

## Фотолюмінесцентні властивості наногетерогенних плівкових структур НК CdTe/ТГК/сополімер вінілацетат-акрилату

О.А. Капуш<sup>1,\*</sup>, С.І. Будзуляк<sup>1</sup>, Д.В. Корбутяк<sup>1</sup>, К.С. Дремлюженко<sup>1</sup>, Б.Н. Кульчицький<sup>1</sup>,  
О.Г. Косінов<sup>1</sup>, А.І. Ємець<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,  
пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

<sup>2</sup> Інституту харчової біотехнології та геноміки НАН України, вул. Осиповського, 2а, 04123 Київ, Україна

(Одержано 08.02.2018, у відредагованій формі – 14.08.2018, опубліковано online 25.08.2018)

Досліджено фізико-хімічні властивості низькорозмірних структур на основі кадмій телуриду, отриманого методом колоїдного синтезу. Встановлено, що на властивості отриманих методом колоїдного синтезу НК CdTe значною мірою впливає зміна співвідношення концентрацій  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  в реакційному середовищі. Показано, що оптимальним співвідношенням концентрацій  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  для отримання НК CdTe є співвідношення 8:1. 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, Сополімер вінілацетат-акрилат, Спектри фотолюмінесценції.

DOI: 10.21272/jnep.10(4).04009

PACS numbers: 78.67.Bf, 81.07.Ta, 82.35.Np

### 1. ВСТУП

На сучасному етапі розвитку фізики напівпровідників одним із основних наукових напрямів є вирішення 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 задач базується в основному на зменшенні розмірів напівпровідників, легуванні їх домішками різної природи, створенні композитних плівок [1]. Велика увага останнім часом в наукових дослідженнях приділяється наногетерогенним композиційним матеріалам, в яких напівпровідникові частинки (зокрема нанокристали (НК) напівпровідників із змішаним ковалентно-іонним зв'язком класу сполук типу  $A^IVB^VI$ ) знаходяться в діелектричній матриці. Активні дослідження процесів синтезу колоїдних напівпровідників дозволяють на даному етапі впроваджувати їх в різноманітні полімерні матриці, такі як полістирол, поліметил-метакрилат та багато інших [2-4]. При цьому виявилось, що такі гібридні системи викликають інтерес не лише з точки зору їх перспективного застосування в світловипромінюючих пристроях, але і з точки зору вирішення таких фундаментальних питань, як перенесення енергії від матриці до нанокристалу [5]. При цьому важливою особливістю напівпровідникових нанокристалів є те, що падіння квантового виходу їх фотолюмінесценції (ФЛ) при переході від розчину до конденсованої фази є на порядок меншим, ніж відповідні значення для органічних люмінофорів [6-7].

Таким чином, розробка хімічних методів синтезу напівпровідникових нанокристалів та підбір полімерів для подальшої інкорпорації отриманих нанокри-

сталів у полімерні плівки є одним із важливих напрямків сучасної нанофізики і наноелектроніки.

Метою даної роботи є отримання та дослідження оптичних властивостей наногетерогенних плівкових структур сополімеру вінілацетат-акрилату з інкорпорованими нанокристалами кадмій телуриду, отриманими методом колоїдного синтезу.

### 2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез НК CdTe проводили за типовою методикою [8] в установці для отримання низькорозмірних структур типу  $A^IVTe$  в колоїдних розчинах на базі ізотермічного гетерогенного реактора напівперіодичної дії для низькотемпературних некаталітичних процесів. Концентрації вихідних речовин та умови синтезу наведено у табл. 1.

**Таблиця 1** – Концентрації вихідних речовин та умови синтезу НК CdTe/ТГК

Но мер	Прекурсори			Співвідношення концентрацій іонів $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$	t синтезу, хв	Середній розмір НК CdTe/ТГК, нм
	CdJ <sub>2</sub> , моль	H <sub>2</sub> Te, моль	ТГК, моль			
I	$2 \times 10^{-3}$	$3,92 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-3}$	5:1	2	2,5
II	$2 \times 10^{-3}$	$2,49 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-3}$	8:1		1,5

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 впродовж 5 годин за відсутності освітлення (мінімальна температура утворення плівок сополімеру  $T = 5^\circ C$ ).

Контроль оптичних властивостей синтезованих

\* savchuk-olja@ukr.net

запропонованим нами способом нанокристалів CdTe та плівок CdTe/ГПК/сополімер вінілацетат-акрилату проводили шляхом дослідження спектрів фотолумінесценції. Збудження ФЛ здійснювали He-Cd лазером з довжиною хвилі 325,0 нм і потужністю 10 мВт. Спектри ФЛ реєстрували за допомогою автоматизованої установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного неохолоджуваним фотопомножувачем ФЭУ-100. При дослідженні пліткових структур для порівняння знімали характеристики підкладок та сополімеру, осадженого на підкладки без НК CdTe. Спектри ФЛ вимірювали при кімнатній температурі.

### 3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Дослідження показали, що на властивості отриманих методом колоїдного синтезу НК CdTe значною мірою впливає зміна співвідношення концентрацій  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  в реакційному середовищі. Вихідна концентрація  $Cd^{2+}$ -іонів задається як початкова умова експерименту і є фіксованою величиною, а концентрація  $Te^{2-}$ -іонів варіюється шляхом зміни тривалості синтезу або величини сили струму відповідно до закону Фарадея (необхідний для синтезу нанокристалів кадмій телуриду  $H_2Te$  одержують електрохімічно у гальваностатичній кварцовій комірці). В даній роботі сила струму складала 0,4 та 0,63 А. Співвідношення  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  відповідно складало 8:1 та 5:1.

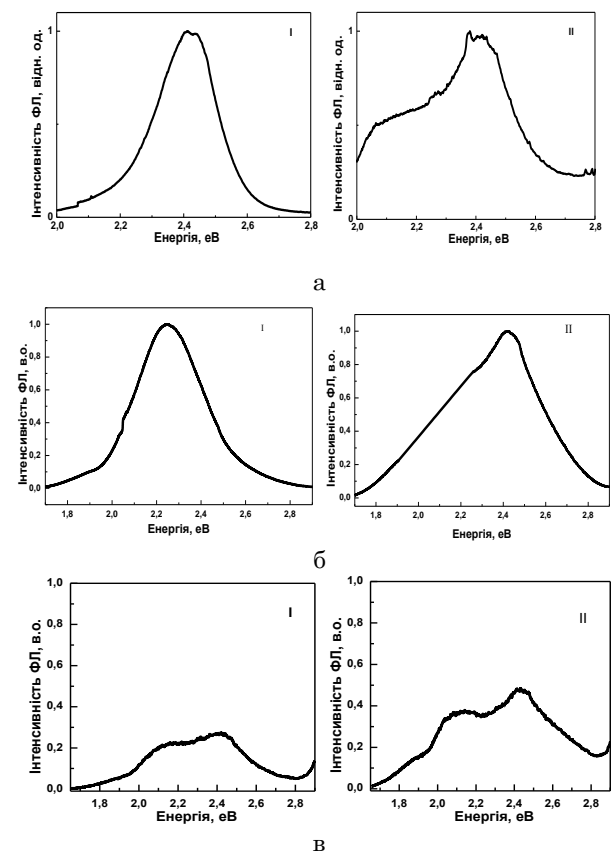


Рис. 1 – Спектри ФЛ НК CdTe, отриманих при співвідношенні концентрацій  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  в колоїдних розчинах 5:1 (I) та 8:1 (II), безпосередньо після завершення синтезу (а) та через 7 днів витримки (б), а також інкорпорованих в плівки сополімеру вінілацетат-акрилату (в)

З рис. 1 видно, що спектри ФЛ колоїдних розчинів НК CdTe безпосередньо після завершення синтезу (рис. 1, а.) характеризуються меншою чіткістю та меншою напівшириною, ніж відповідні спектри для розчинів після 7 днів витримки (рис. 1, б). Безпосередньо після синтезу напівширина смуги ФЛ має величину близько 0,23 еВ, а після витримки розчину протягом 7 днів на півширина збільшується до 0,27 еВ. При цьому максимум смуги ФЛ зміщується в низькоенергетичну область на  $\Delta E \approx 0.17$  еВ.

Отримані результати свідчать про те, що в розчині відбуваються процеси доутворення НК. Тому синтезовані розчини витримували 7 днів при температурі 18-20°C для дозрівання частинок, після чого проводили подальші дослідження. В [9] показано, що зменшення співвідношення  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  шляхом збільшення тривалості синтезу приводить до зміщення спектру ФЛ в низькоенергетичну область, з чого в свою чергу можна зробити висновок про збільшення розмірів утворених частинок кадмій телуриду. Проте аналіз отриманих спектрів ФЛ показує, що зменшення співвідношення  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  шляхом варіювання сили струму не викликає аналогічного низькоенергетичного зсуву. При цьому при співвідношенні  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  8:1 спостерігається збільшення інтенсивності низькоенергетичного крила фотолумінесценції. Отримані залежності дозволяють зробити висновок про те, що при зміні співвідношення  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  шляхом зміни тривалості синтезу можна варіювати розмір отриманих НК, а проведення процесу електролізу при різних значеннях сили струму дозволяє отримувати НК приблизно однакового розміру (рис. 2) із заданими фотолумінесцентними властивостями – певним співвідношенням інтенсивностей екситонної ФЛ та ФЛ через поверхневі рівні.

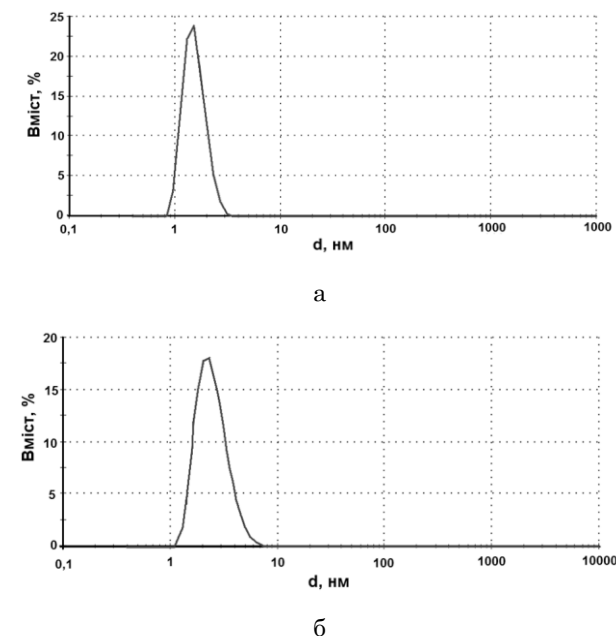


Рис. 2 – Гранулометричний склад колоїдних розчинів НК CdTe після 7 днів витримки. Співвідношення іонів  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  в розчині 5:1 (а) та 8:1 (б)

Аналіз отриманих результатів показує, що при співвідношенні концентрацій  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}] = 5:1$  в колоїдному розчині формуються нанокристали, спектр ФЛ

яких являє собою відносно вузьку смугу екситонної люмінесценції (рис. 1, а I, б I).

При співвідношенні концентрацій  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}] = 8:1$  формуються нанокристали, смуга ФЛ яких 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. 1, а II, б II). Відтак можна було б зробити висновок, що оптимальним співвідношенням концентрацій  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  для синтезу НК CdTe є співвідношення 5:1. Проте аналіз спектрів ФЛ пліткових структур з інкорпорованими НК CdTe (рис. 1, в I, в II) показує, що в обох випадках смуги ФЛ отриманих структур є суперпозицією двох каналів випромінювальної рекомбінації. Положення максимумів ФЛ в обох випадках співпадають, з чого можна судити про однотипність структур, що утворюються. Проте при співвідношенні  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}] = 8:1$  інтенсивність ФЛ отриманих пліткових структур є майже в 2 рази вищою, ніж при співвідношенні  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}] = 5:1$ .

Таким чином аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що оптимальним співвідношенням концентрацій  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  для отримання НК CdTe є співвідношення 8:1.

Отримані таким чином плівкові структури на основі НК CdTe в матриці сополімеру вінілацетат-акрилату є стабільними в часі і не змінюють своїх характеристик при повторних дослідженнях після зберігання при кімнатній температурі протягом року.

Сополімер вінілацетат-акрилату – нетоксичний полімер з хорошими оптичними властивостями, що виробляється великотонажними партіями, що робить його надзвичайно перспективним, екологічно та економічно вигідним матеріалом для створення наногетерогенних напівпровідникових структур на його основі.

#### 4. ВИСНОВКИ

Відтак можна зробити висновок, що використання сополімеру вінілацетату-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 із описаними в літературі за рахунок використання відносно дешевого матеріалу, що виробляється у промисловості великотонажними партіями. При цьому даний сополімер володіє кращими експлуатаційними характеристиками, а саме – стійкістю до деструкції та деформації. Цей матеріал є нетоксичним, негорючим, невибухонебезпечним та безпечним для здоров'я людей. Плівка дисперсії прозора, водостійка і лугостійка.

### Фотолюминесцентные свойства наногетерогенных пленочных структур НК CdTe/ТГК/сополімер вінілацетата-акрилата

О.А. Капуш<sup>1</sup>, С.И. Будзуляк<sup>1</sup>, Д.В. Корбутяк<sup>1</sup>, К.С. Дремлюженко<sup>1</sup>, Б.Н. Кульчицкий<sup>1</sup>,  
О.Г. Косинов<sup>1</sup>, А.И. Емец<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
пр. Науки, 41, 03028 Киев, Украина*

<sup>2</sup> *Институт пищевой биотехнологии и геномики НАН Украины, ул. Осиповского, 2а, 04123 Киев, Украина*

Исследованы физико-химические свойства низкоразмерных структур на основе теллурида кадмия, полученного методом коллоидного синтеза. Установлено, что на свойства полученных методом коллоидного синтеза НК CdTe в значительной степени влияет изменение соотношения концентраций  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  в реакционной среде. Показано, что оптимальным соотношением концентраций  $[Cd^{2+}]:[Te^{2-}]$  для получения НК CdTe является соотношение 8:1. Показано, что использование сополімера вінілацетата-акрилата в качестве материала матрицы для трансфера НК CdTe из коллоидных растворов позволяет получить устойчивые во времени нетоксичные наногетерогенные пленочные структуры, характеризующиеся удовлетворительными оптическими свойствами. Проанализированы основные фотолюминесцентные характеристики исследуемых материалов.

**Ключевые слова:** Теллурид кадмия, Нанокристалл, Сополімер вінілацетата-акрилат, Спектры фотолюминесценции.

## Photoluminescence Properties of Nanoheterogenic Film Structures of NCs CdTe/TGA/Vinyl Acetate-Acrylate Copolymer

O.A. Kapush<sup>1</sup>, S.I. Budzulyak<sup>1</sup>, D.V. Korbutyak<sup>1</sup>, K.S. Dremluzhenko<sup>1</sup>, Kulchitsky<sup>1</sup>, O.G. Kosinov<sup>1</sup>, A.I. Yemets<sup>2</sup>

<sup>1</sup> V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 41, Nauki Ave., 03028 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Food Biotechnology and Genomics NAS of Ukraine, 2a, Osypovskiyi, 04123 Kyiv, Ukraine

The physicochemical properties of low-dimensional structures based on cadmium telluride obtained by the colloidal synthesis method are investigated. It is established that the change in the ratio of the [Cd<sup>2+</sup>]:[Te<sup>2-</sup>] concentrations in the reaction medium significantly influences the properties of the colloidal synthesis of CdTe NCs. It is shown that the ratio of 8: 1 is the optimal ratio of the concentrations of [Cd<sup>2+</sup>]:[Te<sup>2-</sup>] to obtain NCs of CdTe. It is shown that the use of a vinyl acetate-acrylate copolymer as a matrix material for the transfer of NCs CdTe from colloidal solutions allows obtaining non-toxic Nanoheterogeneous film structures, characterized by satisfactory optical properties. The main photoluminescent characteristics of the materials under study are analyzed.

**Keywords:** Cadmium Telluride, Nanocrystal, Vinyl acetate-acrylate copolymer, Photoluminescence spectra.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. V.I. Fediv, *Buk. Med. Herald.* **18** No 4(72), 187 (2014).
2. А.Е. Раевская, А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, *Теорет. и эксперим. химия* **42** No3, 168 (2006) (A.Ye. Rayevskaya, A.L. Stroyuk, A.I. Kryukov, S.Ya. Kuchmiy, *Teoret. i eksperiment. khimiya* **42** No3, 168 (2006)) [In Russian].
3. Y. Lvov, G. Decher, G. Sukhorukov, *Macromolecules* **26**, No 20, 5396 (1993).
4. M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Möhwald, *J. Appl. Phys.* **87** No5, 2297 (2000).
5. G.I. Tselikov, V.Yu. Timoshenko, Yu. Plenge, E. Ryul', A.M. Shatalova, G.A. Shandryuk, A.S. Merekalov, R.V. Tal'roze, *Semiconductors* **47** No 5, 647 (2013).
6. U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, *Nat. Meth.* **5** No 9, 763 (2008).
7. K.V. Zaharchenko, E.A. Obraztsova, K.E. Mochalov, M.V. Artemyev, I.L. Martynov, D.V. Klinov, I.R. Nabiev, A.A. Chistyakov, V.A. Oleinikov, *Laser Physics* **15** No 8, 1150 (2005).
8. O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, V.N. Tomashik, Z.F. Tomashik, S.D. Boruk, *Russ. J. Inorg. Chem.* **58** No 10, 1166 (2013).
9. O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, V.N. Tomashik, Z.F. Tomashik, *Inorg. Mater.* **50** No 1, 13 (2014).