

---

# ХИМИЯ

---

УДК 544.774:546.48/24

**О.А. Капуш, Л.И. Трищук, В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, С.И. Будзуляк, А.О. Курик,  
В.Н. Ермаков**

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КОЛЛОИДНОГО СИНТЕЗА

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, г. Киев

Исследованы оптические свойства наноразмерных структур теллурида кадмия, полученных методом коллоидного синтеза. Проанализированы фотолюминесцентные характеристики нанокристаллов CdTe, стабилизованных тиогликоловой кислотой и желатином в коллоидных растворах, а также осажденных на стеклянных подложках. Установлено, что полосы ФЛ НК CdTe в коллоидных растворах являются суперпозицией двух каналов излучательной рекомбинации, предопределенных аннигиляцией свободных экситонов и рекомбинацией через поверхностные уровни, созданные дефектами. Установлено, что осаждение НК CdTe/ТГК из коллоидного раствора на стеклянную подложку приводит к стремительному росту интенсивности дефектной полосы ФЛ и уменьшению интенсивности экситонной полосы с ее одновременным смещением в длинноволновую область, а осаждение НК CdTe/желатин из коллоидного раствора наоборот, приводит к смещению спектра их ФЛ в коротковолновую область. Показано, что применение желатина значительно повышает устойчивость дисперсных систем.

**Ключевые слова:** теллурид кадмия, тиогликоловая кислота, желатин, нанокристалл, коллоидный синтез, спектр фотолюминесценции.

### **Введение**

Прогресс в развитии наносистем и технологий характеризуется широким взаимопроникновением идей и разработок, интеграцией материалов, методов и процессов. Широкое применение полупроводниковых материалов в современных нанотехнологиях в настоящее время требует, в частности, оптимизации существующих и разработки новых научно обоснованных методик получения тонких пленок на основе соединений типа  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ , пригодных для использования при изготовлении оптоэлектронных приборов для наноэлектроники.

Согласно литературным данным коллоидный синтез является одним из самых простых и доступных методов получения НК CdTe [1,2]. Коллоидные растворы полупроводниковых НК обладают рядом практически важных свойств [хорошая кристалличность, узкие полосы фотолюминесценции (ФЛ), значительные сдвиги Стокса, высокий квантовый выход, фотостабильность]. Однако их широкое применение в качестве рабочих элементов различных приборов невозможно, потому что они находятся в жид-

кофазном состоянии. Поэтому сейчас активно развиваются методы внедрения НК полупроводников в твердую матрицу или получения компактных слоев, которые можно использовать при изготовлении таких элементов. Для этого используются такие методы как техника послойного нанесения [3], технология Ленгмюра-Блоджетт [4], контролируемая электрическим полем многослойная адсорбция [5], синтез в свободно самоорганизующихся пленках [6], в полимерах [6,7] и в стеклянных матрицах [8].

Известно, что в процессе синтеза полупроводниковых НК, а также для их дальнейшего эффективного использования, большое значение имеет природа поверхности частиц. Влияя на ее свойства, можно контролировать скорость роста НК и тем самым задавать размеры частиц. Стабилизирующее покрытие, например – тиогликоловая кислота (ТГК), препятствует агрегации частиц дисперсной фазы и поэтому является определяющей составляющей формирования НК CdTe на начальной стадии синтеза. ТГК также отвечает за устойчивость НК в водной дисперсионной среде (при отсутствии ста-

билизатора происходит мгновенная агрегация полученных частиц). Взаимодействие катионов  $Cd^{2+}$  с  $H_2Te$  в присутствии тиогликолевой кислоты приводит к образованию прозрачных золей  $CdTe$ , которые сохраняют агрегатную устойчивость в течение нескольких месяцев. Однако известно, что НК  $CdTe$ , синтезированные в водной среде и стабилизированные ТГК или другими сульфидрильными соединениями, легко деградируют в результате окисления или гидролиза, следствием чего является значительное падение интенсивности фотолюминесценции НК. Кроме того, стабилизированные таким образом НК непригодны для дальнейших биологических и медицинских исследований из-за их токсичности [9].

Желатин представляет собой линейный высокоасимметричный полипептидный полимер белковой природы, элементарное звено которого представлено в изоэлектронном состоянии в виде формулы  $H_2N-R_1-COOH$ , состоящей из аминовых ( $H_2N$ ), карбоксильных ( $COOH$ ), полярных и неполярных основных и кислотных групп ( $R_1$ ). Благодаря этому желатин является хорошей дисперсионной средой дляnano- и микрочастиц. Желатиновые растворы способны образовывать гели, из которых при полимеризации получаются достаточно прочные и прозрачные пленки. При этом желатин является обратно коагулирующим коллоидом, что позволяет использовать его для стабилизации поверхности НК не только путем их включения в полимерные пленки желатина, но и позволяет получать коллоидные растворы НК  $CdTe$ , в которых желатин выступает в роли стабилизатора. Кроме того, желатин является доступным, дешевым и нетоксичным материалом [10].

Целью настоящей работы является исследование процессов формирования нанокристаллов  $CdTe$ , стабилизированных тиогликолевой кислотой и желатином, в коллоидных растворах и осажденных на стеклянные подложки, а также изучение фотолюминесцентных свойств полученных систем.

#### **Экспериментальная часть**

Коллоидный раствор НК  $CdTe$  получали по методике, описанной в работе [2].

Замещение стабилизатора ТГК на желатин осуществляли согласно методике, описанной в работе [11], с внесением некоторых изменений. Для этого готовили 20 мл 5% раствора желатина при температуре 60–70°C и постоянном перемешивании, после чего раствор охлаждали до комнатной температуры. Затем к этому раствору медленно добавляли 20 мл ацетона и выдерживали 2 ч для прохождения в системе процессов полимеризации желатина. Раствор отделяли методом декантации, а полученный желатин

новый диск растворяли в 20 мл коллоидного раствора НК  $CdTe$ , стабилизованных ТГК. Затем к смеси НК  $CdTe$ –желатин по каплям добавляли 15 мл ацетона до помутнения раствора. Для предотвращения процесса полимеризации желатина к образованной смеси добавляли 1 мл раствора ингибитора полимеризации – формальдегида, и выдерживали смесь 24 ч при комнатной температуре. Удаление десольватационного агента, избыточного свободного желатина и НК осуществляли путем двукратного центрифugирования со скоростью 10 тыс. мин<sup>-1</sup> в течение 10 мин. После этого проводили экстракцию НК  $CdTe$  путем смешивания полученного раствора с изопропиловым спиртом до появления опалесценции и центрифугировали полученную смесь 10 мин со скоростью 10 тыс. мин<sup>-1</sup>.

Для формирования пленочных структур каплю коллоидного раствора НК  $CdTe$  объемом 0,05 мл наносили на предварительно очищенную подложку и выдерживали при температуре 30°C в течение 5 ч.

Контроль оптических свойств исследуемых структур проводили путем исследования спектров их фотолюминесценции. Поскольку данные НК характеризуются широким спектром возбуждения (от ближнего ультрафиолета до дальней красной области), но максимальный молярный коэффициент экстинкции демонстрируют при возбуждении УФ-светом [12], то возбуждение ФЛ осуществляли Не–Cd лазером с длиной волны 325,0 нм и мощностью 10 мВт. Регистрировали сигнал ФЛ с помощью установки на основе спектрометра МДР-23, оснащенного неохлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-100 с компьютерным управлением разверткой спектра. Исследование оптических свойств растворов проводили в кварцевых и полистирольных кюветах, используя для сравнения дисперсионную среду. Спектры ФЛ измеряли при комнатной температуре.

#### **Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 представлены нормированные спектры ФЛ полученных коллоидных растворов НК  $CdTe$ , стабилизированных ТГК (кривая 1) и желатином (кривая 2). Для анализа сложных полос ФЛ осуществлялось их разложение на элементарные путем аппроксимации полосами гауссовской формы. Из рис. 1 видно, что в обоих случаях полосы ФЛ являются суперпозицией двух каналов излучательной рекомбинации, предопределенной аннигиляцией свободных экситонов и рекомбинацией через поверхностные уровни, созданные дефектами. Спектр ФЛ НК  $CdTe$ , стабилизированных ТГК представляет собой полосу, которая возникает в результате перекрытия двух индивидуальных полос свече-

ния, локализованных в двух областях видимого диапазона (положение максимумов ФЛ – 510 и 585 нм). Природа регистрируемой в коротковолновой области полосы согласно литературным данным [13] связана с экситонным механизмом рекомбинации или рекомбинацией электронов, размещенных на мелких центрах рекомбинации, с дырками в валентной зоне, то есть имеет место люминесценция, обусловленная рекомбинационными процессами в объеме нанокристалла, а длинноволновая полоса связана с дефектными состояниями.

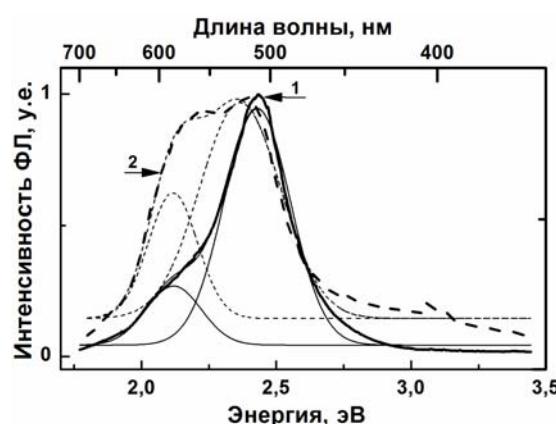


Рис. 1. Спектры ФЛ (293 К) коллоидных растворов НК CdTe, стабилизированных ТГК (1) и желатином (2)

Проведенные исследования показали, что применение желатина значительно повышает агрегативную устойчивость дисперсных систем. Однако в ходе синтеза НК CdTe на их поверхности происходит разрушение кристаллической решетки, сопровождающееся возникновением состояний внутри запрещенной зоны – ловушек, которые нейтрализуются стабилизатором (ТГК), и при замещении данного стабилизатора на другой (желатин) в уже сформированных растворах наблюдается незначительное увеличение гидродинамического радиуса и увеличение дефектности полученных структур. Об увеличении размеров частиц говорит то, что при замене ТГК на желатин наблюдается незначительное смещение экситонной полосы ФЛ в длинноволновую область (смещение положения максимума ФЛ при замене ТГК на желатин от 510 до 524 нм). Об увеличении степени дефектности говорит тот факт, что в спектре ФЛ НК CdTe/желатин увеличивается интенсивность полосы, отвечающей за рекомбинацию через поверхностные уровни, созданные дефектами (максимум ФЛ – 585 нм). Таким образом, можно было бы сделать вывод, что для стабилизации НК CdTe в коллоидных растворах более целесообразно использовать ТГК, чем желатин. Однако для практического применения нанокристаллических материалов

важным технологическим этапом является разработка и исследование эффективной и воспроизводимой методики формирования пленочных структур на основе НК, синтезированных в коллоидных растворах. Поэтому следующим этапом работы было изучение ФЛ свойств полученных НК CdTe, стабилизированных ТГК и желатином, осажденных на стеклянные подложки.

Проведенные исследования показали, что при осаждении НК CdTe из полученных растворов на стеклянные подложки, происходит кардинальное изменение их ФЛ свойств.

На рис. 2 приведены нормированные спектры ФЛ пленочных структур, сформированных на основе НК CdTe, стабилизированных ТГК (кривая 1) и желатином (кривая 2). Из рис. 2 видно, что при осаждении НК CdTe/ТГК из коллоидного раствора на стеклянную подложку (кривая 1) стремительно растет интенсивность дефектной полосы ФЛ (положение максимума ФЛ – 584 нм) и уменьшается интенсивность экситонной полосы с ее одновременным смещением в длинноволновую область (от 510 до 540 нм). Такое смещение свидетельствует об увеличении размеров и степени дефектности частиц. Осаждение НК CdTe/желатин из коллоидного раствора наоборот приводит к смещению спектра их ФЛ в коротковолновую область (рис. 2, кривая 2). Спектр ФЛ пленочных структур, сформированных на основе НК CdTe/желатин, состоит из четко выраженных полос ФЛ с положениями 569 нм (связана с дефектными состояниями) и 519 нм (экситонная полоса), а также широкой полосы с положением 488 нм, соответствующей собственному излучению желатина.

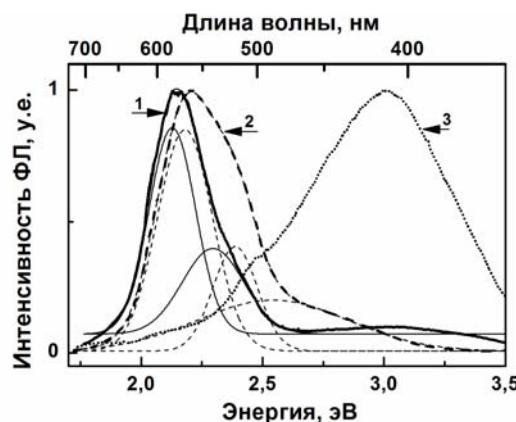


Рис. 2. Спектры ФЛ (293 К) пленочных структур: НК CdTe/ТГК (1), НК CdTe/желатин (2), желатин (3)

Следует отметить, что использование желатина в качестве стабилизатора НК CdTe позволяет получить пленочные структуры, характеризующиеся значительно лучшей адгезион-

## **Фотолюминесцентные свойства плёночных структур на основе нанокристаллов теллурида кадмия, полученных методом коллоидного синтеза**

ной способностью к материалу подложки (стеклу), чем при использовании в качестве стабилизатора ТГК [10]. Это может быть следствием изменения характера адсорбции стабилизатора на поверхности НК и, как результат, изменения заряда частиц теллурида кадмия. Молекулы ТГК адсорбируются на поверхности НК по механизму мономолекулярной адсорбции, а частицы типа НК CdTe/ТГК имеют отрицательный заряд и обладают плохой адгезией к подложке, не обладающей зарядом [14].

Желатин – жесткоцепной полимер с высоким значением сил межмолекулярного взаимодействия, для макромолекул которого характерны три основных типа межмолекулярных связей: водородные, в образовании которых участвуют протонодонорные и протоноакцепторные функциональные группы полимера ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}_2$  и др.), диполь–дипольные, предопределенные кулоновским притяжением разноименно заряженных концов локальных диполей желатиновых макромолекул, и дисперсионные между малополярными и неполярными группами. Все перечисленные виды межмолекулярного взаимодействия имеют электростатический характер. Поэтому вокруг частицы теллурида кадмия формируется более плотный изолирующий слой, чем при использовании в качестве стабилизатора ТГК, что приводит в свою очередь к увеличению степени стабилизации за счет электрического и стерического факторов, а также позволяет получить плёночные структуры, характеризующиеся высокими значением адгезионной способности к материалу подложки.

### **Заключение**

Исследования показали, что использование желатина в качестве стабилизатора НК CdTe позволяет получить плёночные структуры, характеризующиеся значительно лучшей адгезионной способностью к материалу подложки (стеклу), чем при использовании в качестве стабилизатора ТГК. Плёночные структуры, сформированные на основе НК CdTe/желатин, демонстрируют более стабильные люминесцентные характеристики по сравнению с НК CdTe/ТГК вследствие меньшей дефектности НК CdTe, а также агрегации частиц при осаждении.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Aqueous synthesis of MPA-capped CdTe nanocrystals emitted in near infrared with high quantum yield* / Cao Y., Liu N., Yang P. et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2014. – Vol.14. – № 7. – P.5238-5243.
2. *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 // *Inorg. Mater.* – 2014. – Vol.50. – № 1. – P.13-18.
3. *Tang Z, Kotov N.A., Giersig M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires* // *Science.* – 2002. – Vol.297. – № 5579. – P.237-240.
4. *Picosecond energy transfer in quantum dot Langmuir-Blodgett nanoassemblies* / M. Achermann, M.A. Petruska, S.A. Crooker, V.I. Klimov // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol.107. – № 50. – P.13782-13787.
5. *Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte/CdTe nanocrystal films controlled by electric fields* / Sun J., Gao M., Zhu M., Feldmann J., Mohwald H. // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol.12. – № 6. – P.1775-1778.
6. *Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films* / Gao M., Lesser C., Kirstein S. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol.87. – № 5. – P.2297-2302.
7. *Структурные и оптические характеристики наночастиц  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ , стабилизованных в водных растворах полимеров* / А.Е. Раевская, А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий // *Теор. и эксперим. химия.* – 2006. – Т.42. – № 3. – С.168-172.
8. *Study of CdTe quantum dots grown using a two-step annealing method* / Sharma K., Pandey P.K., Nagpal S. et al. // *Phys. Scr.* – 2006. – Vol.73. – № 2. – P.125-128.
9. *Синтез та фотолюмінесцентні властивості нанокристалів кадмій телуріду, впроваджених в желатин методами швидкої одноступеневої та двоступеневої десольватації* / Савчук О.А., Тріщук Л.І., Томашик В.М. та ін. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2011. – Т.12. – № 1. – С.182-185.
10. *Пат. 88968 Україна, С30В 28/00, С30В 30/00, С01G 11/00. Спосіб синтезу стабілізованих нанокристалів кадмій телуріду в колоїдному розчині* / О.А. Капуш, Л.І. Тріщук, З.Ф. Томашик та ін. – Заявл. 17.03.2014; Опубл. 10.09.2014. – Бюл № 17. – 4 с.
11. *Gelatin nanoparticles by two step desolvation – a new preparation method, surface modifications and cell uptake* / C. Coester, H. Briesen, K. Langer, J. Kreuter // *J. Microencapsulation.* – 2000. – Vol.17. – № 2. – P.187-193.
12. *The development of quantum dot calibration beads and quantitative multicolor bioassays in flow cytometry and microscopy* / Wu Y., Campos S.K., Lopez G.P., Ozburn M.A. et al. // *Analyst Biochem.* – 2007. – Vol.364. – № 2. – P.180-192.
13. *Світловимірюючи* властивості квантових точок напівпровідників сполук  $\text{A}_2\text{B}_6$  / Корбутяк Д.В., Коваленко О.В., Будзуляк С.І. та ін. // УФЖ. Огляди. – 2012. – Т.7. – № 1. – С.48-95.
14. *Effect of solvent nature on the stability of highly dispersed and nanosized cadmium telluride* / Kapush O.A., Trishchuk L.I., Tomashik V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol.58. – № 10. – P.1166-1171.

Поступила в редакцию 17.06.2015

**PHOTO-LUMINESCENT PROPERTIES OF THE FILM  
STRUCTURES BASED ON CADMIUM TELLURIDE  
NANOCRYSTALS OBTAINED BY MEANS OF COLLOIDAL  
SYNTHESIS**

**O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashyk,  
S.I. Budzulyak, A.O. Kuryk, V.M. Ermakov**

**V.Ye. Laskaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of  
Ukraine, Kiev, Ukraine**

*The optical properties of cadmium telluride nanosize structures obtained by colloidal synthesis were investigated. The photo-luminescent characteristics of CdTe nanocrystals were analyzed, these nanocrystals being stabilized by thioglycolic acid and gelatin in colloidal solutions and precipitated on the glass substrates. It was established that the PL band of CdTe NC in colloidal solutions are a superposition of the two channels of radiative recombination predefined by the annihilation of free excitons and recombination via surface levels by defects. It was found that the deposition of the NC of CdTe/TGA from the colloidal solution on a glass substrate leads to a rapid increase in the intensity of the defect PL band and a decrease in the intensity of the exciton band with its simultaneous shift to longer wavelengths, whereas the deposition of the NC of CdTe/gelatin from the colloidal solution leads to a shift of the spectrum of PL to shorter wavelengths. It was shown that the use of gelatin highly increases the aggregative stability of disperse systems.*

**Keywords:** cadmium telluride; thioglycolic acid; gelatin; nanocrystal; colloidal synthesis; photo-luminescent spectrum.

**References**

1. Cao Y., Liu N., Yang P., Zhu Y., Shi R., Ma Q., Zhang A. Aqueous synthesis of MPA-capped CdTe nanocrystals emitted in near infrared with high quantum yield. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, vol. 14, no. 7, pp. 5238-5243.
2. Kapush O.A., Trishchuk L.I., Tomashik V.N., Tomashik Z.F. Effect of thioglycolic acid on the stability and photoluminescence properties of colloidal solutions of CdTe nanocrystals. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 13-18.
3. Tang Z., Kotov N.A., Giersig M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science*, 2002, vol. 297, no. 5579, pp. 237-240.
4. Achermann M., Petruska M.A., Crooker S.A., Klimov V.I. Picosecond energy transfer in quantum dot Langmuir-Blodgett nanoassemblies. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, no. 50, pp. 13782-13787.
5. Sun J., Gao M., Zhu M., Feldmann J., Mohwald H. Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte/CdTe nanocrystal films controlled by electric fields. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, no. 6, pp. 1775-1778.
6. Gao M., Lesser C., Kirstein S., Mohwald H., Rogach A.L., Weller H. Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 87, no. 5, pp. 2297-2302.
7. Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kryukov A.I., Kuchmii S.Ya. Strukturnye i opticheskie kharakteristiki nanochastits Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S, stabilizirovannykh v vodnykh rastvorakh polimerov [Structural and optical characteristics of nanoparticles Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S stabilized in aqueous solutions of polymers]. *Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya*, 2006, vol. 42, no. 3, pp. 168-172. (in Russian).
8. Sharma K., Pandey P.K., Nagpal S., Bhatnagar P.K., Mathur P.C. Study of CdTe quantum dots grown using a two-step annealing method. *Physica Scripta*, 2006, vol. 73, no. 2, pp. 125-128.
9. Savchuk O.A., Trishchuk L.I., Tomashik V.M., Tomashik Z.F., Kalitchuk S.M., Stratychuk I.B., Boruk S.D. Sintez ta fotoluminestsentni vlastynosti nanokrystalliv kadmiyu telurydu, vprovadzhenykh v zhelatin metodarny shvydkoyi odnosupenevoyi ta dvostupenevoyi desolvatatsiyi [Synthesis and photoluminescence properties of the cadmium telluride nanocrystals introduced into gelatin by high-speed one-step and two-step desolvation]. *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, 2011, vol. 12, no. 1, pp. 182-185. (in Ukrainian).
10. Kapush O.A., Trishchuk L.I., Tomashik Z.F., Tomashik V.M., Mazarchuk I.O., Budzulyak S.I., Korbutyak D.V., Demchina L.A., Kurik A.O., *Method of synthesis of stable cadmium telluride nanocrystals in a colloidal solution*, Patent UA, no. 88968, 2014.
11. Coester C., Briesen H., Langer K., Kreuter J. Gelatin nanoparticles by two step desolvation – a new preparation method, surface modifications and cell uptake. *Journal of Microencapsulation*, 2000, vol. 17, no. 2, pp. 187-193.
12. Wu Y., Campos S.K., Lopez G.P., Ozburn M.A., Sklar L.A., Buranda T. The development of quantum dot calibration beads and quantitative multicolor bioassays in flow cytometry and microscopy. *Analytical Biochemistry*, 2007, vol. 364, no. 2, pp. 180-192.
13. Korbutyak D.V., Kovalenko O.V., Budzulyak S.I., Kalitchuk S.M., Kupchak I.M. Svitlovyprominyuyuchi vlastynosti kvantovykh tochok napivprovodnykowych spoluk A<sub>2</sub>V<sub>6</sub> [Light-emitting properties of quantum dots A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> compounds]. *Ukrains'ki Fizichni Zhurnal*, 2012, vol. 7, no. 1, pp. 48-95. (in Ukrainian).
14. Kapush O.A., Trishchuk L.I., Tomashik V.M., Tomashik Z.F., Boruk S.D. Effect of solvent nature on the stability of highly dispersed and nanosized cadmium telluride. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 10, pp. 1166-1171.