

**РАЗРАБОТКА И ОСВОЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО СИНТЕЗА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS С ПОВЫШЕННЫМ КВАНТОВЫМ ВЫХОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ****Оспанова А.<sup>1</sup>, Ералиева А.<sup>1</sup>, Кагазбек А.<sup>2</sup>, Абдиллаева А.<sup>2</sup>***aygerim-ospanova-00@mail.ru*Магистранты<sup>1</sup>, студенты<sup>2у</sup> ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – А. Кайнарбай

**Введение**

Ядра «голых» квантовых точек (КТ) QDs имеет тенденцию к фотоокислению, покрытие оболочкой с широкозонным полупроводником (исходя из определенных соображений, ширина запрещенной зоны энергии должна быть больше  $E_g$ , например, ZnS) способно существенно улучшить фотостабильность и повысить квантовый выход люминесценции (QY) за счет пассивации поверхности КТ. Однако, дальнейшее увеличение толщины оболочки приводит к уменьшению QY. Чтобы быть конкурентноспособным, КТ должны обладать узкой полосой свечения (определяет чистоту цвета), иметь точно перестраиваемую полосу излучения (определяет тон, полутона цвета), положение полосы люминесценции и др. Все это определяет актуальность темы исследования.

Для удовлетворения потребностей светоизлучающей техники и сопутствующей технологии нужно подготовить высококачественные КТ типа ядро-оболочка либо ядро-мультиоболочка. Наиболее широко используемым методом для выполнения таких работ является метод SILAR. Однако, внутренние деформации дислокации, дефекты оболочки не могут быть полностью устранены этой методикой. Чтобы получить КТ типа ядро-оболочка с высоким QY приходится жертвовать FWHM (ширина полосы при полувысоте пика). Эта величина определяет моносферность получаемых наночастиц. Чем больше эта величина, тем более теряется чистота свечения иначе получаемого цвета. Таким образом, синтез КТ типа ядро-мультиоболочка с улучшенной величиной FWHM все еще остается большой проблемой. Для решения этой проблемы мы планируем провести логически взаимосвязанный комплекс последовательных исследований.

**Эксперимент**

Для типичной реакции оранжевый цвет КТ CdSe (диаметр 3,7 нм,  $7,7 \times 10^{-5}$  ммоль частиц), мы взяли 0,2 ммоль ацетат кадмия и 0,8 ммоль стеариновой кислоты, растворенные в 3,7 мл гексана, смешивали с 4,9 г ОДА и 4,4 мл ОДЕ в трехгорлой колбе на 25 мл. Колба была перекачана при комнатной температуре с помощью механического насоса в течение 30 мин. Удалили гексаны и при 100°C еще 10 мин держали для удаления остаточного воздуха из системы. Впоследствии система была переведена в атмосферу аргона и нагрета до 140 °C для инъекции. Для выращивания буферного слоя *in situ* использовали 0,6 мл раствора TOP. Вводили в качестве активатора и далее реакционную смесь выдерживали при 200 °C в течение 30 мин. Затем добавляли 0,6 мл раствора Zn (0,1 М), вводили и выдерживали при 200°C в течение 10 мин. После этого без дополнительной очистки температуру реакции снижали с 200°C до 180°C. Затем 0,2 ммоль S раствор прекурсора добавляли в колбу с помощью шприцы и температура была немедленно увеличена до 220 °C, для роста внешних слоев ZnS. Через 60 мин появляется первый монослой ZnS. выращивали на месте, а затем температуру снижали до 140 °C. После введения 2 мл свежего раствора TOP температуру сразу повышали до 180 °C. в результате получили квантовый выход люминесценции QY – 19,5%. После первого синтеза, 2 и 3 синтезы были проведены двумя разными способами. При втором синтезе, когда наращивали 2 и 3 оболочки, прекурсоры олеат Zn и TOP-S были инжесктированы по каплям 0,1 мл/мин по 0,1 мл каждую минуту. Предшественник Zn и TOP-S растворы (по 0,8 мл каждый) последовательно добавляли через шприц в реакционную колбу с интервалом 1 мин для роста второго монослоя ZnS. В результате был получен квантовый выход QY – 17,2%. 3 синтез был проведен так же для первой оболочки CdSe/1ZnS, после первой оболочки мы остановили

синтез, спустя какое-то время начали наращивать вторую и третью оболочки, и инъекцию прекурсоров олеата цинка и TOP-S делали одновременно, получили квантовый выход QY – 50,3%.

### Характеризация квантовых точек

Оптическая спектроскопия является одним из доступных и распространенных физических методов, используемых для изучения и характеристики коллоидных квантовых точек. Например, спектральное положение и оптическая плотность пика экситонного поглощения дает первичные данные о величине зоны запрещенных энергий  $E_g$ , размере частиц  $D$ , коэффициента экстинкции и др. [1]. Оптические измерения выполнены в течение 12 часов после окончания синтеза, либо непосредственно после завершения синтеза. Спектры оптического поглощения выполнены на спектрофотометре JascoV770 при комнатной температуре. Измерения выполнены в кварцевых кюветах. Энергия экситонного перехода, полученная из максимума первого экситонного пика поглощения использована для оценки среднего диаметра нанокристаллов по эмпирической формуле приведенной в работе [1]. Квантовый выход люминесценции определен методом сравнения с эталоном с известным квантовым выходом (Родамин 6Ж в этаноле) по методике, приведенной в работах [2,3]. Фотолюминесцентные измерения выполнены на спектрофлуориметре CM 2203 при комнатной температуре. Спектры люминесценции регистрируются при  $90^{\circ}\text{C}$  от пучка возбуждения.

### Изучение спектров оптического поглощения квантовых точек CdSe

На рисунке 1, показаны спектры оптического поглощения и фотолюминесценции неочищенных образцов КТ CdSe/3ZnS, серии №1 (*поочередная капельная инъекция прекурсоров*), синтез проводился при  $270^{\circ}\text{C}$  с использованием стеариновой кислоты.

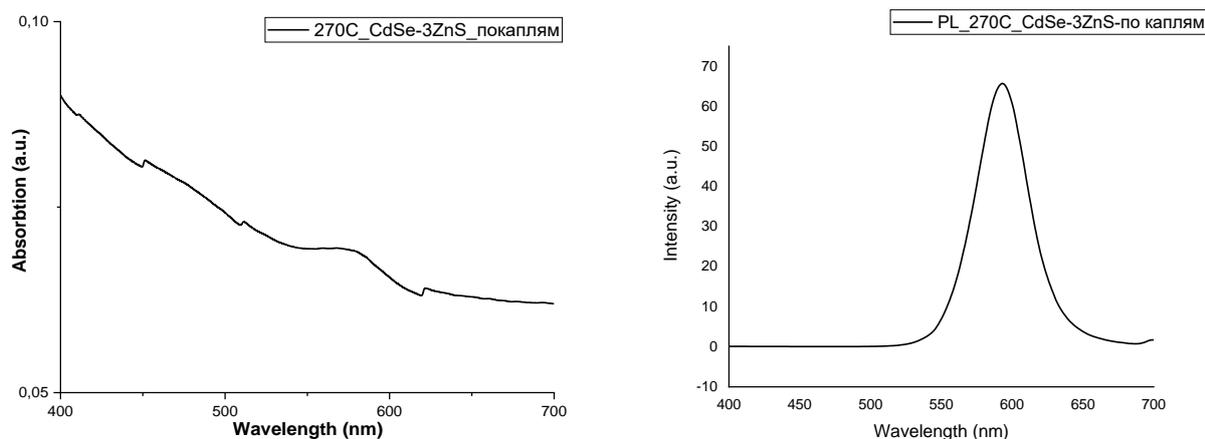


Рисунок 1 - Спектры поглощения и люминесценции КТ CdSe/3ZnS, серии №1

На рисунке 2, показаны спектры оптического поглощения и фотолюминесценции неочищенных образцов КТ CdSe/3ZnS, серии №2 (*единовременная инъекция прекурсоров*), синтез проводился также при  $270^{\circ}\text{C}$ .

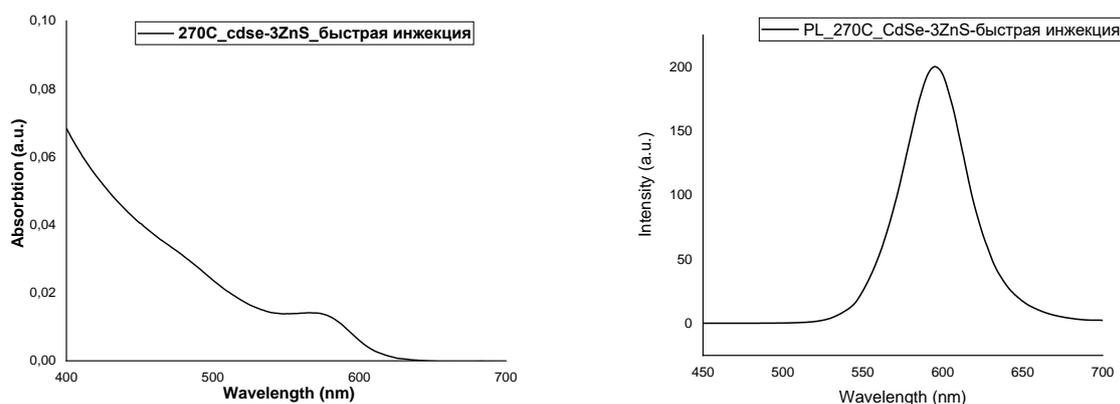


Рисунок 2 - Спектры поглощения и люминесценции КТ CdSe/3ZnS, серии №2

Как мы видим, различие инъекции прекурсоров не влияет на оптико-люминесцентные свойства образцов КТ, т.е. мы видим, что положение полос поглощения и фотолюминесценции совпадают. Также, можно сказать, что величина FWHM сравнимы, что говорит о монодисперсности получаемых образцов наночастиц. Однако, при измерении величин QY различия существенны. Так, например, при первом синтезе величина QY достигает величин 19,5%, при второй методике 50,3%.

### Обсуждение

Экспериментальные результаты с модификацией методики авторов [4] показало следующее: инъекция TOP между этапами ввода молекулярных прекурсоров действует как активатор успешного наращивания оболочек, позволяет нарастить слой больше чем три, без наращивания промежуточного слоя из CdS; инъекция прекурсоров оболочки 100 мкл/мин, позволяет получить высокое значение QY, также как и выдержка в 10 минут между инъекциями прекурсоров, и др. Показано, что это эффективный метод получения QD с несколькими оболочками ZnS с чистым цветовым излучением (FWHM менее 20 нм, даже после покрытия 3 монослоями), рисунок 1, точно контролируемое излучение и высокое QY (>50%). Длина волны излучения  $\lambda$  можно непрерывно настраивать, просто изменяя излучение нанокристаллов через изменение  $d$  ядер и  $h$  оболочек. Кроме того, знания, полученные в ходе этого исследования, позволили нам лучше сформировать предложение по измерению ВАХ КТ на следующем этапе, появилась возможность получить синтеза QD для светодиодной техники с высокой насыщенностью цвета.

### Заключение

Таким образом, нами освоено и модифицирована методики SILAR с использованием оболочек TOP для синтеза мультислойных КТ CdSe/ZnS и высоким QY (50%). Это самый высокий QY для КТ полученным нами, покрытых толстой оболочкой из более чем 3 слоев. Кроме того, предлагаемый метод TOP-Assisted SILAR метод может быть использован для синтеза многослойных КТ для разного цвета с улучшенным QY. Такие многослойные КТ с высоким QY являются перспективными в светоизлучающей технике.

### Список использованных источников

1. William W.Y., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals // Chem.Mater. 2003. Vol. 15. P.2854-2860.
2. Contreras S.N. Ortiz et al. Spectroscopy characterization and quantum yield determination of quantum dots // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 687. P.012097.
3. Grabolle M. Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties // Anal. Chem. 2009. Vol.81. P.6285-6294.
4. Jun-jie Hao, Juan Zhou and Chun-yang Zhang A tri-n-octylphosphine-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method to synthesize multilayered core-shell CdSe-ZnS quantum dots with extremely high quantum yield // Chem. Commun. 2013. №49. P. 6346-6348.