

С.Д. Борук¹, К.С. Дремлюженко¹, В.З. Цалий¹, І.М. Юрійчук¹, В.П. Кладько²,
А.Й. Гудименко², О.А. Капуш², С.Г. Дремлюженко¹, С.І. Будзуляк²

Властивості високодисперсних систем на основі телуриду кадмію, отриманих шляхом електрохімічного диспергування

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Лесі Українки, 25, м. Чернівці, Україна, 58012, e-mail: boruk_s@hotmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, Україна, e-mail: buser@ukr.net

Досліджено фізико-хімічні властивості високодисперсних систем на основі металічних (кадмій, телур) та на основі напівпровідникових матеріалів (кадмій телурид), отриманих плазмоелектрохімічним методом. Показано, що отримані системи складаються з частинок різного розміру, а в окремих випадках існують в двох поліморфних модифікаціях.

Ключові слова: телурид кадмію, мікрочастинки, наночастинки, диспергування, дисперсні системи, рентгенофазовий аналіз.

Стаття постуила до редакції 28.08.2017; прийнята до друку 05.09.2017.

Вступ

При створенні матеріалів електронної техніки виділяють два основних напрямки – синтез нових структур і модифікація вже наявних з метою отримання матеріалів з більш досконаліми характеристиками або матеріалів, які володіють якісно новими властивостями [1]. Особливістю технології ультрадисперсних і нанорозмірних матеріалів є різноспрямованість методів їх отримання, що в свою чергу пов'язано із комплексом проблем з отриманням і дослідженням ультрадисперсних і наночастинок – розмірні ефекти в нанохімії, багатофазні комплекси в межах однієї наночастинки, нанореактори і наноконтейнери, а також багато іншого [2]. Найбільш поширена класифікація методів – за принципом зміни розміру часток в ході отримання. Це "низхідні" (методи, засновані на явищі диспергування об'ємних матеріалів) і "висхідні" (методи, засновані на отриманні ультрадисперсних і нанорозмірних систем, в яких речовини дисперговані на молекулярному (атомному) рівні).

В даний час розроблений широкий спектр отримання низькорозмірних напівпровідникових систем [3]. Група методів диспергування ґрунтується на процесах подрібнення вихідного матеріалу, але механічне диспергування для отримання наночастинок не отримало досить широке

поширення. Найбільш ефективними є механохімічні процеси, що протікають в процесі розмолу в кульових, планетарних, вібраційних та інших млинах [4]. Середній розмір частинок матеріалу, отриманих шляхом механічного подрібнення, варіюється від 5 до 200 нм. Варіюючи умови проведення процесу, можна отримати частинки потрібного розміру. Однак розподіл часток, отриманих шляхом механічного диспергування, за розмірами часто буває досить широким [5]. Це обумовлює актуальність пошуку шляхів ефективного диспергування вихідних матеріалів. Перспективним напрямком є руйнування кристалів металів і напівпровідників шляхом електрохімічного розчинення або їх диспергування під дією електричної дуги [6, 7].

І. Методика експерименту

Об'єктом дослідження є формування мікро- та наночастинок елементарних і складних речовин під дією електричної дуги. Матеріал для електродів – кристали CdTe, вирощені методом Бріджмена і кристали кадмію і телуру високої чистоти. Як середовище для створення дисперсних систем шляхом електрохімічного руйнування кристалів використовували деіонізовану воду, а як стабілізатор дисперсних систем – тіогліколеву кислоту

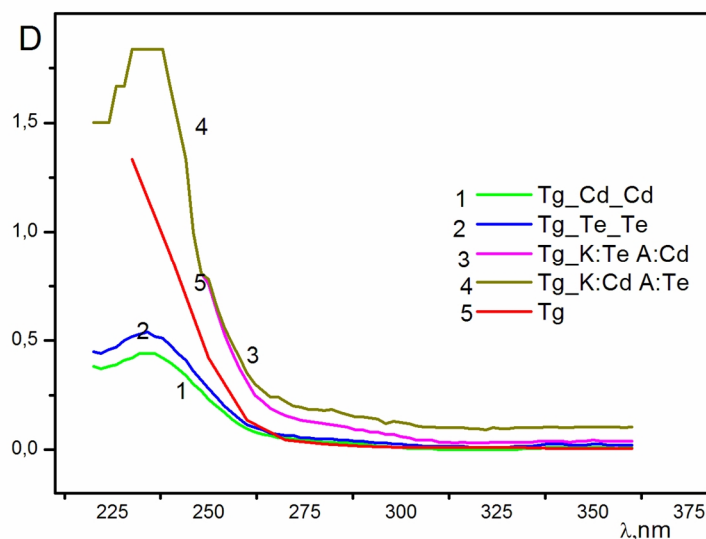


Рис. 1. Спектри поглинання отриманих систем.

(HS-CH₂-COOH).

Установка для отримання високодисперсних систем складалася з джерела струму та двох електродів занурених у розчин стабілізатора на відстані 1 ÷ 1,5 мм один від одного, на які подавалася напруга постійного струму до 320 В.

Оптичні характеристики отриманих систем знімали на спектрофотометрі СФ-46 при довжині хвилі $\lambda = 220 - 400$ нм. Для визначення дисперсної фази проводили рентгенофазовий аналіз (РФА) на порошковому рентгенівському дифрактометрі ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) з θ - θ геометрією Брегга - Брентано. Використовувалося Cu K α випромінювання. Напруга на трубці становила – 45 кВ, струм – 30 мА. Вимірювання проводились з кроком сканування 0,030° і часом набору в точці 1 секунда. 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.

II. Обговорення результатів

Встановлено, що при різниці потенціалів 20 - 50 В при відстані 1,0 – 1,5 мм виникає електрична дуга. Після 30 секунд процесу пропускання струму на аноді візуально спостерігаються сліди електроерозійного руйнування. У випадку застосування кадмієвих електродів спостерігається опалесценція розчинів, в системах телур (Катод) – кадмій (Анод); кадмій (Катод) – телур (Анод); телур (Катод) – телур (Анод) розчин набуває жовто-коричневого забарвлення. У всіх випадках на дні комірки протягом 30 секунд утворюється шар грубодисперсних частинок чорного кольору. Спектри поглинання отриманих дисперсних систем (рис. 1) свідчать про утворення в дисперсійному середовищі мікрогетерогенних систем. Всі спектри мають смугу поглинання в області довжин хвиль 230 - 260 нм.

При зберіганні розчинів при кімнатних умовах максимум їх поглинання поступово зміщується в бік більших довжин хвиль, а інтенсивність забарвлення розчину зменшується, що говорить про проходження процесів об'єднання утворених частинок в більш масивні агрегати. Отримані системи мають високу стійкість (до 12 – 14 діб), але не виявляють фотолюмінісцентних властивостей, характерних для вихідного кадмій телуриду.

РФА показав, що отримані системи складаються з частинок різного розміру, а в окремих випадках існують в двох поліморфних модифікаціях. Особливістю дифрактограми від зразка отриманого при використанні в якості електродів металевого кадмію (рис. 2, а) є відсутність дифракційних піків. Наявність 2-х дифузних гало однозначно свідчить про наявність областей когерентного розсіювання з розмірами не більше 1 нм (аморфний стан). При використанні в якості електродів елементарного телуру хімічні реакції не відбуваються, а відбувається розпорошення телуру (рис. 2, б). У разі коли обидва електроди були виготовлені з кадмій телуриду в дисперсійній фазі присутні дві поліморфні модифікації кадмій телуриду – тетрагональна і кубічна (рис. 2, в). Питання про природу такого ходу реакції залишається поки відкритим. Відомо, що наявність високих температур в розрядних каналах і, як наслідок, утворення високотемпературних фаз є характерною особливістю плазми електрохімічного способу отримання нанокристалічних порошків. Цьому сприяють і високі швидкості охолодження при затвердінні диспергованих крапель. З іншої точки зору в [8] показано, що існує альтернативний шлях отримання високотемпературних станів – за допомогою зменшення розміру часток (кристалітів) до нанометрового масштабу. Для ZrO₂ був передбачений "критичний розмір" кристалітів (близько 20 нм), нижче якого, завдяки впливу значної поверхневої енергії, можливе існування при нормальних умовах високотемпературної тетрагональної фази.

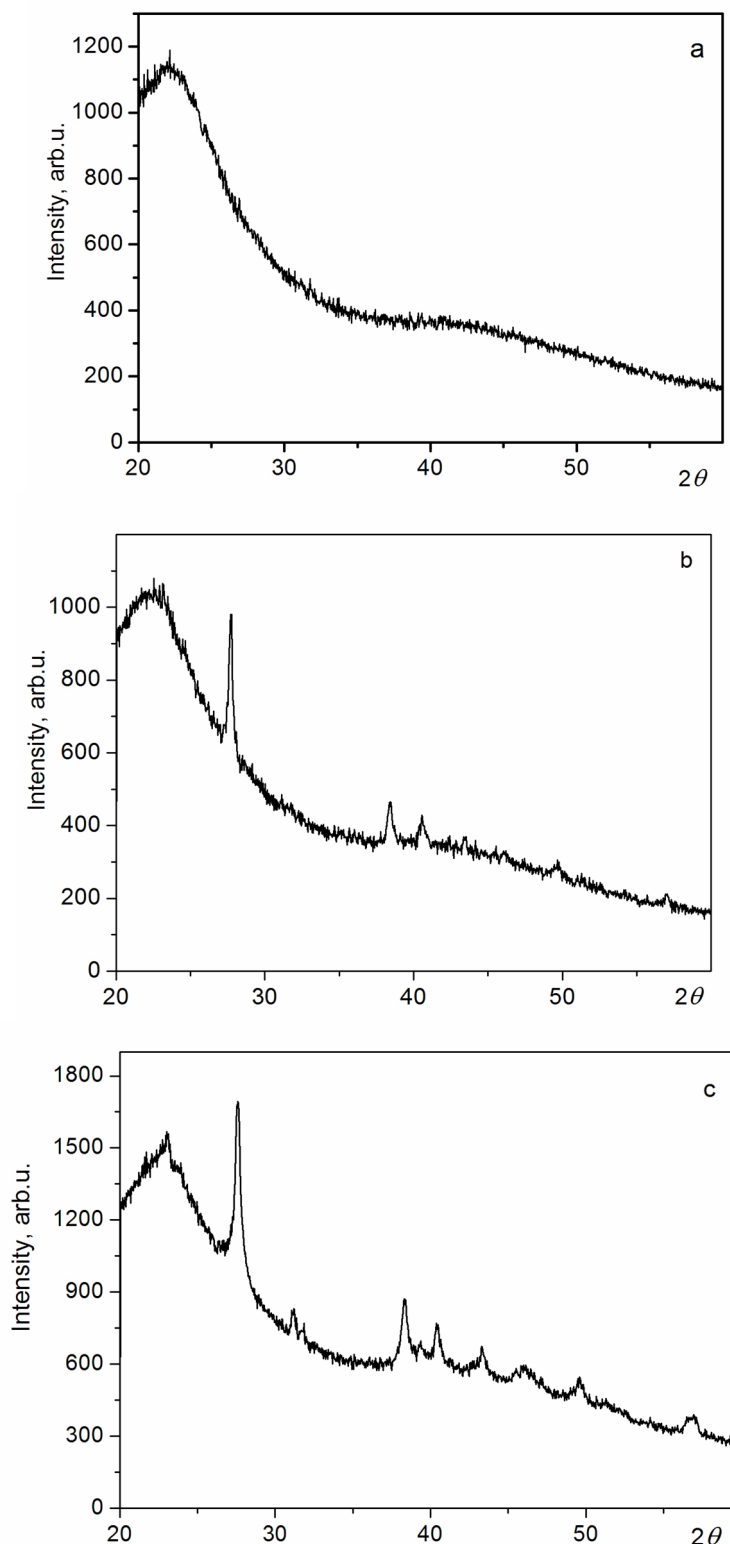


Рис. 2. Рентгенограми диспергованих зразків систем К:Сd А:Те(а), К:Те А:Сd(б), К,А:СdТе(с).

Висновки

Встановлено, що плазмоелектрохімічним методом можна отримати високодисперсні системи як на основі металічних (кадмій, телур), так і на

основі напівпровідникових матеріалів (кадмій телурид). Найбільше у високодисперсний стан переходить матеріал аноду.

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

Борук С.Д. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної і фізичної хімії та екології хімічних виробництв;

Дремлюженко К.С. – магістр кафедри органічної і фізичної хімії та екології хімічних виробництв;

Цалий В.З. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики;

Юрійчук І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики напівпровідників і наноструктур;

Кладько В.П. – професор, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, завідувач відділом структурного аналізу матеріалів і систем, заступник директора з наукової роботи;

Гудименко О.Й. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки;

Капуш О.А. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки;

Дремлюженко С.Г. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії твердого тіла та нанодисперсних матеріалів;

Будзуляк С.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки.

- [1] Е.И. Капинус, Журн. физ. химии 85(4), 748 (2011).
- [2] Priyam, A. Chatterjee, S.K. Das, A. Saha, Res. Chem. Intermed. 31(7-8), 691 (2005).
- [3] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I.G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmueller, H. Weller, J. Phys. Chem. 98(31), 7665 (1994).
- [4] X. Ma, G. Lu, B. Yang, Applied Surface Science 187, 235 (2002).
- [5] А.Е. Раевская, А.Л. Стрюк, С.Я. Кучмий, Теорет. и эксперим. химия 39(3), 153 (2003).
- [6] В.В. Швалагин, А.Е. Раевская, А.Л. Стрюк [и др.], Теорет. и эксперим. химия 43(3), 170 (2007).
- [7] Р.Г. Гаджимамедов, М.Б. Мурадов, Г.М. Эйвазова, JL- Химия 224 (1996).
- [8] А.Е. Раевская, А.Л. Стрюк., Г.Я. Гродзюк [и др.], Научно-теоретический журнал 46(5), 265 (2010).
- [9] Yao, G. Zhao, G. Han, Journal of materials science letters 22, 1491 (2003).
- [10] Е.В. Крупко, Г.Я. Гродзюк, Ю.Б. Халавка [и др.], Теорет. и эксперим. химия 47(2), 99 (2011).
- [11] Н.Г. Півен, Л.П. Щербак., П.І. Фейчук, Науковий вісник ЧНУ. Серія Хімія 307, 97 (2006).
- [12] G.Z. Wang, W. Chen, C.P. Liang [et. al.], Inorganic chemical communication 4, 208 (2001).
- [13] С.В. Ларионов, Т.Г. Леонова, Л.А. Глинская [и др.], Журнал неорганической химии. Координационные соединения 57(3), 431 (2012).

S.D. Boruk¹, K.S. Dremlyuzhenko¹, V.Z. Tsalyi¹, I.M. Yuriychuk¹, V.P. Kladko²,
A.Y. Gudimenko², O.A. Kapush², S.G. Dremlyuzhenko¹, S.I. Budzulyak²

Properties of Highly Dispersed Systems on The Base of Cadmium Telluride Obtained by Electrochemical Dispergation

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubynsky Str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: boruk_s@hotmail.com

²V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, pr. Nauky, 41, Kyiv, 03028, Ukraine,
e-mail: buser@ukr.net

Physical and chemical properties of highly dispersed systems on the base of metallic (cadmium, tellurium) and semiconductor materials (cadmium telluride) obtained by the plasma-electrochemical method are studied. It is shown that obtained systems consist of particles of different sizes, and in some cases there are two polymorphic modifications of the systems.

Key words: cadmium telluride, microcrystals, nanocrystals, dispergation, dispersed systems, X-ray analysis.