

PACS numbers: 68.37.Lp, 78.40.Fy, 78.55.Et, 81.05.Dz, 81.10.Dn, 81.16.Be, 82.70Dd

**Влияние температуры синтеза на рост и оптические свойства наночастиц селенида кадмия, синтезированного с использованием кадмиевого комплекса с 4-аминобензолсульфамидом**

Ю. М. Андрийчук, А. С. Лявинец, Ю. Б. Халавка

*Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича,  
ул. Коцюбинского, 2,  
58002 Черновцы, Украина*

В работе исследована возможность использования комплекса кадмия с 4-аминобензолсульфамидом для синтеза наночастиц селенида кадмия, а также изучено влияние температуры синтеза и термообработки на их фотолюминесцентные свойства. Синтез осуществляли смешиванием прекурсоров кадмия и селена без создания инертной атмосферы. Комплекс кадмия с 4-аминобензолсульфамидом был использован одновременно как прекурсор кадмия и стабилизирующий лиганд. Полученные наночастицы исследовались с помощью УФ–видимой спектроскопии, фотолюминесценции (ФЛ) и просвечивающей электронной микроскопии. Спектры поглощения наночастиц CdSe, стабилизированных 4-аминобензолсульфамидом, являются типичными для наночастиц селенида кадмия. Край поглощения находится в диапазоне волн 500–570 нм, что соответствует образованию частиц диаметром 2–3 нм. Максимумы спектров фотолюминесценции всех изученных серий полученных образцов характеризуются батохромным сдвигом в область 500–600 нм относительно края поглощения; ширина полосы на половине высоты максимума — около 100 нм. Из наблюдаемых зависимостей положений максимума ФЛ от времени термообработки для синтезов при различных температурах следует, что при температуре 150°C из-за высокой термоустойчивости и стабильности комплекса кадмия с 4-аминобензолсульфамидом, рост зародышей кристаллов происходит настолько медленно, что с соизмеримой скоростью происходит изотермическая перегонка (оствальдовское созревание). Она приводит к уменьшению разброса размеров наночастиц, которое проявляется в сужении полосы ФЛ. При температурах 200–250°C реакционная способность комплекса существенно возрастает, что ускоряет как процесс образования зародышей, так и создаёт благоприятные условия для контролируемого роста наночастиц. Синтез при температурах, близких к границе термической устойчивости комплекса кадмия с 4-аминобензолсульфамидом, в частности при 280°C, приводит к быстрому

формированию большого количества зародышей нано-CdSe и исчерпанию прекурсоров, что останавливает рост на ранних стадиях.

In this work, the possibility of using the cadmium complex with 4-aminobenzenesulfamide for the synthesis of cadmium selenide nanoparticles is investigated, and the effects of synthesis temperature and heat treatment on their photoluminescence properties are studied. The synthesis is carried out by mixing the precursors of cadmium and selenium without creating an inert atmosphere. The cadmium complex with 4-aminobenzenesulfamide is used as a precursor of cadmium and a stabilizing ligand simultaneously. The obtained nanoparticles are studied using UV-visible spectroscopy, photoluminescence, and transmission electron microscopy. The absorption spectra of the obtained CdSe nanoparticles stabilized with 4-aminobenzenesulfamide are typical for the cadmium selenide nanoparticles. The absorption edge is in the wavelength range of 500–570 nm that corresponds to the formation of particles with a diameter of 2–3 nm. The maxima of the photoluminescence spectra of all the studied series of obtained samples are characterized by the bathochromic shift in the region of 500–600 nm with respect to the absorption edge; the full width at the half maximum is about 100 nm. As follows from the observed dependences of the positions of the PL maximum, depending on the heat-treatment time for the syntheses at different temperatures, at a temperature of 150°C, due to the high thermal stability of the cadmium complex with 4-aminobenzenesulfamide, crystal nucleation occurs so slowly that Ostwald ripening occurs at a comparable rate. It leads to a decrease in the size distribution of nanoparticles, which manifests itself in the narrowing of the PL band. At temperatures of 200–250°C, the reactivity of the complex increases substantially that accelerates the nucleation process and creates favourable conditions for the controlled growth of nanoparticles. Synthesis at temperatures close to the limit of thermal stability of the cadmium complex with 4-aminobenzenesulfonamide, in particular at 280°C, leads to the rapid formation of a large number of nuclei of nano-CdSe and the depletion of precursors that stops growth at the early stages.

У роботі досліджено можливість використання комплексу Кадмію з 4-амінобензолсульфамідом для синтези наночастинок селеніду кадмію, а також вивчено вплив температури синтезу та термооброблення на їхні фотолюмінесцентні властивості. Синтезу здійснювали змішуванням прекурсорів Кадмію та Селену без створення інертної атмосфери. Комплекс Кадмію з 4-амінобензолсульфамідом було використано одночасно як прекурсор Кадмію та стабілізуючий ліганд. Одержані наночастинок досліджувалися за допомогою УФ-видимої спектроскопії, фотолюмінесценції (ФЛ) та просвітлювальної електронної мікроскопії. Спектри поглинання наночастинок CdSe, стабілізованих 4-амінобензолсульфамідом, є типовими для наночастинок селеніду кадмію. Край поглинання знаходиться у діапазоні хвиль 500–570 нм, що відповідає утворенню частинок діаметром у 2–3 нм. Максимуми спектрів фотолюмінесценції всіх вивчених серій одержаних зразків характеризуються батохромним зсувом в область 500–600 нм відносно краю поглинання; ширина смуги на половині висоти максимуму — близько 100 нм. Із спостережних залежностей положень максимуму ФЛ від часу термооброблення для синтез за різних

температур слідує, що за температури у 150°C через високу термостійкість і стабільність комплексу Кадмію з 4-амінобензосульфамідом, зростання зародків кристалів відбувається настільки повільно, що з сумірною швидкістю відбувається ізотермічна перегонка (Оствальдове дозрівання). Вона приводить до зменшення розкиду розмірів наночастинок, яке проявляється у звуженні смуги ФЛ. При температурах у 200–250°C реакційна здатність комплексу істотно зростає, що пришвидшує як процес утворення зародків, так і створює сприятливі умови для контрольованого зростання наночастинок. Синтеза при температурах, близьких до межі термічної стійкості комплексу Кадмію з 4-амінобензосульфамідом, зокрема при 280°C, приводить до швидкого формування великої кількості зародків нано-CdSe і вичерпання прекурсорів, що зупиняє зростання на ранніх стадіях.

**Ключевые слова:** химический синтез наночастиц, полупроводники, селенид кадмия, коллоид, рост из растворов, просвечивающая электронная микроскопия, фотолюминесценция.

**Key words:** chemical synthesis of nanoparticles, semiconductors, cadmium selenide, colloid, growth from solutions, transmission electron microscopy, photoluminescence.

**Ключові слова:** хемічна синтеза наночастинок, напівпровідники, селенід кадмію, колоїд, ріст з розчинів, просвітлювальна електронна мікроскопія, фотолюмінесценція.

*(Получено 9 ноября 2018 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые нанокристаллы благодаря уникальным оптическим свойствам находят широкое применение в светоизлучающих устройствах, в качестве активных сред лазеров [1], прототипах солнечных батарей [2, 3], для создания дисплеев смартфонов и телевизоров [4], а также в качестве биологических флуоресцентных меток [5]. Среди широкого спектра полупроводниковых нанокристаллов представляют интерес нанокристаллы селенида кадмия, полученные в органической среде и обладающие высоким квантовым выходом, монодисперсностью и фотолюминесценцией в широком диапазоне спектра [6].

Стабильные нанокристаллы селенида кадмия в органических растворителях можно получить различными методами [6–8]. Однако они осложнены многокомпонентностью, необходимостью создания инертной атмосферы и использованием токсичных компонентов, таких как фосфины, селенофен и его производные [9].

В нашей работе исследуется возможность использования комплекса кадмия с 4-аминобензосульфамидом для синтеза наноча-

стиц селенида кадмия, а также изучено влияние температуры синтеза и термообработки на их фотолюминесцентные свойства.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез осуществляли смешиванием прекурсоров кадмия и селена без создания инертной атмосферы. Комплекс кадмия с 4-аминобензолсульфамидом был использован одновременно как прекурсор кадмия и стабилизирующий лиганд. Его получали взаимодействием водного раствора хлорида кадмия с раствором 4-аминобензолсульфамида в эквимолярном количестве 0,1 М раствора гидроксида натрия [10]. Комплекс кадмия с 4-аминобензолсульфамидом нагревали с октадеценем до температуры синтеза и интенсивно перемешивали в течение 30 минут. В полученную суспензию вводили прекурсор селена, полученный длительным (более 24 часов) перемешиванием смеси порошка селена в октадецене (молярное соотношение 1:30). Температуру синтезов варьировали в пределах 150–280°C, продолжительность синтезов — 10–315 мин. Выделение конечного продукта осуществляли добавлением этанола (соотношение объемов этанол–раствор с наночастицами — 1:1) с последующим центрифугированием и редиспергированием в хлороформе.

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) и спектров поглощения проводилось на спектрофотометре USB-650 производства фирмы Ocean Optic (USA) с помощью программного обеспечения Ocean Optic Spectra Suite. Для возбуждения ФЛ использовался диодный лазер с длиной волны 405 нм.

Термоустойчивость комплекса кадмия с 4-аминобензолсульфамидом определяли с помощью прибора для измерения температуры плавления веществ «ВОЕТИУС РНМК 05» и дифференциального сканирующего калориметра DSC 8500 (Perkin Elmer).

Просвечивающую электронную микроскопию образцов изучили с помощью микроскопа ПЭМ-125 при ускорительном напряжении пучка 90 КВ после нанесения капли раствора на графитную подложку.

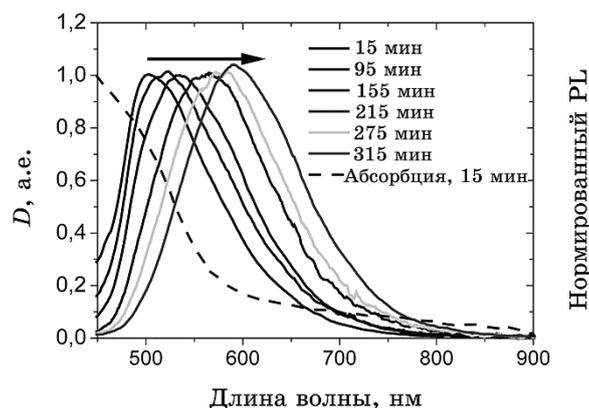
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование комплекса кадмия с 4-аминобензолсульфамидом позволяет исключить дополнительную стадию ввода стабилизатора наночастиц, роль которого выполняет органический лиганд. Кроме того, координационно связанный металл владеет меньшей токсичностью [10], а сам синтез можно осуществлять без создания инертной атмосферы, поскольку комплекс является ингибитором окисления [11].

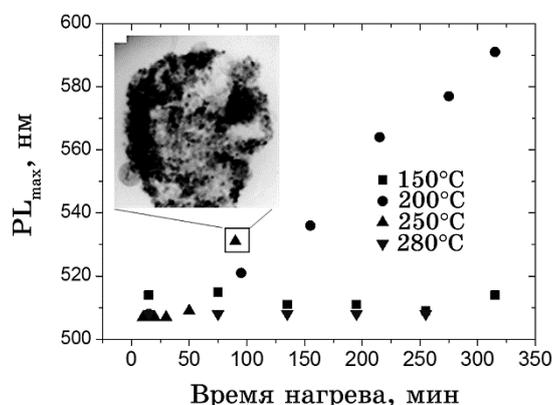
Спектры поглощения полученных наночастиц CdSe, стабилизи-

рованных 4-аминобензолсульфамидом, являются типичными для наночастиц селенида кадмия. Край поглощения находится в диапазоне волн 500–570 нм, что согласно [6] соответствует образованию частиц диаметром 2–3 нм. Отсутствие ярко выраженного экситонного максимума в спектре поглощения свидетельствует о довольно высокой полидисперсности синтезированных частиц (рис. 1). Эти наблюдения в целом соответствуют данным электронной микроскопии (рис. 2 вставка).

Максимумы спектров фотолюминесценции всех изученных се-



**Рис. 1.** Спектр поглощения наночастиц селенида кадмия в октадецене (штрих) и спектры фотолюминесценции этих частиц, отобранных через указанное в легенде время при 200°C.<sup>1</sup>



**Рис. 2.** Положения максимумов полос фотолюминесценции наночастиц селенида кадмия в октадецене, синтезированных при указанных температурах. Вставка: ПЭМ-изображение наночастиц, осаждённых из обозначенного раствора.<sup>2</sup>

рий полученных образцов характеризуются батохромным сдвигом в область 500–600 нм относительно края поглощения (рис. 1). Ширина полосы на половине высоты максимума — около 100 нм. Для ранних стадий роста частиц наблюдается некоторая асимметрия полосы излучения. В частности, искажение правого края которой может быть объяснено дефектным механизмом излучения, а его близость к главному пику — небольшой глубиной залегания дефектных поверхностных состояний. В процессе роста частиц пик становится более симметричным.

Квантовый выход фотолюминесценции, рассчитанный относительно щелочного раствора флуоресцеина (квантовый выход — 95%), составляет около 40%.

Особенность синтеза наночастиц с использованием комплекса кадмия с 4-аминобензолсульфамидом во многом определяется исключительной стойкостью последнего. Так, синтезированный нами комплекс до 300°C не плавится, не разлагается и, согласно ДСК, термоустойчив до этой температуры. Из этого следует что, в условиях проведения синтеза, кадмий находится в связанной форме комплекса, реакционная способность которого, однако существенно зависит от температуры.

Спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdSe, синтезированных при  $T = 150^\circ\text{C}$  характеризуются максимумом в интервале 510–520 нм и незначительным сдвигом полосы, что свидетельствует о том, что нагревания при этой температуре практически не влияет на размер наночастиц при продолжительности синтеза до 315 мин. (рис. 2).

Для нанокристаллов CdSe, полученных при температуре 200°C характерный сдвиг максимума полосы ФЛ от 500 до 600 нм, что является наибольшим из наблюдаемых. При этом незначительно увеличивается её ширина. Подобные изменения оптических свойств нанокристаллов CdSe наблюдаются и во время синтеза при температуре 250°C. В первые 20 мин существенных изменений не происходит, а последующий нагрев приводит к соразмерному сдвигу спектров ФЛ.

Совсем иное поведение нанокристаллов CdSe наблюдается при проведении синтеза при 280°C. Продолжительное нагревание не приводит к изменениям спектров ФЛ наночастиц, образовавшихся в первые минуты синтеза. В частности, максимум полосы поглощения остаётся в области 500–520 нм даже при нагревании более 4 часов.

Обобщённые данные о положениях максимума ФЛ, в зависимости от времени термообработки для синтезов при различных температурах, приведены на рисунке 2. Из наблюдаемых зависимостей следует, что при температуре 150°C, из-за высокой термоустойчивости и стабильности комплекса кадмия с 4-аминобензолсульфамидом, рост зародышей кристаллов происходит настолько медленно, что с соизме-

римой скоростью происходит изотермическая перегонка (оствальдовское созревание). Она приводит к уменьшению разброса размеров наночастиц, которое проявляется в сужении полосы ФЛ. При температурах 200–250°C реакционная способность комплекса существенно возрастает, что ускоряет как процесс образование зародышей, так и создаёт благоприятные условия для контролируемого роста наночастиц.

Синтез при температурах близких к границе термической устойчивости комплекса кадмия с 4-аминобензосульфамидом, в частности при 280°C, приводит к быстрому формированию большого количества зародышей нано CdSe и исчерпанию прекурсоров, что останавливает рост на ранних стадиях. Соответственно спектры фотолюминесценции таких растворов также не проявляют заметного сдвига при изотермической выдержке.

#### 4. ВЫВОДЫ

В ходе исследований установлено, что температурный интервал 200–250°C является оптимальным для высокотемпературного синтеза наночастиц селенида кадмия диаметром 2–3 нм в октаэдрене с использованием элементарного селена и комплекса кадмия с 4-аминобензосульфамидом в качестве прекурсоров. При этом медленный рост нанокристаллов CdSe по сравнению с известными методами синтеза позволяет с повышенной точностью регулировать их светоизлучающие и светопреобразовательные свойства.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. L. Rogach, N. Gaponik, J. M. Lupton, C. Bertoni, D. E. Gallardo, S. Dunn, N. Li Pira, M. Paderi, P. Repetto, S. G. Romanov, C. O. Dwyer, C. M. Sotomayor Torres, and A. Eychmuller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**: 6538 (2008); doi : [10.1002/anie.200705109](https://doi.org/10.1002/anie.200705109).
2. J. Yang and X. Zhong, *J. Mater. Chem. A*, **4**, No. 42: 16553 (2016); doi: [10.1039/C6TA07399A](https://doi.org/10.1039/C6TA07399A).
3. J. H. Bang and P. V. Kamat, *ACS Nano*, **3**, No. 6: 1467 (2009); doi: [10.1021/nn900324q](https://doi.org/10.1021/nn900324q).
4. T. Frecker, D. Bailey, X. Arzeta-Ferrer, J. McBride, S. J. Rosenthal, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **5**, No. 1: R3019 (2016); doi: [10.1149/2.0031601jss](https://doi.org/10.1149/2.0031601jss).
5. M. J. Ruedas-Rama, J. D. Walters, and A. Orte, *Anal. Chim. Acta*, **751**: 1 (2012); doi:[10.1016/j.aca.2012.09.025](https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.09.025).
6. W. W. Yu, X. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**: 2368 (2002); [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020703\)41:13<2368::AID-ANIE2368>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020703)41:13<2368::AID-ANIE2368>3.0.CO;2-G).
7. A. S. Alkhalid, M. Pasquali, and M. S. Wong, United States Patent US7998271B2 (2008).
8. M. Yu. Diakov, V. P. Semynozhenko, M. F. Prodanov, and V. V. Vashchenko, *Sposib Otrymannya Lyuminescentnykh Nanochastynok Selenidu Kadmiyu*

- (Patent UA 114037 C2–2017) (in Ukrainian).
9. *Selenophene*, <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.157.009>.
  10. R. Chaudhary and D. J. Sen, *American Journal of Advanced Drug Delivery*, 149 (2013).
  11. Yu. M. Andriichuk, O. S. Liavynets, V. V. Duka, *Naukovyi Visnyk Chernivetskooho Natsionalnoho Universytetu: Zb. Nauk. Prats'. Khimiya*, **683**: 7 (2014) (in Ukrainian)

---

*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsjubynskyi Str.,  
58012 Chernivtsi, Ukraine*

<sup>1</sup> **Fig. 1.** Absorption spectrum of the cadmium selenide nanoparticles in octadecene (dashed line) and spectra of photoluminescence of these particles after heat treatment at 200°C taken after the time indicated in the legend.

<sup>2</sup> **Fig. 2.** Positions of the maxima of photoluminescence bands of the cadmium selenide nanoparticles in octadecene synthesized at the indicated temperatures. In insert, PEM image of nanoparticles deposited from the indicated solution.