

**К.С. Дремлюженко, О.А. Капуш, С.Д. Борук*,
Д.В. Корбутяк**

ВПЛИВ СТАБІЛІЗАТОРА НА ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ КАДМІЙ ТЕЛУРИДУ ОТРИМАНИХ ЕЛЕКТРОІСКРОВИМ МЕТОДОМ

Мікро- та нанорозмірні кристали напівпровідникових матеріалів, таких як кадмій телурид є перспективним матеріалом для виготовлення світлопоглинаючих пристроїв, моніторів з розширеним спектром передачі кольорів. Також їх можна використовувати в якості біологічних міток. Широко відомі хімічні методи синтезу таких структур.

За допомогою методу електроіскрового розпилення можна отримувати мікро- та нанорозмірні частинки не лише на основі металів (кадмій, телур), але і напівпровідникових сполук (кадмій телурид). Дана робота присвячена розробці способів виготовлення низькорозмірних напівпровідникових та металевих систем, встановлення оптимальних умов синтезу мікро- та нанорозмірних частинок кадмію, телуру, кадмій телуриду, дослідженню їх характеристик, а саме встановленню якісного, кількісного складу та стійкості систем, а також вибору стабілізатора та дисперсійного середовища. Досліджувались безпосередньо системи К:Сd-А:Сd, К:Те-А:Те, К:Те-А: Сd, К:Сd-А: Те, К:СdТе-А:СdТе, (де К – катод, А – анод) в розчинах тіогліколевої кислоти, етилового спирту та толуену. Також було досліджено вплив температурних умов на утворення та стабілізацію отриманих систем. Згідно з рентгенівськими дослідженнями встановлено, що при певній комбінації аноду та катоду, утворюється дві поліморфні модифікації кадмій телуриду. Показано також розкид за розмірами утворених систем при різних комбінаціях електродів під час утворення мікрогетерогенних систем. Вдосконаливши метод електроіскрового розпилення, можна отримувати більшу кількість нанорозмірних частинок, що зробить даний метод більш конкурентним серед інших фізико-хімічних методів синтезу.

Ключові слова: кадмій телурид, напівпровідник, нанокристал, стабілізатор, електроіскрове руйнування, дисперсійне середовище, спектри поглинання, поліморфна модифікація, мікрогетерогенні системи.

1. ВСТУП

Наночастинки (НЧ) мають різні оптичні та електричні властивості у залежності від зміни їх розмірів та форми [1-9], що і викликає великий інтерес у дослідників напівпровідникових наноматеріалів.

Розвиток твердотільної електроніки та ІЧ-техніки вимагає як розширення кола напівпровідників, так і більш детального дослідження вже відомих матеріалів, які застосовуються для розробок її елементної бази. Незважаючи на те, що технологія отримання та фізико-хімічні властивості основних напівпровідників та твердих розчинів на їх основі досліджуються упродовж тривалого часу, залишається ще ряд питань, що стосуються проблем одержання досконалих монокристалів, а також нанокристалічних систем на їх основі. Сфера застосування ультрадисперсних і наноструктурних матеріалів швидко розширюється й охоплює матеріалознавство, промисловість, медицину, сільське господарство.

Протягом останніх двох десятиліть було розроблено численні методи синтезу високоякісних напівпровідникових нанокристалів [2, 5, 9, 10]. Є повідомлення про інкапсуляції нанокристалів [11], впровадження нанокристалів у неорганічні та органічні матриці для одержання стабільної структури. Проте ці методи є досить високовартісні, на відміну від електроіскрових методів [12]. Важливою науково-технічною задачею залишається підвищення частки ультрадисперсних і наноструктурних частинок у загальній кількості іскроерозійних порошків, що дає значний стимул для розвитку розрядно-імпульсних систем [13,14].

Особливу цікавість з погляду як практичного, так і наукового вивчення являє собою кадмій телурид та тверді розчини на його основі.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріалом для виготовлення електродів слугували кристали кадмій телуриду, вирощені методом Бріджмена, та кристали кадмію і телуру високої чистоти. Як середовище для створених систем використовували деіонізовану воду, етиловий спирт та толуен, а як стабілізатор дисперсних систем – тіогліколеву кислоту.

Установка для одержання даних систем складалася із джерела струму, двох електродів, розташованих на відстані 1,0–1,5 мм один від одного та занурених в розчин стабілізатора. На електроди подавалась напруга до 320 В. Оптичні характеристики одержаних систем досліджували за допомогою спектрофотометра СФ-46 при довжинах хвиль від 220 до 400 нм.

Визначення кількісного складу отриманих високодисперсних систем проводили за допомогою атомно-силового мікроскопа. Для цього відбиралась проба з однієї з досліджуваних систем, наносилась на пластинку слюди і висушувалась на повітрі.

Для визначення складу дисперсної фази проводили рентгенофазовий аналіз (РФА) на порошковому рентгенівському дифрактометрі ARL X'tra (Thermo scientific) з θ - θ геометрією Брегга–Брентано. Використовувалося $\text{CuK}\alpha$ випромінювання. Напруга на трубці становила 45 кВ, струм – 30 мА. Вимірювання проводились з кроком сканування 0.030° і часом набору в точці 1 с. Фазовий аналіз проводився з використанням бази даних ICDD, PDF-2 Release 2012. Для проведення РФА отримані колоїдні розчини диспергували, а з отриманого осаду виготовляли зразки у вигляді таблеток, скріплюючим матеріалом у яких був полівінілацетат (ПВА).

Для дослідження впливу температури на стійкість систем $\text{K}:\text{CdTe}-\text{A}:\text{CdTe}$ одержані системи піддавались температурній обробці на водяній бані протягом 40 хвилин, після чого повторно знімали спектри поглинання.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

За допомогою методу електродугового розпилення можна отримати високодисперсні системи як металів, так і напівпровідникових матеріалів. При відстані в 1,0–1,5 мм між електродами у разі прикладання напруги в 320 В утворюється електрична дуга. Після цього матеріали електродів переходять у розчин стабілізатора. Досліджувались безпосередньо системи $\text{K}:\text{Cd}-\text{A}:\text{Cd}$, $\text{K}:\text{Te}-\text{A}:\text{Te}$, $\text{K}:\text{Te}-\text{A}:\text{Cd}$, $\text{K}:\text{Cd}-\text{A}:\text{Te}$, $\text{K}:\text{CdTe}-\text{A}:\text{CdTe}$ в розчині стабілізаторів. На рис. 1 представлено спектри поглинання отриманих систем. Аналіз отриманих спектрів дозволяє зробити висновок про утворення нанорозмірних частинок. Всі спектри містять смугу поглинання в області довжин хвиль 230–260 нм. При зберіганні розчинів за кімнатних умов максимум їх поглинання поступово зміщується в бік більших довжин хвиль, а інтенсивність забарвлення розчину зменшується, що свідчить про проходження процесів об'єднання утворених частинок у більш масивні агрегати. Отримані системи мають високу стійкість (до 12-14 діб), але не виявляють фотолюмінесцентних властивостей, характерних для вихідного кадмій телуриду.

При термообробці отриманих систем $\text{K}:\text{CdTe}-\text{A}:\text{CdTe}$ спостерігаємо зростання піка спектра поглинання розчинів. Це є підтвердженням того, що термообробка зразків підвищує їх стійкість та покращує оптичні властивості (рис. 2).

Для підбору найкращого дисперсійного середовища та стабілізатора були проведені дослідження, в яких за допомогою електроіскрового руйнування матеріалів електродів частинки одержували в різних середовищах – водному розчині тіогліколевої кислоти, етиловому спирті та толуолі. Дослідження показали, що найкращим середовищем та стабілізатором є водний розчин тіогліколевої кислоти, оскільки в цьому випадку утворюється найбільша кількість нанорозмірних частинок і немає умов для агрегації. У розчині етилового спирту та толуолу утворюються мікророзмірні частинки та мала кількість наночастинок, які швидко утворюють агрегати.

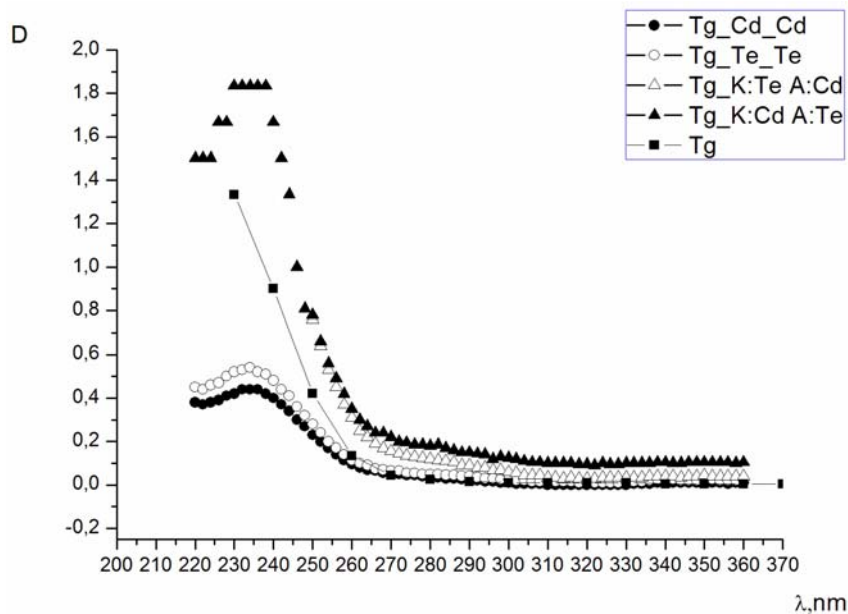


Рис. 1. Спектри поглинання отриманих систем.

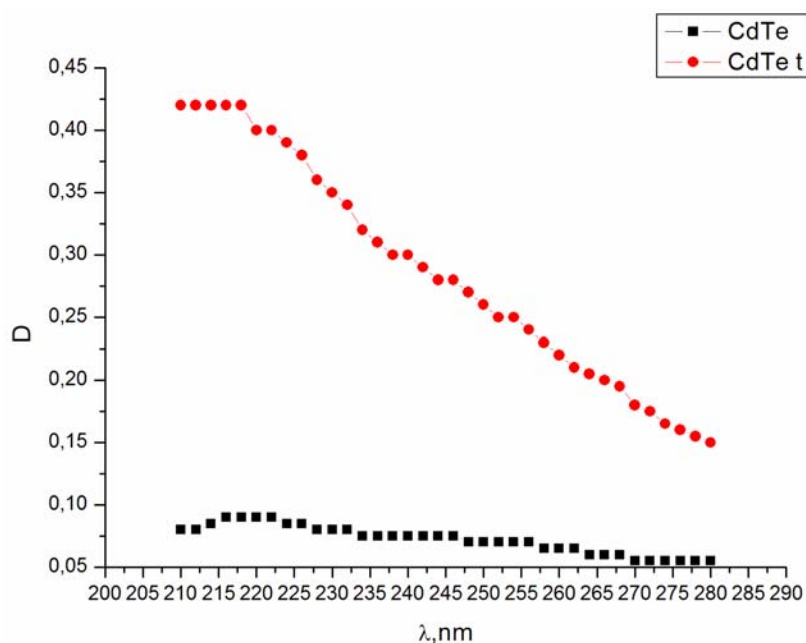


Рис. 2. Вплив температури на систему K: CdTe–A: CdTe.

Доказом того, що в отриманих системах існують нанорозмірні частинки, є також проведені дослідження за допомогою атомно-силового мікроскопа (рис. 3) та рентгенівські дослідження (рис. 4-7). З рентгенівських досліджень випливає, що отримані електроіскровим способом частинки відповідають якісному складу електродів. Слідів більш складних сполук та оксидів при даному способі дослідження не виявлено.

РФА показав, що отримані системи складаються з частинок різного розміру, а в окремих випадках існують у двох поліморфних модифікаціях. Особливістю дифрактограми від зразка, отриманого при використанні в ролі електродів металевого кадмію, є відсутність дифракційних піків. Наявність двох дифузних гало однозначно свідчить про наявність областей когерентного розсіювання з розмірами, які не перевищують 1 нм (аморфний стан). При використанні в ролі електродів елементарного телуру хімічні реакції не відбуваються, а відбувається розпорощення телуру (рис. 4).

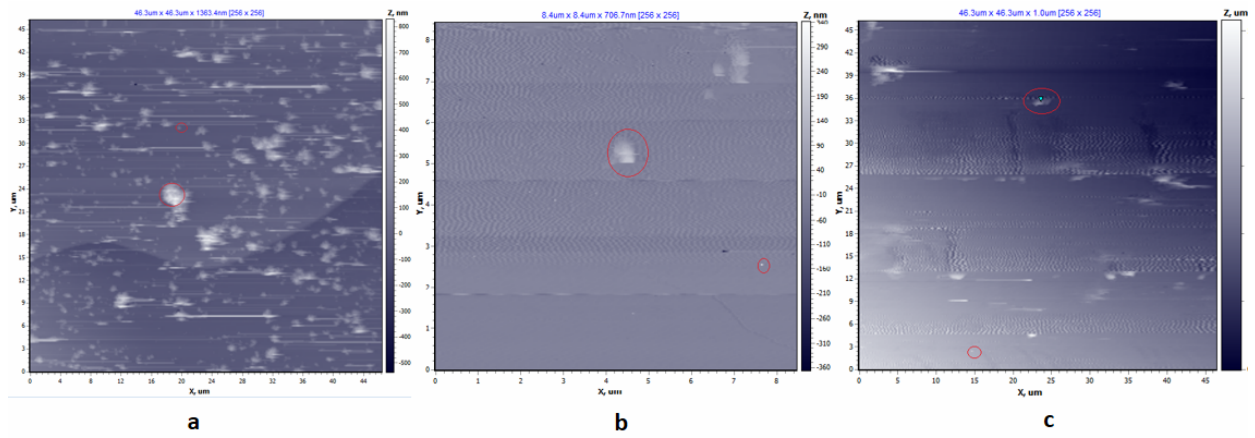


Рис. 3. Мікрофотографія наночастинок CdTe, отримана за допомогою атомно-силового мікроскопа, в нітрічкловій кислоті (а), етиловому спирті (b), в толуені(с).

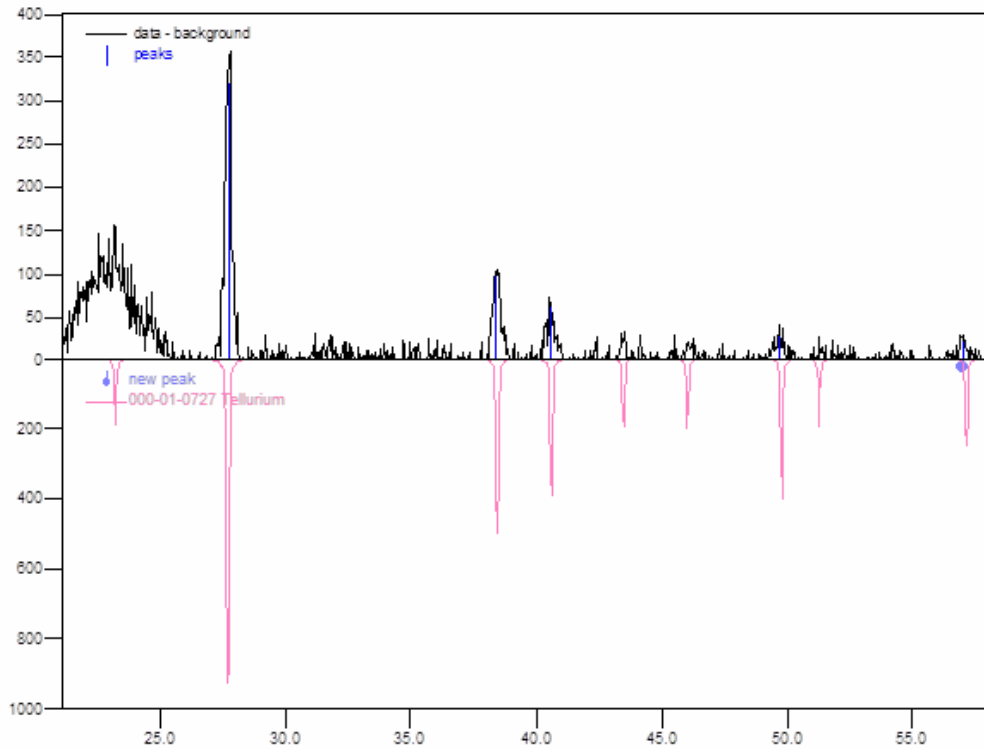


Рис. 4. Дифрактограма зразка К:Те–А:Те

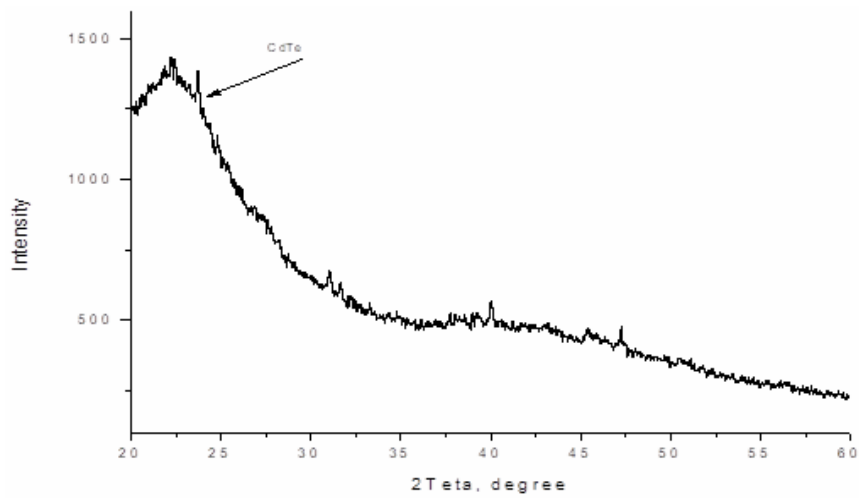


Рис. 5. Дифрактограма зразка К:Cd–А:Те.

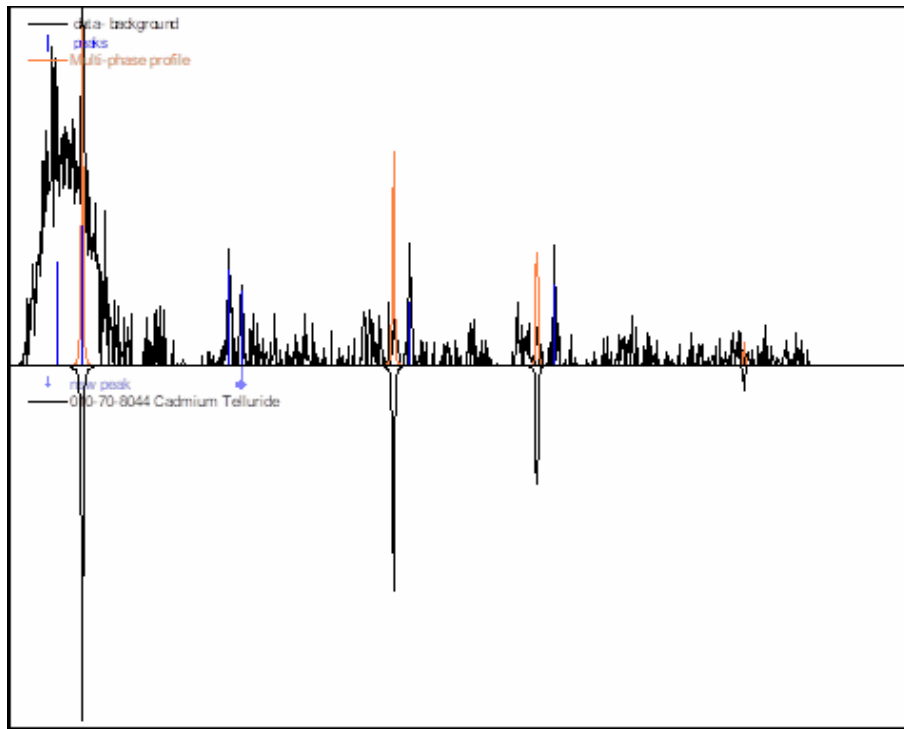


Рис. 6. Дифрактограма зразка К:Те–А:Сd.

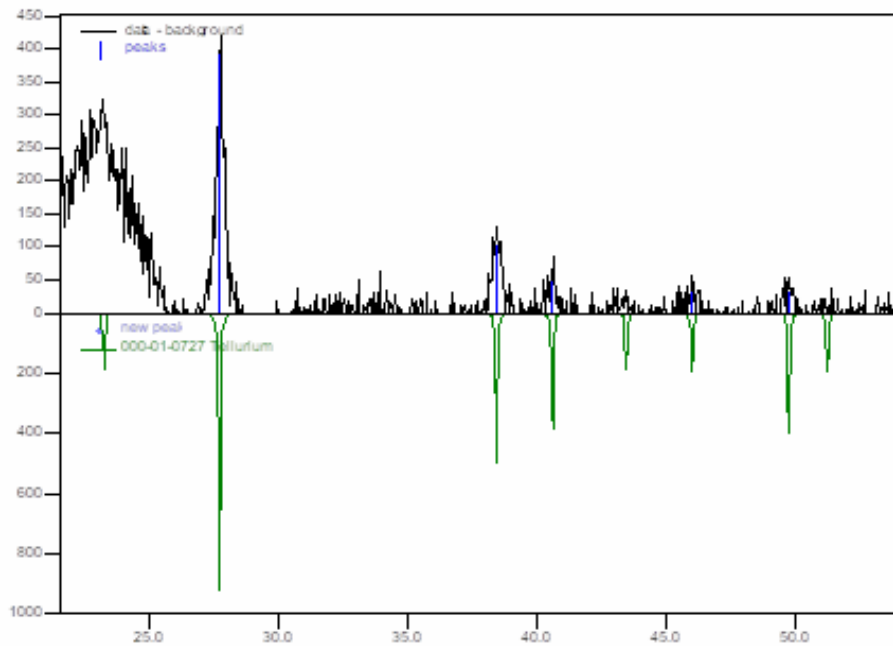


Рис. 7. Дифрактограма зразка CdTe–CdTe.

У системі К:Те–А:Сd присутні дві фази – Cd і Те. В отриманій системі основна маса високодисперсних частинок належала елементарному телуру, разом з тим спостерігалось утворення нанодисперсного кадмій телуриду.

Слід також зауважити, що в результаті пропускання електричного струму крізь електроди кадмій телуриду в розчині існують високодисперсні частинки в двох поліморфних модифікаціях — кубічній та тетраедричній (рис. 7). Питання про природу такого ходу реакції залишається поки що відкритим. Відомо, що наявність високих температур в розрядних

каналах і, як наслідок, утворення високотемпературних фаз є характерною особливістю плазмоелектрохімічного способу отримання нанокристалічних порошків. Цьому сприяють і високі швидкості охолодження при затвердінні диспергованих крапель.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що електроіскровим методом можна отримати високодисперсні системи на основі як металевих (кадмій, телур), так і напівпровідникових матеріалів (кадмій телуриду).

Показано, що склад дисперсної фази систем, отриманих методом електроіскрового розпилення, визначається матеріалом катода.

Показано, що отримані таким методом матеріали можуть існувати як в аморфному, так і у кристалічному стані. Доведено наявність нанорозмірних частинок.

Установлено, що найкращим середовищем та стабілізатором є водний розчин тіоглікової кислоти, оскільки в цьому випадку утворюється найбільша кількість нанорозмірних частинок, відсутні умови для їх агрегації.

K.S. Dremluzhenko, O.A. Kapush, S.D. Boruk,* D.V. Korbutyak

Properties of highly dispersed cadmium telluride systems obtained by electrospray method

Micro- and nanoscale crystals of semiconductor materials such as cadmium telluride are a promising material for making light-absorbing devices, monitors spread-spectrum color reproduction. They can also be used as biological labels. Chemical methods for the synthesis of such structures are widely known.

Using the method of electrospray spraying, micro- and nanosized particles can be obtained not only on the basis of metals (cadmium, tellurium), but also semiconductor compounds (cadmium telluride). This work is devoted to the development of methods for manufacturing low-dimensional semiconductor and metal systems, the establishment of optimal conditions for the synthesis of micro- and nanosized cadmium particles, tellurium, cadmium telluride, and the study of their characteristics, namely the establishment of qualitative, quantitative composition and stability of systems, as well as the choice of stabilizer and dispersion medium. Next system were investigated K: Cd -A: Cd, K: Te -A: Te, K: Te -A: Cd, K: Cd -A: Te, K: CdTe - A: CdTe, (where K - cathode, A - anode) in solutions of thioglycolic acid, ethyl alcohol and toluene. The influence of temperature conditions on the formation and stabilization of the obtained systems was investigated. According to X-ray studies, it was found that with a certain combination of the anode and cathode two polymorphic modifications of cadmium telluride is formed. The distribution of the created systems sizes with various combinations of electrodes and formation of microheterogeneous systems is also shown. By improving the method of electrospray spraying, you can receive a large number of nanosized particles, which makes this method more competitive among other physico-chemical methods of synthesis.

Keywords: cadmium telluride, nanocrystal, stabilizer, electroshock fracture, dispersion medium, absorption spectra, polymorphic modification, microelectric systems.

1. Colvin V. L., Schlamp M. C., Alivisatos A.P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*. 1994. **370**. P. 354–357.
2. Alivisatos A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*. 1996. **271**. P. 933-937
3. Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.P. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*. 1998. **281**. P. 2013–2016.
4. Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*. 2000. **404**. P. 59–61.

5. Han M.Y., Gao X., Su J.Z., Nie S. Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules. *Nat. Biotechnol.* 2001. **19**. P. 631–635.
6. Tang Z.Y., Kotov N.A., Giersig M. Pressure compression of CdSe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science*. 2002. **297**. P. 237–240.
7. Coe S., Woo W.K., Bawendi M.G., Bulovic V. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*. 2002. **420**. P. 800–803.
8. Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*. 2002. **295**. P. 2425–2427.
9. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. **115**. P. 8706–8715.
10. Bachand G.D., Rivera S.B., Boal A.K., Gaudio J., Liu J., Bunker B.C. Nanodevices for life sciences protein-based nanotechnology. *Nano Lett.* 2004. **4**. P. 817–821.
11. Dubertret B., Skourides P., Norris D.J., Noireaux V., Brivan A.H., Libchaber A. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science*. 2002. **298**. P. 1759–1762.
12. Хабас Т.А. *Нанопорошки металлов в технологии керамики*. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009.
13. Скороход В.В., Уварова І.В., Рагуля А.В. *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах*. К.: Академперіодика, 2001.
14. Лернер М.И., Шаманский В.В., Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности. *Журнал структурной химии*. 2004. **45**. С. 112–115.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
41, пр. Науки, 03680 Київ, Україна
E-mail: xeniyadr93@gmail.com

Отримано 30.10.2018

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