

О.А. Капуш¹, Л.І. Тріщук¹, В.М. Томашик¹, З.Ф. Томашик¹, С.Д. Борук²

Вплив природи стабілізаторів та рН середовища на закономірності формування нанокристалів CdTe в колоїдних розчинах

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41,
м. Київ, 03028, Україна, e-mail: savchuk-olja@rambler.ru

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

Досліджено фізико-хімічні властивості низькорозмірних структур на основі CdTe, отриманого методом колоїдного синтезу, та вплив гідроксиетилідендифосфонової, етилендіамінтетраацетатної, тіогліколевої кислот, а також тіосечовини і L-цистеїну на процеси формування НК CdTe у водних розчинах. Показано, що на процес колоїдного синтезу НК CdTe сильно впливає рН середовища. Проаналізовано основні фотолюмінесцентні характеристики досліджуваних матеріалів.

Ключові слова: кадмій телурид, нанокристал, рН середовища, стабілізатор, спектри фотолюмінесценції.

Стаття постуила до редакції 12.06.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Сучасні методики одержання нанокристалів (НК) CdTe, які знаходять використання в ряді галузей науки та техніки за рахунок прояву квантово-розмірних ефектів, 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. Найбільш перспективними, за літературними даними, є методи отримання у зворотних мицелах та колоїдний синтез [1, 2]. Метод колоїдного синтезу дозволяє отримати НК CdTe із середнім гідродинамічним радіусом в межах 1-1000 нм, що характеризуються яскраво вираженими фотолюмінесцентними (ФЛ) властивостями. Перевагою даного методу є можливість отримання великої кількості (10^{18} - 10^{20}) НК в ході одного синтезу. Проте істотний вплив на кінетику росту кристалів здійснюють середовище та умови протікання реакції. Окрім таких фізичних параметрів, як температура, в'язкість та поверхневий натяг дисперсійного середовища, на властивості НК CdTe можна впливати і хімічним шляхом – змінюючи концентрації вихідних речовин та рН середовища. Більшість колоїдних розчинів НК характеризується низькою стабільністю до агрегації і значним розкидом за розмірами отриманих частинок. Для

запобігання агрегації водорозчинних НК напівпровідників проводять пасивацію їх поверхні в ході синтезу стабілізаторами різного роду (поліетиленгліколь, полісахароза, полівінілхлорид, тіогліколева кислота (ТГК), 2-меркаптоетиламін). В такому випадку стабілізація частинок відбувається не за рахунок утворення структурно-механічного бар'єру на поверхні НК, а внаслідок появи заряду на поверхні кристалу, що запобігає їх зближенню та агломерації [3].

Залежно від природи стабілізатора та рН середовища в ході колоїдного синтезу можуть утворюватися НК CdTe, які характеризуються як позитивним, так і негативним поверхневим зарядом (табл. 1). ζ -потенціал зменшується при збільшенні рН середовища при використанні усіх приведених стабілізаторів. Це підтверджує той факт, що сила зв'язку між гідросульфідною групою ($-SH^-$) та НК CdTe (рис. 1) дуже велика, і ζ -потенціал НК є головним параметром, який контролюється шляхом



Рис. 1. Схематичне зображення НК CdTe, стабілізованих ТГК та цистеаміном [8].

Таблиця 1

Залежність поверхневого заряду колоїдних НК CdTe від природи стабілізатора та pH середовища

Стабілізатор	pH	ζ -потенціал	Джерело
Тіогліколева кислота	0-14	-	[4]
L-цистеїн	0-6	+	[4]
	6-14	-	[4]
Цистеамін	0-14	+	[4, 1]
2-меркаптоетанол	6-14	Слабо від'ємний	[1, 5]
2-(диметиламіно)етандіол	5-6	+	[1]
1-тіогліцерол	6-14	Слабо від'ємний	[1, 6]
Меркаптоетиламін	5-6	+	[7]
Суміш 1-тіогліцеролу та 2,3-димеркапто-1-пропанол тіогліколевої кислоти (1:1)	6-14	Слабо від'ємний	[1]

введення в систему стабілізатора з гідросульфідною групою. Карбоксильна група ($-\text{COO}^-$) в ТК є від'ємно-зарядженою, а аміно-група ($-\text{NH}_3^+$) в цистеаміні, який у вільному стані існує у формі цвіттер-іону $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ (рис. 1) – позитивно зарядженою. Цистеїн містить у складі молекули обидві ці групи. В кислому середовищі аміно група стає іонною, надлишок іону (H^+) призводить до того, що цистеїн стає позитивно зарядженим. В лужному середовищі іонною стає карбоксильна група, надлишок гідроксил-іонів (OH^-) зумовлює від'ємний заряд цистеїну [4, 8].

Відповідно до теорії Генрі, ζ -потенціал має збільшуватися при зменшенні відношення розміру частинок до товщини дифузного подвійного електричного шару. У [9] методом флуоресцентної спектроскопії вивчали взаємодію розчину НК CdTe з цистеїном і гомоцистеїном при різних значеннях pH . Показано, що інтенсивність флуоресценції колоїдного розчину НК CdTe зростає із збільшенням pH . Це пояснюється тим, що при малих значеннях pH на поверхні нано-CdTe є багато електронних пасток, кількість яких значно зменшується при збільшенні pH за рахунок хорошої пасивації поверхні частинок. При $6,4 \leq pH \leq 8,0$ флуоресценцію НК CdTe можна ефективно підсилити цистеїном і гомоцистеїном. При $pH \geq 9,6$ цистеїн гасить флуоресценцію НК CdTe, тоді як при використанні гомоцистеїну та інших тіовмісних амінокислот суттєвих змін не спостерігається. Такі залежності інтенсивності флуоресценції від pH можна пояснити двома причинами:

1. Тіол-тіолатна рівновага цистеїну (гомоцистеїну) і ступінь покриття поверхні НК CdTe координуваними лігандами сильно залежать від pH .

2. Тіовмісні амінокислоти з різною відновлювальною здатністю можуть призводити до різної флуоресценції НК CdTe.

Підсилення флуоресценції в кислому середовищі зумовлене пасиваційним ефектом низької концентрації тіолатів, а при високих pH цистеїн гасить ФЛ внаслідок формування діркових пасток.

У зв'язку з цим метою даної роботи є дослідження впливу pH середовища на оптичні властивості НК CdTe, пасивованих стабілізаторами

різного роду в колоїдних розчинах.

I. Методика експерименту

Колоїдний розчин НК CdTe отримували відповідно до методики, описаної раніше в [10], шляхом взаємодії 2×10^{-3} моль CdI_2 та 2×10^{-4} моль H_2Te в присутності стабілізатора при $2 < pH < 12$ залежно від природи стабілізатора. Як стабілізатори поверхні НК CdTe в ході синтезу використовували тіосечовину ($6,6 \times 10^{-2}$ моль/л), етилендіамінтетраацетатну (ЕДТА) (1×10^{-2} моль/л), тіогліколеву ($4,6 \times 10^{-2} - 1,15 \times 10^{-1}$ моль/л) та гідроксietiлідендифосфонову (ГЕДФ) ($2,43 \times 10^{-2}$ моль/л) кислоти, L-цистеїн гідрохлорид (L-цис) ($3,7 \times 10^{-2} - 4,8 \times 10^{-2}$ моль/л). Необхідне значення pH середовища підтримували шляхом додавання 1,25 М розчину NaOH.

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 спектру.

II. Обговорення результатів

Внаслідок покриття поверхні НК CdTe стабілізатором відбувається пасивація вільних зв'язків. В ході синтезу НК на їх поверхні відбувається руйнування кристалічних ґраток, що супроводжується виникненням станів всередині забороненої зони – пасток, які нейтралізуються стабілізатором. При відсутності або недостатності стабілізуючого покриття на поверхні нанокристалу може відбуватися зміщення носіїв заряду до пасток, що викликає люмінесценцію при більших довжинах хвиль. Таким чином, внаслідок недостатньої стабілізації поверхні НК CdTe відбувається швидка агрегація частинок і, як наслідок, спостерігається втрата седиментаційної стійкості розчину, що, в свою чергу, зумовлює гасіння ФЛ. Варто зазначити, що НК

CdTe, стабілізованні ТКГ та L-цис характеризуються яскраво вираженими фотолюмінесцентними властивостями, а стабілізованні ГЕДФ та ЕДТА проявляють слабо виражену ФЛ одразу після появи забарвлення, що повністю гаситься після термообробки або витримки розчинів протягом кількох діб. Можна припустити, що такі системи характеризуються проходженням процесів безвипромінювальної рекомбінації за рахунок високого рівня дефектності поверхні НК CdTe, стабілізованих ЕДТА та ГЕДФ. Також вірогідним є те, що при використанні як стабілізатора ТКГ та L-цис взаємодія НК CdTe відбувається переважно за механізмом Декстерівського електронного перенесення, а при використанні ГЕДФ та ЕДТА домінуючим є Ферстерівське резонансне перенесення енергії.

Візуально спостерігається, що при використанні як стабілізатора ТКГ, ГЕДФ, L-цис та тіосечовини розчин у реакторі починає змінювати своє забарвлення практично миттєво після початку процесу синтезу. При використанні ЕДТА появі забарвлення передують деякий індукційний період, який залежно від концентрації стабілізатора триває від 1 доби до 3-6 місяців залежно від температури зберігання. Причиною такої зміни, на нашу думку, є більша стійкість проміжних комплексів, що утворює кадмій з ЕДТА (вірогідна схема наведена на рис. 2), ніж комплексів на основі інших досліджуваних стабілізаторів. Константа нестійкості комплексу, що утворює кадмій з лігандом ЕДТА $(\text{COO-CH}_2)_2\text{N-}(\text{CH}_2)_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COO}^-)_2$ складає $3,46 \cdot 10^{-17}$ ($pK = 16,46$). Комплексоутворення починається при $pH = 1$, а при $pH = 4,5$ уже 99,9 % Cd переходить в комплекс [11, 12]. Підтвердженням цієї гіпотези є той факт, що за даною методикою при $pH > 5$ не вдається отримати НК CdTe, стабілізованні етилендіамінтетраацетатною кислотою. Оскільки в досліджуваних концентраційних межах добуток концентрацій вільних іонів Cd^{2+} і Te^{2-} значною мірою перевищує добуток розчинності кадмій телуриду, можна зробити висновок про те, що вплив стабілізаторів на процеси зародкоутворення та росту кристалів носить виключно кінетичний характер.

При використанні тіосечовини як стабілізатора колоїдний розчин НК CdTe набуває жовто-оранжевого забарвлення, яке практично миттєво змінюється на мутно-коричнєве. Через 2 год спостерігається випадіння осаду чорного кольору, а розчин повністю просвітлюється і не проявляє фотолюмінесцентних властивостей. Це свідчить про те, що на початкових стадіях формування НК тіосечовина стабілізує їх поверхню, проте при досягненні певної критичної концентрації відбувається швидка агрегація НК CdTe в розчині.

Дослідження показали, що на процес синтезу НК CdTe сильно впливає величина pH середовища (табл. 2). При використанні як стабілізатора ТКГ отримання стабільних розчинів НК CdTe можливе лише при проведених їх колоїдного синтезу в сильно лужному середовищі, а при використанні L-цис – в нейтральному. В літературі [4] описано можливість

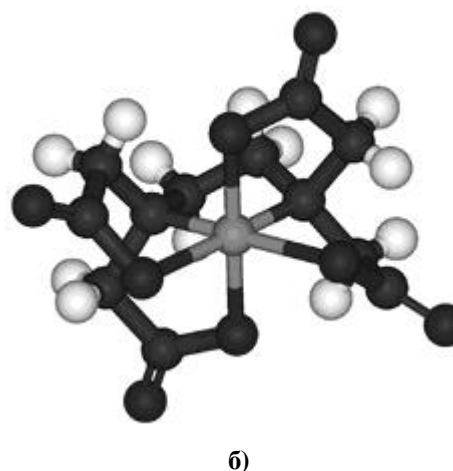
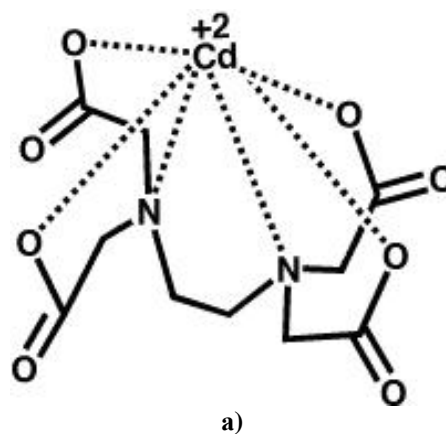


Рис. 2. Структурна формула (а) та 3d-зображення (б) Cd-ЕДТА комплексу.

Таблиця 2
Властивості НК CdTe в колоїдних розчинах залежно від природи стабілізатора та pH середовища

Стабілізатор	pH	Стабільність	ФЛ властивості
ТКГ	1-7	-	-
	7-9	±	+
	9-12	+	+
L-цис	1-5	-	-
	6-8	+	+
Тіосечовина	1-12	-	-
ГЕДФ	2	+	-
	3-12	-	-
ЕДТА	3	+	-
	4-12	-	-

стабілізації НК CdTe за допомогою L-цис в лужному середовищі, проте в такому середовищі L-цис нестійкий і розкладається на H_2S , NH_3 та пірвіноградну кислоту $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$. При окисленні L-цис може також утворюватися цистеїнова кислота $\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Тому в даному випадку можна припустити, що стабілізація нанокристалів відбувається за рахунок адсорбції не молекул L-цис, а продуктів його розкладу. Проходження усіх цих реакцій може суттєво впливати на властивості НК CdTe, отриманих в їх присутності, тому

контролювати такі процеси достатньо важко.

Колоїдні розчини НК CdTe/ТГК, отримані в нейтральному середовищі, характеризуються насиченим червоним забарвленням, а в лужному – яскраво-жовтим. Це є прямим доказом того, що збільшення pH реакційного середовища призводить до зменшення середнього розміру НК CdTe, що

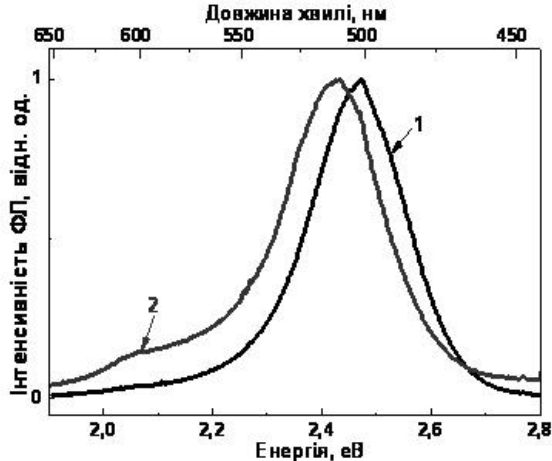


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції водних колоїдних розчинів НК CdTe, отриманих при співвідношенні $[Cd^{2+}] : [Te^{2-}] = 18:1$ та 11,5 ммоль ТГК при $pH = 7$ (1) та $pH = 12$ (2).

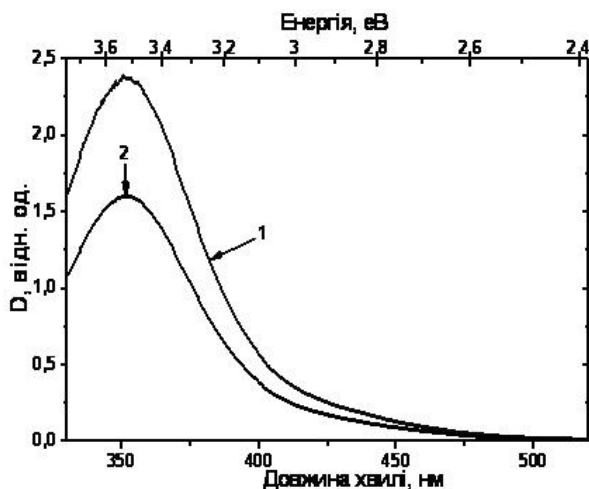


Рис. 4. Спектри оптичного поглинання колоїдних розчинів НК CdTe, стабілізованих ЕДТА (1), ГЕДФ (2).

також підтверджується дослідженнями їх оптичних властивостей.

Аналіз спектрів ФЛ колоїдних розчинів НК CdTe, стабілізованих ТГК, дозволяє зробити висновок про те, що їх синтез в лужному середовищі призводить до зміщення спектрів ФЛ на 1 еВ у низькоенергетичну область (рис. 3, крива 2) у порівнянні із спектрами ФЛ колоїдних розчинів НК CdTe, отриманих в нейтральному середовищі (рис. 3, крива 1). Окрім

чіткого піку, що відповідає екситонній люмінесценції (рекомбінація електронно-діркової пари в ядрі нанокристалу), у спектрі також з'являється більш розтягнута смуга в області нижчих енергій, пов'язана із рекомбінацією носіїв на поверхневих пастках.

Стабілізація нанокристалів CdTe гідроксиетилідендифосфоновою та етилендіамінтетраацетатною кислотами можлива лише у кислому середовищі. При високих значеннях pH відбувається швидка агрегація утворених НК CdTe внаслідок того, що молекули ГЕДФ та ЕДТА зв'язуються гідроксил-іонами і втрачають здатність до стабілізації новоутворених нанокристалів. Найкращий результат спостерігається за умови проведення синтезу НК CdTe при $pH = 2$ та $pH = 3$ для ГЕДФ та ЕДТА відповідно. Дані стабілізатори характеризуються набагато нижчим рівнем токсичності, ніж ТГК, але інерційність процесу в сотні разів більша. При використанні ГЕДФ як стабілізатора поверхні НК CdTe в кислому і лужному середовищі в ході синтезу розчин набуває інтенсивного коричневого та червоного забарвлення відповідно. Проте при проведенні процесу при $pH = 10$, як і у випадку використання тіосечовини, спостерігається швидка агрегація утворених частинок і випадання чорного кристалічного осаду. Розчин стає прозорим і не проявляє фотолюмінесцентних властивостей. При проведенні процесу при $pH = 2$, аналогічно до використання ЕДТА при $pH = 3$ при витримці розчину протягом 3 місяців він набуває жовтого забарвлення. Спектроскопія оптичного поглинання (рис. 4) підтверджує наявність НК CdTe у розчині, причому короткохвильовий зсув та чіткість піку поглинання свідчать про малі розміри частинок та незначний розкид їх за розмірами.

Висновки

Показано, що на властивості НК CdTe, отриманих методом колоїдного синтезу, значною мірою впливає природа стабілізаторів та pH середовища. При використанні як стабілізатора тіоглікової кислоти отримання стабільних розчинів НК CdTe можливе лише при проведенні синтезу при $8 < pH < 11$, гідроксиетилідендифосфонової кислоти – при $pH = 2$, а етилендіамінтетраацетатної кислоти – при $pH = 3$.

Капуш О.А. – науковий співробітник;
Тришук Л.І. – к.х.н., старший науковий співробітник;
Томашик В.М. – д.х.н., професор, вчений секретар;
Томашик З.Ф. – к.х.н., старший науковий співробітник;
Борук С.Д. – к.х.н., доцент.

[1] N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach [et. al.]. J. Phys. Chem. B. 106(29), 7177 (2002).

[2] A.D. Yoffe. Adv. Phys. 42, 173 (1993).

[3] V.A. Gajsin, S.V. Karpov, S.V. Mikushev. Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija 2, 12 (2005).

- [4] Y. He, H.-T. Lu, L.-M. Sai [et. al.]. *Adv. Mater* 20(18), 3416 (2008).
- [5] J. Rockenberger, L. Troger, A.L. Rogach [et. al.]. *J. Chem. Phys.* 108(18), 7807 (1998).
- [6] M.T Harrison, S.V Kershaw, M.G Burt [et al.]. *Materials Science and Engineering: B.* (69-70), 355 (2000).
- [7] J. Zhang, R. Badugu, J.R. Lakowicz. *Plasmonics* 3(1), 3 (2008).
- [8] C.C. Tu, L.Y. Lin. *Thin Solid Films.* 519(2), 857 (2010).
- [9] Y.-S. Xia, C. Cao, C.-Q. Zhu. *Chinese Journal of Chemistry.* 25(12), 1836 (2007).
- [10] O.A. Savchuk, L.I. Trishchuk, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, S.M. Kalitchuk, I.B. Stratijchuk, S.D. Boruk. *Physics and Chemistry of Solid State* 12(1), 182 (2011).
- [11] E.-L. Yang, Y.-L. Jiang, Y.-L. Wang, Q.-Y. Liu. *Acta Cryst. C.* 66(9), m231 (2010).
- [12] I.A. Darwish, D.A. Blake. *Anal. Chem.* 73(8), 1889 (2001).

O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, S.D. Boruk¹

Effect of Stabilizers and *pH* Dependence on Regularities of CdTe Nanocrystals Formation in Colloidal Solutions

*Institute for Physics of Semiconductors National Academy of science of Ukraine,
41 Nauki Prospect, Kyiv 03028, Ukraine, savchuk-olja@rambler.ru*

¹*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 25 Lesi Ukrainki Str., Chernivtsi 58000, Ukraine*

The physicochemical properties of nanosized systems based on CdTe, obtaining by colloidal synthesis, have been investigated. 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. It was shown that *pH* significantly influences the colloidal synthesis of CdTe NCs. On the other hand, the photoluminescence characteristics of these systems were studied in detail.

Keywords: cadmium telluride, nanocrystal, *pH* dependence, stabilizer, photoluminescence spectrum.