. Appl. Spectrosc.* – 2012 – № 79 – P. 774–780.
11. Raevskaya A., Rosovik O., Kozytskiy A., Stroyuk O., Dzhagan V., Zahn D.R. Nonstoichiometric Cu–In–S@ZnS nanoparticles produced in aqueous solutions as light harvesters for liquid-junction photoelectrochemical solar cells // *RSC Adv.* – 2016 – № 6 – P. 100145–100157.
12. Guhrenz C., Sayevich V., Weigert F., Hollinger E., Reichhelm A., Resch-genger U., Gaponik N., Eychmu A. Transfer of Inorganic-Capped Nanocrystals into Aqueous Media // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017 – №8 – P. 5573–5578.
13. Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Y., Dzhagan V.M., Valakh M.Y., Zahn D.R. Optical study of CdS- and ZnS-passivated CdSe nanocrystals in gelatin films // *J. Phys. Condens. Matter* – 2007 – № 19 – P. 386237.
14. Raevskaya A., Lesnyak V., Haubold D., Dzhagan V., Stroyuk O., Gaponik N., Zahn D.R., Eychmüller A. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag-In-S and Ag-In-S/ZnS Quantum Dots // *J. Phys. Chem.* – 2017 – № 121 – P. 9032–9042.
15. Osovsky R., Kloper V., Kolny-Olesiak J., Sashchiuk A., Lifshitz E. Optical Properties of CdTe Nanocrystal Quantum Dots, Grown in the Presence of CdO Nanoparticles // *J. Phys. Chem.* – 2007 – № 111 – P. 10841–10847.
16. Khomyakov E.G. Colloidal synthesis of CdSe and CdSe / CdS luminescent nanoparticles in water-ethanol medium (in Russian) // *Bull. Kazan Technol. Univ.* – 2012 – № 15 – P. 45–47.

Summary

Kapush O. A.¹, Mazarchuk I. O.¹, Trishchuk L. I.¹, Morozovska V. Y.¹, Boruk S. D.², Budzulyak S. I.¹, Korbutyak D. V.¹, Kulchitsky B. N.¹, Kosinov O. G.¹, Abaszade R. G.³

¹ V. Ye. Laskaryov Institute of semiconductors physics, NAS of Ukraine

² Yu. Fedkovych National University of Chernivtsi

³ Institute of physics, NAS of Azerbaijan

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE DISPERSION MEDIUM ON THE OPTICAL PROPERTIES OF CdTe NANOCRYSTALS DURING SEDIMENTATION DEPOSITION

The physicochemical properties of low-dimensional structures based on CdTe obtained are investigated by the method of colloidal synthesis. The analysis of the optical absorption spectra and the luminescence intensity of the CdTe colloidal NCs showed that the nature of the dispersion medium significantly affects their optical properties. The optical absorption spectra of the CdTe NK fractions obtained by dissolving the flocs in deionized water and in deionized water with the addition of NaOH have been shown to have the same character. However, the addition of NaOH results in a shift of the absorption maximum by 8-12 nm into the longwave region. This suggested that the addition of NaOH to the colloidal solution of NK CdTe during sedimentation deposition leads to the aggregation of cadmium telluride particles. The addition of NaOH results in the quenching of photoluminescence. It can be assumed that during the sedimentation deposition there is a leaching of THC to a critical concentration, therefore, due to insufficient stabilization of the surface of the NC CdTe, a rapid aggregation of particles occurs and a loss of sedimentation stability of the solution is observed, which causes the PL quenching. The analysis of the optical absorption and photoluminescence spectra of the fractions of the colloidal solution of NC CdTe obtained by using DMF as a dispersion medium during the sedimentation deposition leads to the conclusion that the nature of the dispersion medium significantly affects the optical properties of CdTe NC. The maxima of the OP spectra corresponding to the first exciton transition of all fractions are shifted to the longwave region and change their shape compared to the corresponding spectra for the aqueous fractions. In this case, the PL intensity of the first and second fractions of CdTe NC in DMF is approximately 100 ppm. exceeds the PL intensity of the aqueous fractions, which can be explained by the fact that DMF, unlike deionized water, does not wash out THC from the surface of the CdTe NC.

Keywords: semiconductor, cadmium telluride, nanocrystal, dispersion medium, optical absorption spectra, photoluminescence spectra.