

5. Danby R.J., Boas J.F., Calvert R.L., Pilbrow J.. ESR of Thermoluminescent centers in CaSO₄ single crystals // J. Phys.C: Solid State Phys. – 1982. – Vol.15. – P. 2483–2493.
6. Byberg I.R. O⁻ detected by ESR as a primary electron–excess defects in irradiated K₂SO₄ // J. Chem. Phys. –1986. – Vol. 84, II, – P. 6083–6085.
7. Andrievskii B.V., Kurliak V.Y., Romaniyuk N.A., Ursul Z.M. Spektry otrazheniya i opticheskie postoiyannye monokrystallov sulfata kaliya v oblasti 4-22 eV. //Optika i spektroskopija. – 1989. – Т. 66, № 3. – P. 623–628.

УДК 54.057

КОЛЛОИДНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ CdTe

Ахметова Айжан Сеелкановна

aizhan.s.akhmetova@yandex.kz

докторант 1 курса специальности Техническая физика, ЕНУ им. Л.Н.Гумилева,

Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель –А.Ж.Кайнарбай

Ведение

Двумерные атомарно-гладкие квантоворазмерные нанокристаллы (квантовые нанопластины) халькогенидов кадмия представляют собой относительно новый и малоисследованный класс полупроводниковых наночастиц, оптические свойства которых значительно превосходят свойства нанокристаллов иных размерностей. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в разработке методов получения и исследования однокомпонентных двумерных полупроводниковых нанокристаллов, по-прежнему актуальной задачей является разработка методов получения гетероструктур различного типа на их основе, что позволит значительно расширить диапазон их полезных свойств.

Синтез коллоидных наночастиц постоянно улучшается, эти улучшения включают в себя реализацию структур core/shell, расширение на различные материалы, а также лучшее понимание механизмов формирования nanosheets (NSHs). Интерес к объектам с 2D геометрией обусловлен их исключительными электрическими, оптическими и механическими свойствами. Среди этих материалов особое место занимают коллоидные полупроводники II-V, такие как Нанопластинки CdTe (NPLs). Двумерные (2D) полупроводники обладают уникальными электронными и оптическими свойствами, обусловленными толщиной атомного масштаба и двумерной электронной структурой [1].

CdTe, с его низкой запрещенной зоной (например, $E_g = 1,44$ эВ) является очень интересным материалом для применений фотоэлектрических фотоприемников. В результате многие методы синтеза CdTe коллоидные нанокристаллы были зарегистрированы в течение последних годов. К ним относятся нано-структуры в широком диапазоне размеров, CdTe нанопроволоки и нанотрубки. С другой стороны, существует лишь несколько сообщений о коллоидном синтезе 2D CdTe полупроводников[2].

В статье подробно изучается синтез нанопластин CdTe по методикам описанным в нескольких источниках последних 7 лет. Модифицирован синтез CdTe наночитов.

Экспериментальная часть

Химические вещества: дигидрат ацетата кадмия $Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$ (Sigma-Aldrich, 98%), олеиновая кислота (OA, Sigma-Aldrich, 90%), пропионовая кислота (Sigma-Aldrich, 99%), 1-октадецен (ODE, Sigma-Aldrich, 90%), теллур (Sigma-Aldrich, 99,997%), Н-гексан (VWR, 95%) и ацетон[3,4].

Синтез прекурсоров: пропионат кадмия ($Cd(prop)_2$) получают с использованием следующих стадий: 2,1509 г $Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$ (8,07 ммоль) и 10 мл пропионовой кислоты загружают в колбу. Смесь нагревают при 90 °С в течение 1 ч под аргоном. Когда все твердое вещество растворяется и получается бесцветный раствор, нагревание прекращают и

добавляют ацетон для осаждения продукта в виде белого твердого вещества. Затем его отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат под вакуумом в течение часа [3].

Синтез наночитов:

1. Синтез CdTe NSHs при 180 °C: в трехгорлую колбу загружают 130 мг $Cd(prop)_2$ (0,5 ммоль), 80 мкл ОА (0,25 ммоль) и 10 мл ОДЕ, смесь магнитно перемешивают и дегазируют под вакуумом при 95 °C в течение 2 ч. смесь под аргоном нагревают при 180 °C и быстро добавляют 100 мкл раствора 1М TOP-Te, разбавленного в 0,5 мл ОДЕ. Цвет раствора быстро меняется и становится желто-оранжевым [3].

Реакцию проводят в течение 20 мин при той же температуре. К раствору добавляют 1 мл ОА и быстро удаляют нагревательную мантию. При комнатной температуре к сырой реакционной смеси добавляют 1 мл гексана и 50 мл ацетона. Затем нанопластинки осаждают центрифугированием в течение 15 мин при 8000 об / мин. Супернатант отбрасывают и твердый осадок повторно диспергируют в гексане. Процесс осаждения повторяется два или три раза [3].

2. Синтез CdTe NSHs при 200 °C: в трехгорлую колбу загружают 130 мг $Cd(prop)_2$ (0,5 ммоль), 80 мкл ОА (0,25 ммоль) и 10 мл ОДЕ и смесь магнитно перемешивают и дегазируют под вакуумом при 95 °C в течение 2 ч. смесь под аргоном нагревают при 200 °C и быстро добавляют 100 мкл раствора 2,24 М TOP-Te, разведенного в 0,5 мл ОДЕ. Цвет раствора быстро меняется, становясь желто-оранжевым. Реакцию нагревают в течение 30 мин при той же температуре. Затем к раствору добавляют 1 мл ОА и быстро удаляют нагревательную мантию. При комнатной температуре затем добавляют 1 мл гексана и 50 мл ацетона для осаждения NSHs. Затем раствор центрифугируют в течение 15 мин при 8000 об / мин. Супернатант отбрасывают и твердый осадок повторно диспергируют в гексане. Процесс осаждения повторяют два или три раза [3].

Результаты и обсуждения

Характеристика материалов: оптическую абсорбционную и фотолюминесцентную спектроскопию проводят с использованием соответственно УФ видимого спектрометра (Jasco V-770) и фотолюминесцентного спектрометра (SM-2203).

Анализ оптических свойств показывает наличие выраженных экситонных переходов, характерных для квазидвухмерных наночастиц.

Для синтеза CdTe NSHs (рисунок 1) с их первым экситонным пиком соответственно для 1 и 2. Используемые нами протоколы основаны на введении TOP-Te при высокой температуре в раствор, состоящий из кадмия, олеиновой кислоты и 1-октадецена.

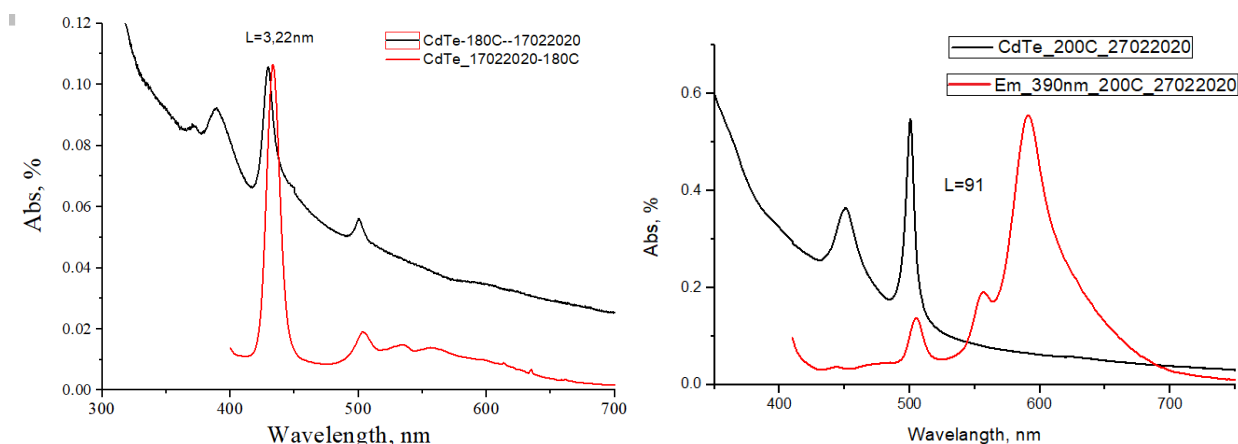


Рисунок 1: CdTe NSHs. Спектры поглощения (красный) и фотолюминесценции (черный). Слева при 180°C. Справа при 200°C.

На рисунке 1-а изображены спектры поглощения и фотолюминесценции для наночитов синтезированных при температуре 180°C σ (на графике обозначен L)-Стоксовский сдвиг 3,32 нм.

Для каждого вида NSHs мы можем распознать в спектре поглощения резкий пик, соответствующий первому экситонному переходу электрон/тяжелая дырка, за которым следует более широкий для перехода электрон/легкая дырка. Эти два перехода лежат на 429 нм и 386 нм для 1 (рис. 1a), при 500 нм и 450 нм для 2 NSHs (рис. 1b). Спектры излучения фотолюминесценции для первых двух самых тонких популяций NSHs показывают единственный пик излучения с узкой полной шириной при половинном максимуме (FWHM) ≤ 7 нм и отсутствие обнаруживаемого сдвига Стокса.

На рисунке 1- b синтезированных при температуре 180°C концентрация TOP-Te дает Стоксовский сдвиг порядка $\sigma = 90$ нм.

Мы применили аналогичную методику к NSHs CdTe. Мы ввели TOP-Te 2.24 М, разведенный в ODE, в смесь, содержащую предшественник кадмия и олеиновую кислоту в ODE. Выбор TOP-Te насыщенного был предпочтительным, чтобы избежать или свести к минимуму присутствие свободного топа в реакционной смеси. Инъекции обычно длились 30 минут и проводились при температуре от 180 °C до 220 °C. По мере роста NSHs в спектрах ФЛ гетеронанопластин наблюдается постепенное исчезновение полосы, характерной для ядер, и одновременное появление новой полосы с большим стоксовым сдвигом относительно полос поглощения, что является отличительной особенностью гетероструктур с переходом типа II.

Большой стоксов сдвиг ФЛ и пространственное разделение носителей заряда в сочетании с большой площадью поверхности NSHs делает подобные гетеронаноструктуры перспективным материалом для люминесцентных конвертеров света без потерь, обусловленных самопоглощением люминесцентного излучения, а также электролюминесцентных, фотовольтаических и фотокаталитических структур. Для кадмия мы исследовали две различных катионных предшественника: ацетат кадмия ($Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$) и пропионат кадмия ($Cd(prop)_2$).

Наночастицы CdTe синтезировали коллоидным синтезом по методикам, модифицированным из литературы 4. Вкратце, смесь, содержащую 0,13 г дигидрата ацетата кадмуима, 0,08 мл олеиновой кислоты и 10 мл октадецена, нагревали до 200 °C (6 мл CdTe) в потоке аргона. После этого быстро вводили 100 мкл 1 м раствора теллура в триоктилфосфине (6 мл CdTe) и рост NSHs продолжали в течение 30 мин. Затем вводили 1 мл ОА и колбу охлаждали до комнатной температуры. NSHs осаждали добавлением равного объема ацетона, отделяли центрифугированием и растворяли в 2 мл гексана. После двух-трех циклов повторного осаждения и редисперсии были получены растворы CdTe NSs в гексане [4,5].

Результаты синтеза с использованием ацетат кадмия ($Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$) дали спектр фотолюминесценции (рисунок 2).

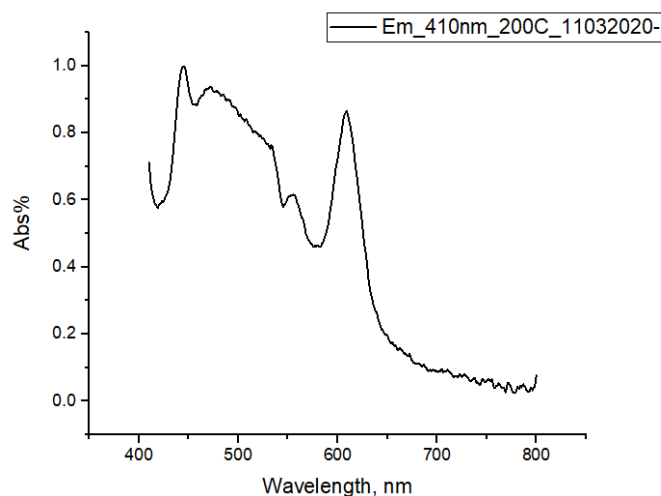


Рисунок 2. CdTe NSHs. Спектр фотолюминесценции (катионный предшественник $Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$)

Спектр показывает большое содержание примесей, в результате чего пришли к выводу, что необходимо предварительно провести дегазацию, т.к. короткая карбоксилатная цепь испаряется на стадии дегазации [6].

При этом ацетат кадмия выступал как в роли источника атомов металла, так и в качестве инициатора двумерного роста нанокристаллов CdTe. Поскольку полупроводниковые нанокристаллы обладают характерными спектрально-люминесцентными свойствами, зависящими от их состава, размера и иных параметров, процесс формирования NSHs CdTe контролировали методами оптической спектроскопии. С помощью спектров поглощения и ФЛ установлено, что при медленном добавлении прекурсора теллура в реакционную смесь помимо NSHs CdTe происходит формирование нанопластин большей толщины и полидисперсных наночастиц CdTe иной формы, что обусловлено процессами вторичной нуклеации из-за непостоянного уровня пересыщения в реакционной системе.

Введение прекурсора теллура путём однократного быстрого впрыска при температуре 180 °С приводит к образованию примеси NSHs CdTe, которые в результате перекристаллизации превращаются в смесь NSHs большей толщины. В то же время быстрое введение прекурсора теллура при температуре 215 °С позволяет получать КНП CdTe без примеси полупроводниковых нанокристаллов иной толщины или размерности. Результаты оптимизации методики синтеза NSHs CdTe позволили определить оптимальные условия формирования двумерного теллурида кадмия

Заключение

В настоящей работе представлен модифицированный синтез CdTe NSHs. Мы исследовали различные методики синтеза NSHs, включая различные предшественники кадмия, теллура, различные концентрации предшественников и различные температуры как для инъекции предшественников, так и для синтеза.

Список использованных источников

1. ZHUANG Hongli, LIU Jing-bol, ZHANG Chun-ling and KONG Xiang-gui, Synthesis and Surface Modification of CdTe Nanocrystals. CHEM. RES. CHINESE U. 2007, 23(1), 5-7.
2. Benoit Mahler et al, Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 18591–18598.
3. Pedetti, S.; Nadal, B.; Lhuillier, E.; Mahler, B.; Bouet, C.; Abecassis, B.; Xu, X.; Dubertret, B. Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films. Chem. Mater. 2013, 25, 2455–2462.
4. R. B. Vasiliev et al, Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange. Chem. Mater., 2018, 30, 1710–1717.
5. D. I. Petukhov, I. S. Sadilov, R. Vasiliev, L. D. Kozina and A. A. Eliseev, Labyrinthine transport of hydrocarbons through the grafted laminar CdTe nanosheet membranes. J. Mater. Chem. A, 2019, DOI: 10.1039/C9TA07370A.
6. Colloidal synthesis and optical properties of type II CdSe–CdTe and inverted CdTe–CdSe core–wing heteronoplatelets / A. V. Antanovich, A. V. Prudnikau, D. Melnikau, Y. P. Rakovich, A. Chuvilin, U. Woggon, A. W. Achtstein, M. V. Artemyev // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7, № 17. – P. 8084–8092.