

Ю. Стецишин<sup>2</sup>, А. Коструба<sup>1</sup>, О. Жолобко<sup>2</sup>, О. Заїченко<sup>2</sup>,  
Н. Мітіна<sup>2</sup>, С. Маєвська<sup>3</sup>

## Дослідження структури наночастинок олігопероксиду з флуорованими ланками на поверхні скла

<sup>1</sup>Інститут фізичної оптики, м. Львів, вул. Драгоманова, 19, 79011, Україна;  
Львівська комерційна академія, м. Львів, вул. Самчука, 9.

<sup>2</sup>Національний університет "Львівська Політехніка", м. Львів, вул. Бандери, 12

<sup>3</sup>Львівський державний університет фізичної культури, м. Львів, вул. Костюшка, 11

Модифікація поверхні флуорованими полімерами знаходить широке застосування в областях мікроелектроніки, нанотехнології та медицини. Слід відмітити, що практично всі роботи по модифікації поверхонь флуорованими полімерами присвячені полімерам з високим вмістом у них флуорованих ланок. Модифікація поверхонь полімерами з низьким вмістом флуорованих ланок є ще малодослідженою.

Як модифікатор для формування адсорбційного наночастинок на поверхні скла було використано олігопероксид модифікований флуорованим спиртом (НОСН<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Н) надалі – ОП-Ф6МА. Перебіг адсорбції та структура наночастинок олігопероксиду на поверхні залежать від концентрації полімеру в розчині та тривалості процесу адсорбції. Показано, що молекули флуорованого олігопероксиду здатні до самоорієнтації на поверхні скла.

**Ключові слова:** олігоперокси, адсорбція, наночастинок, атомна-силова мікроскопія, контактні кути змочування.

Стаття постуила до редакції 17.03.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

### Вступ

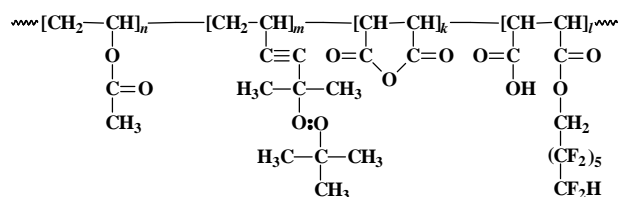
Модифікація поверхні матеріалів є одним із найважливіших методів цільової зміни їх поверхневих властивостей, таких, як змочування, реакційна здатність, біосумісність, адгезія, оптичні характеристики [1 - 3]. В останні роки приділяється всезростаюча увага до полімерів які містять флуоровані ланки у ланцюзі [4]. Флуоровані поверхні мають комплекс унікальних властивостей: низький коефіцієнт поверхневого натягу, низькі електростатичні навантаження, низький коефіцієнт тертя та високу хімічну стійкість. Значне зацікавлення викликає просторова самоорієнтація флуорокарбонів ланок при формуванні наночастинок [5].

З літературних даних відомо [6], що природа полімеру, структура його наночастинок на поверхні, шорсткість, а також здатність до змочування певними рідинами відіграють ключову роль при взаємодії полімерного наночастинок з оточуючим середовищем. У попередніх роботах [7 - 9] нами була показана структура наночастинок при адсорбції олігопероксидних металокомплексів з водно-аміачних розчинів на поверхню та досліджено характеристики модифікованих поверхонь. Проте,

слід відмітити, що структура адсорбційних наночастинок та перебіг процесу адсорбції олігопероксидів з флуорованими ланками мають ряд особливостей, які суттєво відрізняють їх від попереднього класу речовин, і тому вони потребують детального вивчення.

### I. Методи та матеріали

**Створення адсорбційних наночастинок ОП-Ф6МА на поверхні скла.** Скляні пластинки занурювали на визначені проміжки часу в водно-аміачний розчин флуорованого олігопероксиду ОП-Ф6МА. Олігопероксид має наступну будову:



«Поверхню» ОП-Ф6МА одержували методом формування суцільної плівки з 15%-го розчину полімеру на поверхні скла та її висушування у

сушильній шафі при температурі 50 °С протягом 2 годин.

Визначення сумарної вільної поверхневої енергії  $\lambda_s$  та її складових (Лівшіца-Ван-дер-Вальса –  $\lambda_s^{LW}$ , кислотної –  $\lambda_s^+$ , основної –  $\lambda_s^-$  та полярної  $\lambda_s^{AB}$ ) за методом трьох рідин. Визначення складових вільної поверхневої енергії проводили вимірюванням крайових кутів змочування поверхні трьома рідинами (дистильованою водою, дийодметаном та етиленгліколем) із наступним розв'язуванням системи рівнянь за методикою [10].

**Дослідження методом атомно-силової мікроскопії (АСМ).** Топографію модифікованої та не модифікованої поверхні скла досліджували безконтактним АСМ методом з використанням приладу “CP Park Scientific Instruments”, (щуп  $Si_3N_4$ ) за звичайних умов у пульсаційно-силовому режимі. Площа сканованої поверхні 1  $\mu m^2$ .

## II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 наведено залежності контактного кута змочування модифікованої поверхні скла від часу адсорбції ОП-Ф6МА. Вихідна поверхня скла є гідрофільною (контактний кут змочування водою –  $\theta_{H_2O}$  становить 21°). Вимірювання, проведені на поверхні ОП-Ф6МА, показали, що контактний кут змочування водою для даного матеріалу становить 6°. Плівка ОП-Ф6МА є високо гідрофільною – флуоровані фрагменти мало впливають на гідрофобно-гідрофільний баланс у полімері.

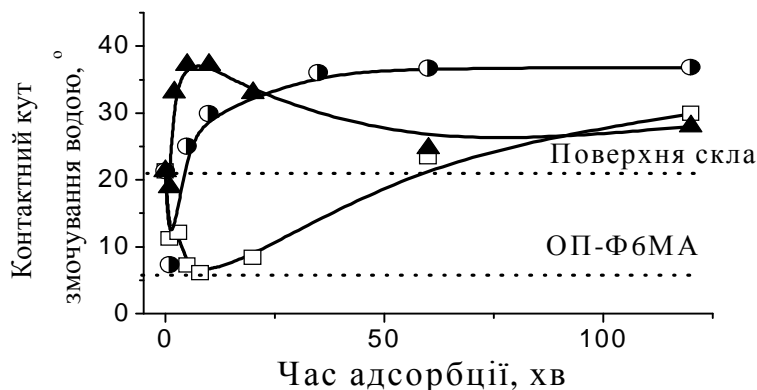
Залежності контактних кутів змочування водою модифікованої поверхні від часу адсорбції мають складний характер. У випадку адсорбції, ОП-Ф6МА з 2,5 % розчину, повна модифікація поверхні полімером досягається за 10 хв від початку процесу адсорбції (відповідно контактний кут змочування поверхні водою  $\theta_{H_2O} = 6^\circ$ ). Збільшення часу адсорбції

приводить до зростання гідрофобності отриманих адсорбованих наночарів. Максимальна гідрофобність при адсорбції з 2,5 % розчину досягається при  $t = 120$  хв ( $\theta_{H_2O} = 29^\circ$ ), що значно перевищує величину контактного кута змочування поверхні для чистого скла. Подібне явище, також, спостерігалось при адсорбції полімеру з 1 і 0,5 % водно-аміачних розчинів ОП-Ф6МА. Після незначного зростання гідрофільності поверхні, в часовому інтервалі адсорбції до 1 хв, відбувалось наступне стрибкоподібне зростанням гідрофобності поверхні.

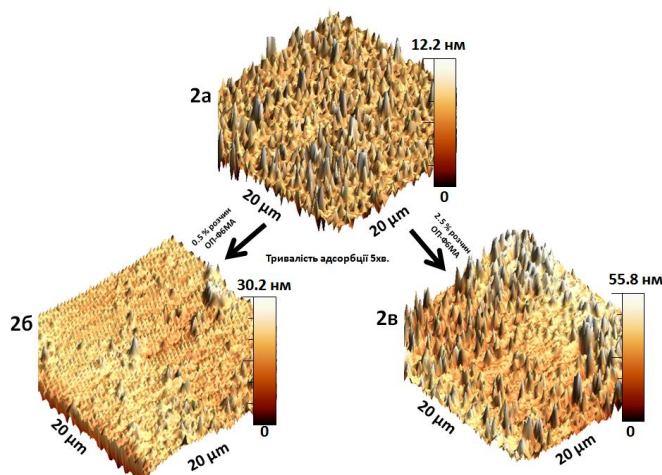
Отримані часові залежності можуть свідчити про переорієнтацію макромолекул у процесі адсорбції та утворення на поверхні впорядкованої структури полімеру. В опублікованих раніше роботах [8 - 9] ми наводили дані про адсорбцію олігопероксидів на поверхню скла. У них було показано, що у розчині олігопероксиду за швидкою адсорбцією слідує поступова десорбція полімеру з поверхні скла. Можна припустити, що часткова десорбція полімеру сприяє самоорієнтації макромолекул на поверхні у випадку 1 та 2,5 % розчинів.

На процеси, що відбуваються на поверхні вирішальний вплив має стан макромолекул полімеру у розчині. У концентрованому розчині макромолекули знаходяться у вигляді переплетених клубків. Їх міжмолекулярні взаємодії спричиняють утворення молекулярних агрегатів чи інших надмолекулярних структур. Конформація макромолекул у цих розчинах відрізняється від їх конформації у розведених розчинах. Ці агрегати близькі до міцел за розмірами, хоч вони не є окремими фазами і не відділені від розчинника [11].

На початковій стадії формування плівка полімеру ОП-Ф6МА це статистична структура («переплетений клубок»), яка складається з гідрофільних та гідрофобних ланок зорієнтованих хаотично. При цьому, вплив гідрофобних фрагментів на гідрофільність плівки низький.



**Рис. 1.** Залежність контактного кута змочування поверхні від часу адсорбції ОП-Ф6МА. Концентрація розчину 0,5 % (трикутники), 1,0 % (круги) та 2,5 % (квадрати).



**Рис. 2.** АСМ зображення (перепад висот) поверхонь: вихідної (а); отриманих із 0,5 % (б) та 2,5 % (в) розчинів ОП-Ф6МА. Час адсорбції 5 хв.

**Таблиця 1**

Контактні кути змочування отриманих поверхонь та складові їх вільної поверхневої енергії

Досліджувана поверхня	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ$	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}, ^\circ$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2}, ^\circ$	Складові та сумарна вільна поверхнева енергія, мН·м				
				$\lambda_S^{LW}$	$\lambda_S^-$	$\lambda_S^+$	$\lambda_S^{AB}$	$\lambda_S$
а). Скло	21±3	30±1.5	35±2	44,1	69,7	0,3	9,3	53,4
б). ОП-Ф6МА 5 хв. адсорбції з 0,5 % розчину	30±2	0	14±1,5	50,8	40,7	≈0	0,27	51,2
в). ОП-Ф6МА 5 хв. адсорбції з 2,5 % розчину	7,1±2	0	8±1,5	50,8	64,2	0,06	3,8	54,7
Поверхня ОП-Ф6МА	6±2	0	8±1,5	50,8	64,5	0,06	3,9	54,8

Умови найбільш близькі до формування «поверхні» ОП-Ф6МА створюються при адсорбції з 2,5 % розчину. У процесі адсорбції макромолекули олігопероксидів можуть переорієнтуватись на поверхні, та утворювати організовані структури [4 - 5] (гідрофільні групи орієнтовані до поверхні скла, гідрофобні групи розвертаються у напрямку розчину).

Полімери у розведених розчинах у «доброму» розчиннику приймають конформацію рихлого клубка. Це найбільш вигідна конформація для взаємодії з поверхнею [11]. При адсорбції ОП-Ф6МА з 0,5 % розчину контактний кут змочування поверхні водою (гідрофобна складова) зростає з перших хвилин адсорбції (рис. 1, трикутники). Очевидно, що на поверхню адсорбуються уже певними чином зорієнтовані макромолекули.

Примітки: позначення зразків а), б), в) відповідають позначенням АСМ досліджень (рис. 2).

Для характеристики модифікованих поверхонь

було заміряно контактні кути їх змочування водою, диіодметаном та етиленгліколем (табл. 1). Крім того, на основі розв'язку системи рівнянь [10] було визначено значення вільної поверхневої енергії та її складових (Лівшица-Ван-дер-Вальса, кислотної та основної). У всіх випадках показано незначний вклад у сумарну вільну поверхневу енергію її основної ( $\lambda_S^+$ ) складової. Утворення впорядкованої структури ОП-Ф6МА на поверхні скла (зразок б) суттєво знижує кислотну складову ( $\lambda_S^-$ ) вільної поверхневої енергії та дещо понижує сумарну вільну поверхневу енергію. Зниження кислотної складової вільної поверхневої енергії є переконливим доказом зменшення кількості негативно заряджених груп у шарі полімеру, який контактує з зовнішнім середовищем, а отже утворення впорядкованих структур. Крім того, аналіз складових вільної поверхневої енергії дозволяє прогнозувати поведінку наношару у різних умовах.

Для підтвердження запропонованого механізму формування наношару, проводилося дослідження

Топографічні характеристики поверхонь

Топографічні характеристики	Скло, «чиста» поверхня	Адсорбційний наночастинок ОП- ФБМА. Час адсорбції 5 хв.	
		C = 0,5 %	C = 2,5 %
Середньо-квадратична шорсткість ( <i>нм</i> )	1,7	7,4	11,4
Максимальний перепад висот ( <i>нм</i> )	12,2	30,2	55,8
Середній перепад висот ( <i>нм</i> )	6,0	15,9	28,1

топографії поверхні зразків методом АСМ. Досліджувались зразки, одержані з розчинів із концентраціями 0,5 та 2,5 % на момент часу  $t = 5 \text{ год}$  від початку процесу адсорбції. Мікрофотографії АСМ вимірювань наведені на рисунку 2, а результати аналізу АСМ зображень у таблиці 2.

При адсорбції ОП-ФБМА на поверхню скла значно зростає її середньо-квадратична шорсткість, максимальний та середній перепади висот. Слід відмітити, що поверхня на якій відбулась адсорбція з 0,5 % розчину ОП-ФБМА (5 хв.) (рис. 2б) має певні елементи впорядкованості – значно нижчі параметри шорсткості на відміну від поверхні, на якій відбулась адсорбція з 2,5 % розчину (рис. 2в). Це на нашу думку є додатковим підтвердженням проходженням переорієнтації макромолекул ОП-ФБМА під час адсорбції.

## Висновки

Досліджено структуру наночастинок олігопероксиду ОП-ФБМА на поверхні скла, сформованих адсорбцією з водно-аміачного розчину. Структура наночастинок олігопероксиду може змінюватись в

процесі адсорбції. Показано, що на початкових стадіях адсорбції з розведених розчинів, цей олігопероксид має здатність формувати на поверхні впорядковані наночастинок, в яких гідрофільні групи орієнтовані до поверхні скла, гідрофобні у протилежному напрямку.

Олігопероксид ОП-ФБМА є перспективним для створення «самовпорядкованих» наночастинок, а також, як модифікатор поверхонь у нанотехнологіях та медицині.

**Коструба А.М.** - к.ф.-м.н., доцент інституту фізичної оптики;

**Стецишин Ю.Б.** - к.х.н., асистент національного університету «Львівська Політехніка»;

**Жолобо О.Ю.** - студентка національного університету «Львівська Політехніка»;

**Заїченко О.С.** - к.х.н., п.н.с. національного університету «Львівська Політехніка»;

**Мітіна Н.Є.** - к.х.н., с.н.с. національного університету «Львівська Політехніка»;

**Масвська С.М.** – к.б.н., старший викладач Львівського державного університету фізичної культури.

- [1] Y. Roiter, S. Minko. AFM Single Molecule Experiments at the Solid-Liquid Interface: In Situ Conformation of Adsorbed Flexible Polyelectrolyte Chains // *Journal of the American Chemical Society*, **127**(45), pp. 156-188 (2005).
- [2] R. Lupitsky, Y. Roiter, C. Tsitsilianis, S. Minko. From Smart Polymer Molecules to Responsive Nanostructured Surfaces // *Langmuir*, **21**(19), pp. 85-91 (2005).
- [3] P. Uhlmann, N. Houbenov, S. Minko, M. Stamm. Surface functionalization by smart binary polymer brushes to tune physico-chemical characteristics at biointerfaces // *e-Polymers*, **75**(10) (2005).
- [4] R.D. van de Grampel. *Surfaces of fluorinated polymer systems*, Phd Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven. 151 p. (2002).
- [5] A. Fujimori, H. Nakahara, E. Ito, M. Hara, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki. Formation and Structure of Organized Molecular Films for Fluorinated Comb Polymers with Various Chain Lengths // *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **28**(1), pp. 11-14 (2003).
- [6] D. Miksa, E.R. Irish, D. Chen, R.J. Composto, D.M. Eckmann. Dextran Functionalized Surfaces via Reductive Amination: Morphology, Wetting, and Adhesion // *Biomacromolecules*, **7**, pp. 557-564 (2006).
- [7] A. Kostruba, A. Zaichenko, N. Mitina, K. Rayevska, O. Hertsyk. Kinetics of the formation and structure of oligoperoxide nanolayers and grafted polymer brushes on glass plate surface // *Cent. Eur. J. Phys.*, **6**(3), pp. 454-461 (2008).

- [8] Ю. Стецишин, А. Коструба, О. Заїченко, Н. Мітіна Дослідження структури наночастинок олігопероксидного європійвмісного металокомплексу на поверхні скла // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(4), сс. 900-904 (2009).
- [9] Kostruba A., Stetsyshyn Yu., Zaichenko A. and Mitina N. Ellipsometric Ex-Situ study of fluorescent oligoperoxide nanolayers with europium complexes adsorbed on a glass surface. Formation and structure // *Ukr. J. Phys. Opt.*, **10**(4), pp.175-181 (2009).
- [10] C.J. van Oss, R.J. Good and M.K. Chaudhury. Monopolar surfaces // *Adv. Colloid Interface Sci.*, **28**(1), pp. 35-64 (1987).
- [11] Ю. Липатов, Л. Сергеева. *Адсорбция полимеров*, Наукова думка, К. 195 с. (1972).

Yu. Stetsyshyn<sup>2</sup>, A. Kostruba<sup>1</sup>, O. Zolobko<sup>2</sup>, A. Zaichenko<sup>2</sup>, N. Mitina<sup>2</sup>

## Surface Structure Study of Oligoperoxide Nanolayer with Fluorinated Units on the Glass Surface

<sup>1</sup>Lviv Academy of Commerce, Samtshuk 9, and Lviv Institute for Physical Optics, Dragomanov 19, 79011 Lviv, Ukraine  
<sup>2</sup>“Lvivska Polytechnika” National University, S. Bandery 12, 79013 Lviv, Ukraine

Modification of surface by the polymers with fluorinated units in the chain finds wide application in microelectronics, nanotechnology and medicine. The majority of papers were devoted to the modification of surfaces by polymers with high content of fluorinated units in the chain. Modification of surfaces using polymers with low content of fluorinated units is yet scantily explored.

Oligoperoxide modified by an alcohol with fluorinated units ( $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$ ) indicated as OP-F6MA in future) was used as a modifier for the nanolayer forming on the glass surface. Structure of the oligoperoxide nanolayers on a surface and the adsorption characteristics depend substantially on concentration of polymer in solution and duration of process. It is shown, that oligoperoxide molecules with fluorinated units are able to the reorientation on the glass surface.

**Key words:** oligoperoxide, adsorption, nanolayer, atomic-force microscopy, contact wetting angle.

О.А. Савчук<sup>1</sup>, Л.І. Тріщук<sup>1</sup>, В.М. Томашик<sup>1</sup>, З.Ф. Томашик<sup>1</sup>, С.М. Калитчук<sup>1</sup>,  
І.Б. Стратійчук<sup>1</sup>, С.Д. Борук<sup>2</sup>

## Синтез та фотолюмінесцентні властивості нанокристалів кадмій телуриду, впроваджених в желатин методами швидкої одноступеневої та двоступеневої десольватації

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна, тел./факс: (044) 525-57-55, e-mail: [savchuk-olja@rambler.ru](mailto:savchuk-olja@rambler.ru)

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

Розроблено нові методи впровадження квантових точок CdTe в матрицю желатину і показано особливості модифікування поверхні нанокристалів CdTe. Проаналізовано основні фотолюмінесцентні характеристики цих матеріалів та фізичні основи випромінювання світла наночастинок CdTe, модифікованих речовинами різної природи.

**Ключові слова:** напівпровідник, кадмій телурид, нанокристал, десольватація, квантова точка, спектри фотолюмінесценції.

*Стаття постуила до редакції 20.09.2010; прийнята до друку 15.12.2010.*

### Вступ

Останнім часом інтенсивно проводяться дослідження, пов'язані з розробкою нових та вдосконалення існуючих люмінесцентних систем, які б володіли рядом практично важливих властивостей (вузькі смуги фотолюмінесценції (ФЛ), значні Стоксові зсуви, високий квантовий вихід, фотостабільність, нетоксичність). В наукових розробках велику увагу приділяють наноструктурним матеріалам з огляду на їх потенційне практичне застосування. В лабораторних умовах напівпровідникові нанокристали (НК) отримують шляхом ультразвукового подрібнення [1], молекулярно-променевої епітаксії [2], імпульсної лазерної абляції [3], а також за допомогою таких методів хімічного синтезу, як металорганічний синтез [4], синтез у зворотніх міцелах [5], сольвотермальний синтез [6], золь-гель синтез [7], синтез з використанням тіол-стабілізаторів [8], синтез у неводному середовищі [9]. Найбільш перспективними на даний момент є методи, засновані на використанні явища самоорганізації. Це методи молекулярно-променевої епітаксії та колоїдної хімії, причому останнім методом можна синтезувати кристали, які мають розмір декілька нанометрів і характеризуються шириною забороненої зони та енергією максимуму піку люмінесценції, що визначаються розміром частинок. Такі НК називають

квантовими точками (КТ) і становлять інтерес, як з точки зору фундаментальної науки, так і практичного застосування. Проте розмір, форму і властивості поверхні нанорозмірних матеріалів необхідно адаптувати і оптимізувати для спеціалізованого застосування. Вибір певних вихідних компонентів та умов синтезу дозволяє отримувати НК різних розмірів та різного ступеня дисперсності [10]. Однак при формуванні таких систем головною проблемою залишається можливість отримання дисперсних систем із достатньою стійкістю у часі та незначною чутливістю до зовнішніх впливів.

Зважаючи на вищесказане, метою даної роботи є оптимізація методики отримання нанокристалів CdTe, стабілізованих тіогліколевою кислотою, та розробка нових методів подальшого їх впровадження в матрицю желатину, а також вивчення фотолюмінесцентних властивостей отриманих систем.

### І. Експериментальна частина

Континуальні дисперсії CdTe були отримані відповідно до методики, описаної раніше в [11], із внесенням деяких суттєвих змін. Синтез нанокристалів CdTe проводили в реакторі, який складався із трьохгорлої колби об'ємом 500 мл, оснащеної перегородками і клапанами, термометра та електромагнітної мішалки (рис. 1). Для синтезу

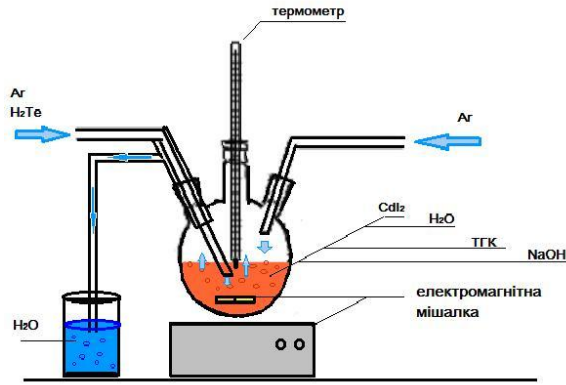


Рис. 1. Установка для синтезу НК CdTe.

використовували водний розчин кадмій іодиду  $CdI_2$  та електрохімічно отриманий телуроводень  $H_2Te$  (як електроліт для електролітичної комірки обрано розчин  $H_2SO_4$ ), а необхідний рівень  $pH$  реакційної суміші підтримували за допомогою розчину  $NaOH$ . В ході синтезу НК CdTe стабілізатором застосовували тіогліколеву кислоту  $S(CH_2CO_2H)_2$  (99 %). Всі хімічні реактиви марки «х.ч.» використовували без додаткового очищення, а для приготування розчинів брали деіонізовану воду з питомим опором 2,5 МОм. Синтезовані розчини витримували 7 днів при температурі 18-20°C для дозрівання частинок, після чого проводили подальші дослідження.

Впровадження НК CdTe в желатин проводили двома методами: методом швидкої одно- і двоступеневої десольватації ацетоном. В першому випадку желатин розчиняли безпосередньо в колоїдному розчині НК CdTe і охолоджували до кімнатної температури, після чого десольвували систему за допомогою ацетону та надавали полімеру необхідну форму. У другому випадку готували розчин желатину в деіонізованій воді та аналогічно десольвували його за допомогою ацетону. Рідку фазу видаляли, а отриманий желатиновий диск розчиняли в колоїдному розчині НК CdTe. Далі в систему знову вводили ацетон для повторної десольватації і формалін для запобігання процесу полімеризації желатину. Систему витримували протягом 24 годин, після чого центрифугували для видалення десольвтаційного агента і надлишкової кількості вільного желатину та НК CdTe. Даний метод має ряд переваг: спрощення процесу синтезу, низька вартість, висока ефективність.

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 неохолоджуванним фотопомножувачем ФЭУ-100 з комп'ютерним керуванням розгорткою спектру.

## II. Обговорення результатів

Проведені дослідження показали, що в процесі

синтезу напівпровідникових КТ, а також для їх подальшого ефективного використання, велике значення має природа поверхні частинок. Впливаючи на її властивості можна контролювати швидкість росту НК, а відтак і задавати розміри КТ. Стабілізуюче покриття, у нашому випадку – тіогліколева кислота (ТГК), запобігає агрегації частинок дисперсної фази і тому є визначальним фактором формування НК CdTe на початковій стадії синтезу, а також зумовлює їх стійкість у водному дисперсійному середовищі. Згідно з теоретичними розрахунками, приведеними для молекул ТГК [12], максимальну електронну густину – 2330,132202 а.о. має атом сірки, а це свідчить про те, що цей атом є реакційним центром молекули. Квантово-хімічне моделювання даної системи дозволило визначити механізм контактного закріплення молекули ТГК відносно НК CdTe та їх взаємне просторове розміщення. За рахунок покриття поверхні КТ стабілізатором відбувається пасивація вільних зв'язків. Тобто, в ході синтезу КТ на поверхні НК відбувається руйнування кристалічних ґраток, що супроводжується виникненням станів всередині забороненої зони – пасток, які нейтралізуються стабілізатором.

При відсутності або недостатці стабілізуючого покриття може відбуватися зміщення носіїв заряду до пасток, що викликає люмінесценцію при більшій довжині хвилі. Тобто внаслідок недостатньої стабілізації поверхні НК відбувається швидка агрегація частинок і, як наслідок, втрата седиментаційної стійкості системи, що зумовлює гасіння ФЛ (рис. 2, криві 3, 4). При збільшенні

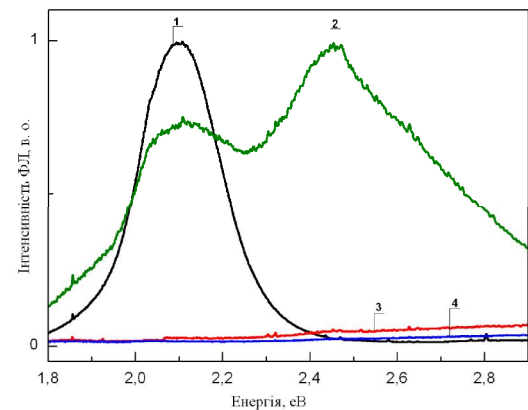


Рис. 2. Вплив концентрації ТГК на спектри фотолюмінесценції НК CdTe: 1 – спектр ФЛ систем з оптимальним вмістом ТГК ( $V_{ТГК} = 1$  мл); 2 – спектр ФЛ системи з  $V_{ТГК} = 0,5$  мл; 3 – спектр ФЛ системи з  $V_{ТГК} = 0,25$  мл; 4 – спектр ФЛ системи з  $V_{ТГК} = 0,1$  мл.

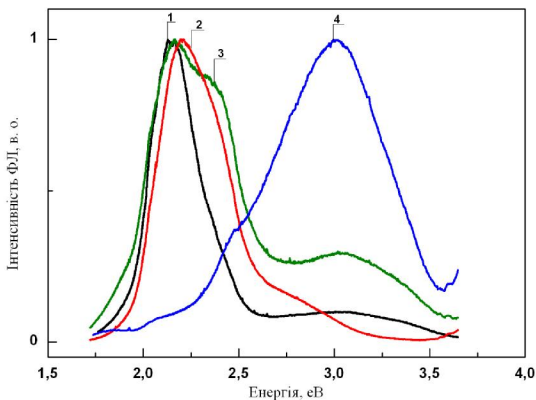
об'єму стабілізатора (0,5 мл) чітко проявляється бімодальний розподіл за розмірами НК (рис. 2, крива 2). Спектр ФЛ складається з чітко вираженої смуги, що відповідає за рекомбінацію екситонів в КТ CdTe та більш високоенергетичної смуги. Подальше збільшення кількості стабілізатора (1 мл) дозволяє отримати систему, що характеризується чіткою

смугою ФЛ в області, що відповідає за рекомбінацію екситонів. Тобто, можна зробити висновок, що така кількість стабілізатора є оптимальною, оскільки зменшення кількості стабілізатора призводить до погіршення оптичних властивостей системи, а збільшення є нераціональним, оскільки не призводить до подальшого покращення оптичних властивостей.

Відомо, що КТ, синтезовані у водному середовищі і стабілізовані ТГК чи іншими сульфгідрильними сполуками, легко деградують в результаті окиснення або гідролізу, що супроводжується гасінням фотолюмінесценції. Крім того, стабілізовані таким чином КТ непридатні для подальших біологічних та медичних досліджень. Перспективним напрямком вирішення цих проблем є впровадження КТ в полімерні плівки чи мікросфери желатину.

Завдяки своїм властивостям желатин часто використовується як матриця для нанокристалів, які можуть слугувати як носії ліків чи переносники генів. Застосування желатину значно підвищує агрегативну стійкість дисперсних систем і дозволяє отримувати системи з меншими розмірами частинок. Крім того, застосування желатину підвищує стійкість дисперсної фази до окиснення (розчинення), що обумовлено формуванням адсорбційного шару желатину на поверхні НК.

Аналізуючи спектр ФЛ НК CdTe, стабілізованих ТГК (рис. 3, крива 1), можна зробити висновок про



**Рис. 3.** Спектри ФЛ адагуляційних структур: 1 – спектр ФЛ плівки нанокристалів CdTe, стабілізованих ТГК; 2 – спектр ФЛ нанокристалів CdTe, впроваджених в полімерну плівку желатину; 3 – спектр ФЛ нанокристалів CdTe, впроваджених в мікросфери желатину; 4 – спектр ФЛ желатину.

можливість проходження в системі процесів агрегації і доутворення чи навпаки – зменшення розмірів НК в результаті переходу мономерів Cd–Te в розчин, про що свідчить поява нового максимуму в довгохвильовій частині спектру. Такий бімодальний характер розподілу частинок за розмірами з визначеним співвідношенням крупної і дрібної фракцій є найбільш сприятливим для досягнення щільної упаковки частинок твердої фази в одиниці

об'єму. У зв'язку з тим, що желатин є зворотньо коагулюючим колоїдом, його можна використовувати для стабілізації поверхні КТ шляхом включення їх як в полімерні плівки (рис. 3, крива 2), так і в мікросфери желатину (рис. 3, крива 3). Спектр ФЛ композиту НК CdTe/НК-желатин складається із чітко вираженої смуги ФЛ з положенням  $\sim 2,2$  еВ, що відповідає за рекомбінацію екситонів в КТ CdTe та двох більш високоенергетичних смуг, що відповідають власному випромінюванню желатину. Желатин ефективно капсулює вільні атоми на поверхні основного металοїда, і, як наслідок, за рахунок скорочення кількості безвипромінювальних центрів збільшується швидкість рекомбінації. Отримана таким чином система є стабільною в часі і не змінює своїх характеристик при повторних дослідженнях після зберігання при кімнатній температурі протягом кількох тижнів.

Формування адагуляційних структур проводили методом Spin-Coating на скляних підкладках. При цьому варто відзначити, що плівки КТ CdTe характеризуються поганою адгезією до скла, що обумовлює необхідність проведення додаткової підготовки підкладки (травлення і т. п.), що призводить до ускладнення та збільшення вартості процесу.

При застосуванні желатину як стабілізатора плівки характеризуються великою адгезійною здатністю до матеріалу підкладки. Це може бути наслідком зміни характеру адсорбції модифікатора на поверхні НК і, як результат, зміни заряду частинки. Молекули ТГК адсорбуються на поверхні НК за механізмом мономолекулярної адсорбції, а частинки типу НК CdTe/ТГК мають від'ємний заряд і володіють поганою адгезією до підкладки, яка не має заряду. Желатин характеризується здатністю нашаровуватися на поверхні адсорбента (полімолекулярна адсорбція), таким чином, концентрація желатину в адсорбційному шарі може збільшуватися до 30 %. Така зміна вмісту желатину відповідно до діаграми стану системи *желатин – вода* призводить до утворення гелю, який обволікує НК. Адсорбційний шар желатину впливає на процеси масопереносу та зміни градієнтів концентрацій компонентів системи. Крім того, необхідно обов'язково враховувати поверхнево-активні властивості желатину. При його адсорбції знижується міжфазний (поверхневий) натяг, що призводить до загальної ліофілізації системи.

## Висновки

Встановлено, що природа і концентрація стабілізуючої речовини визначають темп росту і оптичні властивості НК CdTe в колоїдному розчині. Показано, що при використанні желатину як стабілізатора можна отримати стабільні протягом тривалого часу нанорозмірні композити заданої форми. Одержані результати можуть знайти практичне застосування при розробці нових



композиційних матеріалів на основі кадмій телуриду, а також при створенні малоінерційних ефективних оптоелектронних приладів для наноелектроніки. Структури на основі синтезованих НК CdTe можуть знайти застосування при виготовленні люмінофорів, оптичних і люмінесцентних біологічних сенсорів.

**Савчук О.А.** – аспірант;  
**Тришук Л.І.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Томашик В.М.** – доктор хімічних наук, професор, вчений секретар;  
**Томашик З.Ф.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Калитчук С.М.** – молодший науковий співробітник;  
**Стратійчук І.Б.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;  
**Борук С.Д.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри.

- [1] J.F. Xu, W. Ji, J.Y. Lin, S.H. Tang, Y.W. Du. Preparation of ZnS nanoparticles by ultrasonic radiation method // *Appl. Phys. A.*, **66**, pp. 639-641 (1998).
- [2] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Академперіодика, К. 589 с. (2001).
- [3] Tadashi Koyama, Shunsuke Ohtsuka, Hisao Nagata and Shuhei Tanaka. Fabrication of microcrystallites of II–IV compound semiconductors by laser ablation method // *Journal of Crystal Growth*, **117** (1-4), pp. 156-160 (1992).
- [4] J. Hia, P. Yang, Y. Sun. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterisation, and applications // *Adv Mater.*, **15** (5), pp. 353-389 (2003).
- [5] D. Inger, M.P. Pileni. Limitations in producing nanocrystals using reverse micelles as nanoreactors // *Adv. Funct. Mater.*, **11** (2), pp.136-139 (2001).
- [6] J. Yang, X.-L. Yang, S. Yu, X.-M. Liu, Y.-T. Qian. CdTe nanocrystallites with different morfologies and phases by solvothermal process // *Mater. Res. Bull.*, **35** (8), pp.1509-1515 (2000).
- [7] M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen, Y. Feldman, S.R. Cohen, R. Tenne. Preparation and characterization of CdTe nanoparticles in zirconia films prepared by the sol gel method // *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **20**, pp.153-160 (2001).
- [8] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, L. G. Popovich, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmuller, H. Weller. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift // *J. Phys. Chem.*, **98** (31), pp. 7665-7673 (1994).
- [9] D.L. Schulz, M. Pehnt, D.H. Rose, E. Urgiles, A.F. Cahill, D.W. Niles, K.M. Jones, R.J. Ellingson, C.J. Curtis, D. Ginley. CdTe thin films from nanoparticle precursors by spray deposition // *Chem. Mater.*, **9**, (4), pp. 889-900 (1997).
- [10] Yadong Yin, A. Paul Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface // *Nature.*, **437**, pp. 664-670 (2005).
- [11] Rong He, Xiaogang You, Hongye Tian, Feng Gao, Daxiang Cui. Synthesis of CdTe colloidal quantum dots (QDs) in water // *Front. Chem. China*, **3**(3), pp. 325-329 (2008).
- [12] О.М. Галайченко. Сенсорні властивості електрохемілюмінесцентної системи нанокристалу CdTe та органічного маркеру туберкульозного процесу // Збірник наукових праць Харківського університету повітряних сил ім. І. Кожедуба, **2**(17), сс.150-153 (2008).

О.А. Savchuk<sup>1</sup>, Л.І. Trishchuk<sup>1</sup>, В.М. Tomashik<sup>1</sup>, З.Ф. Tomashik<sup>1</sup>, С.М. Kalytchuk<sup>1</sup>,  
І.В. Stratiychuk<sup>1</sup>, С.Д. Boruk<sup>2</sup>

## Synthesis and Photoluminescence Properties of the Cadmium Telluride Nanocrystals, Introduced into Gelatin by High-Speed One-Step and Two-Step Desolvation

<sup>1</sup>Institute for Physics of Semiconductors National Academy of science of Ukraine, 41 Nauki Prospect, Kyiv 03028, Ukraine, [savchuk-olja@rambler.ru](mailto:savchuk-olja@rambler.ru)

<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 25 Lesi Ukrainki Str., Chernivtsi 58000, Ukraine

New methods of CdTe quantum dots introducing in gelatin matrix have been developed and it was shown the peculiarities of CdTe nanocrystals surface modification. General photoluminescence properties of such materials and basic physics of the light emission by the CdTe nanoparticles, modify by various substances, have been analyzed.

**Key words:** semiconductor, cadmium telluride, nanocrystal, desolvation, quantum dot, photoluminescence spectrum.