

ӘОЖ 29.12.22; 19.29.31; 44.37.01

ЖАРТЫЛАЙ ӨТКІЗГІШТІ НАНОКРИСТАЛДАРДЫ ИҚ-СПЕКТРОСКОПИЯСЫ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ

Утелбаева С.Б.¹, Сарсенбай А.А.², Ахметова А.С.³

utelbaeva.sb@gmail.com

Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ студенті¹, магистранты², докторанты³, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекшілері: Қайнарбай А.Ж., Жүнісбеков А.М., Садықова Б.Т.

Кіріспе

Іргелі зерттеулер үшін физиканы зерттеу және жаңа оптоэлектрондық құрылғыларды қолдану жартылай өткізгіштің өлшемі наноденгейге дейін азайған кезде маңызды шарт болып табылады, өйткені көптеген бірегей физикалық қасиеттер кванттық шектеу әсерінен туындайды.

Қазіргі уақытта мұндай наноөлшемді жартылай өткізгіш материалдарды дайындау негізінен эпитаксиалды өсуді және химиялық ерітінді әдісін қамтиды. Эпитаксиалды өсумен салыстырғанда, химиялық коллоидтық әдістің артықшылығы – құнының төмендігі, жақсы дисперстілігі, өлшемі мен пішінін дәл реттеуі.

Соңғы ширек ғасырда жартылай өткізгіш кванттық нүктелердің фотоникусын және олардың әртүрлі практикалық қолдану перспективаларын зерттеуге арналған көптеген ғылыми мақалалар пайда болды. Бірегей оптикалық қасиеттеріне және жоғары

фототұрақтылығына байланысты коллоидтық кванттық нүктелер (КН) қазіргі уақытта оптоэлектрондық құрылғыларда қолданылатын перспективалы материалдардың бірі болып табылады [3-7]. Жартылай өткізгішті нанокристалдар (НК) негізіндегі құрылғылардың жоғары тиімділігіне қол жеткізудің маңызды факторы ақаулық концентрациясы төмен және заряд тасымалдаушыны тиімді тасымалдау мүмкіндігі бар НК қабаттарын жасау болып табылады. Бұл қасиеттерге НК бетін жауып тұрған лиганд молекулаларының химиялық құрылымы мен ұзындығы үлкен әсер етеді [9, 10]. Беттік лигандты таңдау көрші нанокристалдар арасындағы кеңістіктік бөлуді және заряд тасымалдаушы туннельдеуге арналған тосқауылдың сипаттамаларын анықтайды және осылайша нанокристалдық қабаттардың жоғары тасымалдаушы қозғалғыштығы мен өткізгіштігіне қол жеткізуде шешуші рөл атқарады.

Алғашқы коллоидтық кванттық нүктелік жарық диодтарының пайда болуы LED технологиясында жаңа бағытты ашты. Коллоидтық нанокристалдардың төмен құны, өндіріштігі және реттелетін радиациялық толқын ұзындығы сияқты артықшылықтары бар, бұл оларды перспективалы люминесцентті материалдар етеді. Коллоидтық нанокристалдары бар жарық диодтарының көпшілігі қазіргі уақытта сфералық кванттық нүктелерге негізделген. Кванттық нүктелермен салыстырғанда, нанопластиналарда (НПЛ) эмиссия шыңы тар, экситонды байланыстыру энергиясы жоғары және эмиссияның рекомбинация жылдамдығы жоғары, бұл оларды жарық диодтары үшін люминесцентті материалдар ретінде қолайлы етеді. НПЛ-ның тар эмиссия сызығының басқа материалдармен қол жеткізу қиын болатын светодиодтардың түс тазалығын жақсарту үшін үлкен маңызы бар [11].

Екі өлшемді геометриясы бар объектілерге қызығушылық олардың ерекше электрлік [12], оптикалық [13] және механикалық [14] қасиеттеріне байланысты. Осы материалдардың ішінде АІІВVI коллоидтық жартылай өткізгіштері, мысалы CdSe нанопластиналары (НПЛ) ерекше орын алады, өйткені олар атомдық дәлдікпен қалыңдығын бақылау арқылы синтезделген алғашқы коллоидтық НПЛ болып табылады. Бұл эпитаксиалды өсірілген кванттық ұңғымаларда қарастырылатын қасиеттерге өте жақын оптикалық және электрлік қасиеттерге әкеледі [13].

Сондай-ақ CdTe рұқсат етілмеген аймағы шағын болғандықтан ($E_g = 1,44$ эВ) [14] фотоэлектрлік және фотодетекторлық қолданбалар үшін өте қызықты материал болып табылады. Нәтижесінде соңғы жылдары коллоидты CdTe нанокристалдарын синтездеудің көптеген әдістері жайлы хабарланды. Тетраэдрлік CdTe нанобөлшектерінің еркін қалқымалы парақтарда өздігінен жиналуы жайлы хабарланды, сонымен қатар CdTe вюрцитті наноленталарының синтезі туралы айтылды. Мырыш алдамшысы негізіндегі CdTe НПЛ синтезі және олардың электрондық ауысуларын модельдеу туралы хабарланды, бірақ синтез хаттамалары бүйірлік өлшемдері шектеулі НПЛ бірнеше популяциясының қоспаларын алуға болатындай етіп оңтайландырылмаған. Сонымен қатар, реакция қоспаларында CdTe үлкен агрегаттары сияқты бірнеше жанама өнімдер болды.

Эксперимент нәтижелері және талқылау

Кадмий теллурид ($CdTe$) – тікелей жолақ аралығы бар цинкті ІІ-VІ жартылай өткізгіш қосылыс. CdTe нанопластиналары үлкен жұтылу қимасы, жоғары радиациялық рекомбинация жылдамдығы және күшейтілген өздігінен сәулеленудің өте төмен шегі бар, жарықдиодтар мен лазерлер үшін перспективалы оптикалық материал болып табылады.

Май қышқылын жабу лигандымен коллоидтық әдістермен өсірілген CdTe нанопарақтары қышқыл лигандтарымен байланысқан кадмий атомдарымен аяқталады. Нанокристалдардың синтезінде жиі қолданылатын май қышқылдары ақылға қонымды таңдау болуы керек, өйткені лигандтар мен кадмий хальохинидтері Cd прекурсоры ретінде пайдаланылуы мүмкін [2].

Синтез процесі

CdTe НПЛ коллоидтық синтез әдісі арқылы синтезделді. Құрамында 0,5 ммоль кадмий прекурсоры – кадмий ацетаты дегидраты ($Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$), 0,25 ммоль май қышқылы және 10 мл октадецен бар қоспа 180°C, 200°C және 250°C дейін инертті атмосферада қыздырылды. Осыдан кейін триоктилфосфиндегі теллурдың 1 М ерітіндісінің 100 мкл (1 М TOP-Te) жылдам енгізілді және НПЛ өсуі 30 минут бойы жалғасты. Содан кейін 1 мл май қышқылын енгізіп, колба бөлме температурасына дейін суытылды. НПЛ тең көлемде ацетон қосу арқылы тұндырылды, центрифугалау арқылы бөлініп, 2 мл гександа ерітілді. Қайталанатын тұндыру мен дисперсияның екі немесе үш циклынан кейін гександағы CdTe НПЛ ерітінділері қоспаның ең аз мөлшерімен алынды.

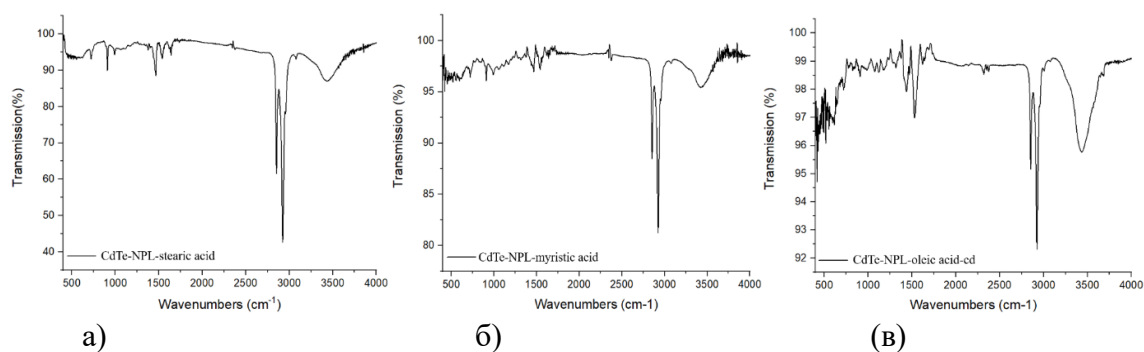
Май қышқылы ретінде стеарин қышқылы (№ 1 үлгі); миристин қышқылы (үлгі № 2); олеин қышқылы (үлгі № 4) қолданылды.

Бастапқы лиганд молекулаларын жаңаларымен ауыстыру нәтижесі JASCO FTIR-4700 IR спектрофотометрінің көмегімен жазылған ИҚ жұту спектрлерін талдау арқылы анықталды. ИҚ-спектроскопия әдісі өте ерекше, өйткені инфрақызыл сәулеленудің өзіне тән жұтылу спектрлері арқылы кез келген дерлік затты сандық және сапалық тұрғыдан анықтауға мүмкіндік береді. Егер инфрақызыл сәулелер химиялық затқа бағытталса, белгілі бір толқын ұзындығы бар кванттар жұтылады және оның атомдарының тербелісі күшейеді. Зат арқылы өтетін сәуле сіңіру аймағында әлсірейді. Берілген сәулеленудің қарқындылығын тіркеу кезінде жұту жолақтары көрінетін қисық алынады. Бүгінгі таңда сипаттамалық жолақтарға қатысты деректердің үлкен көлемі жиналды, олар ИҚ-спектрлерді интерпретациялау үшін пайдаланылатын кестелерде жинақталған.

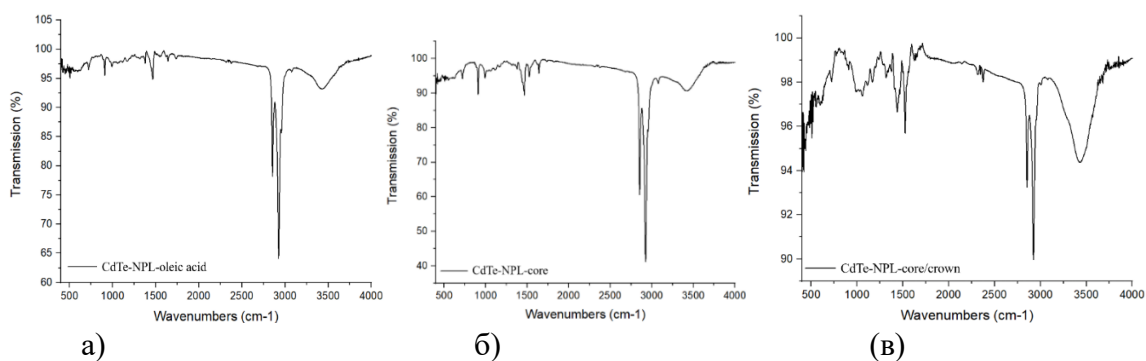
Бұл жұмыстың мақсаты қолданылатын лиганд молекулаларына және, атап айтқанда, олардың ұзындығына байланысты НПЛ -ның ИҚ-спектрлерін зерттеу және ауыстырлған лиганд молекулаларын көрсету.

Біз әртүрлі май қышқылдарының көмегімен синтезделген CdTe NPL-дің ИҚ-спектрлерін зерттедік. Төмендегі суреттерде CdTe-NPL-stearic acid, CdTe-NPL-myristic acid, CdTe-NPL Cd(myristate)-oleic acid, CdTe-NPL-oleic acid, CdTe-NPL-core және CdTe/CdS-NPL-core/crown үлгілерінің ИҚ спектрлері көрсетілген.

Бастапқыда сұйық түрде болған үлгілердің ИҚ-спектрін өлшеу үшін үлгілерді алдын ала дайындап алу қажет болды. Үлгілер құрамында KBr бар таблеткасын жасау әдісімен дайындалды. Ол үшін KBr ұнтағына сұйық үлгі белгілі бір мөлшерде қосылды, екеуі біртекті ұнтақ күйіне дейін ұнтақтақталды. Алынған ұнтақ пресс-қалыпта пресстеліп, мөлдір және жартылай мөлдір кристалдар алынды. Осылайша үлгіміз ИҚ-спектрін алуға дайындалды. ИҚ спектрлер спектрофотометр көмегімен алынды. Алынған спектрлер келесідей нәтижелер берді:



1 сурет – Стеарин (а), миристин (б) қышқылында және олеин (в) қышқылында Cd прекурсорында синтезделген CdTe НПЛ



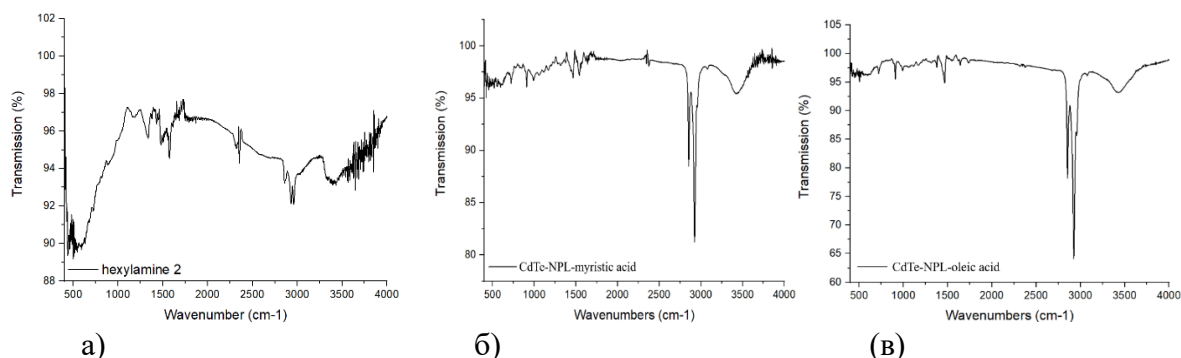
2 сурет – Олеин қышқылында синтезделген CdTe НПЛ (а), CdTe НПЛ ядросы (б) және НПЛ CdTe -CdS ядро-қабықшасы (в).

1-суретте бірдей жағдайда, бірақ әртүрлі қышқылдармен синтезделген CdTe нанокристалдарның спектрлері көрсетілген. Бұл спектрлерден байқап отырғанымыздай, органикалық қосылыстар негізінде майлы қышқылдар болғандықтан, солардың, яғни олеин қышқылы, стеарин қышқылы және миристин қышқылының ИҚ-спектрлеріне сәйкес келеді. Бұл қышқылдардың молекуласындағы функционалды топтағы атомдардың тербеліс жиіліктері келесі кестеде көрсетілген.

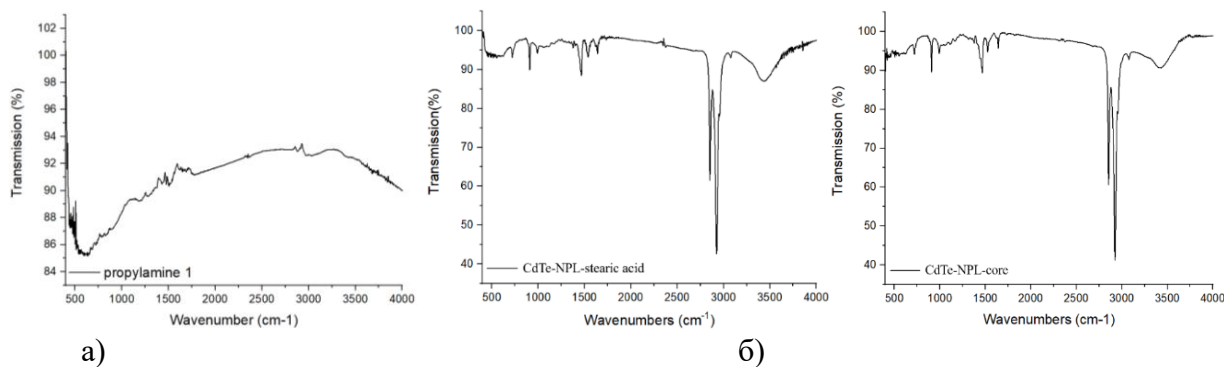
Кесте 1 – Май қышқылдарының атомдар тобының тербеліс жиіліктері

Олеин қышқылы C ₁₈ H ₃₄ O ₂		Стеарин қышқылы C ₁₈ H ₃₆ O ₂		Миристин қышқылы C ₁₄ H ₂₈ O ₂	
Толқындық сан см ⁻¹	Тербеліс түрі	Толқындық сан см ⁻¹	Тербеліс түрі	Толқындық сан см ⁻¹	Тербеліс түрі
1246	C-O вал.	1280	C-O вал.	1261	C-O вал.
1413	C-H деф.	1465	C-H деф.	1431	O-H вал.
1465	C-H деф.	1700	C=O вал.	1464	C-H деф.
1710	C=O вал.	1750	C=O вал.	1701	C=O вал.
2674	O-H вал.	2850	C-H вал.	2848	C-H вал.
2854	C-H вал.	2920	C-H вал.	2916	C-H вал.

Эксперименттің келесі кезеңінде май қышқылыдарында синтезделген CdTe нанопластинасының лиганда молекулаларын белгілі әдістеме бойынша ауыстырылу жүргізілді. Яғни CdTe-NPL-stearic acid, CdTe-NPL-myristic acid, CdTe-NPL Cd(myristate)-oleic acid, CdTe-NPL-oleic acid үлгілеріндегі лиганд молекулаларын орташа ұзындықтағы гексилламин және қысқа болатын пропиламин молекулаларына ауыстырылды. 7-8 суреттерде гексилламин және пропиламин молекулаларына ауыстырылған нанопластиналардың ИҚ спектрлері бастапқы спектрлермен салыстырмалы түрде көрсетілген.



7 сурет – Гексилламин (а), миристин (б) және олеин (в) қышқылында CdTe НПЛ



8 сурет – Пропиламин (а) және стеарин (б) қышқылында CdTe НПЛ және олеин қышқылында CdTe НПЛ ядросы

Суреттерден көрініп тұрғандай CdTe нанопластиналарындағы лиганд молекулаларын ауыстыру процесі ойдағыдай өтті деуге болады. Жартылай өткізгішті нанокристалдар (НК) негізіндегі электронды құрылғылардың жоғары тиімділігіне қол жеткізудің маңызды факторының бірі НК бетін жауып тұрған лиганд молекулаларының химиялық құрылымы мен ұзындығын қадағалап реттеп отыру болып табылады. Эксперименталды зерттеу нәтижелері көрсеткендей бұл процесті ИҚ Фурье спектроскопиясы арқылы көрсетуге болады.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. S. Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abécassis, B. Dubertret, Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films // *Chemistry of Materials*. 2013 №25. P.2455–2462.
2. R. B. Vasiliev, E. P. Lazareva, D. A. Karlova, A. V. Garshev, Y. Yao, T. Kuroda, K. Sakoda, Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange // *Chemistry of Materials*. 2018 №30. P.1710–1717.
3. Dayneko S., Lypenko D., Linkov P. et al. // *Mater. Today Proc.* 2016 №3. P.211–215.
4. Dayneko S., Tameev A., Tedoradze M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2013 №103. P.063302 (1–4).
5. Crisp R.W., Kroupa D.M., Marshall A.R. et al. // *Sci. Rep.* 2015 № 5. P.9945.
6. Piliago C., Protesescu L., Bisri S.Z. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2013 №6. P.3054–3059.
7. Maulu A., Rodriguez Canto P.J., Navarro Arenas J. et al. // *RSC Adv.* 2016 №6. P.80201–80212.
9. Liu Y., Gibbs M., Puthussery J. et al. // *Nano Lett.* 2010 №10. P. 1960–1969.
10. Dayneko S., Lypenko D., Linkov P. et al. // *Proc. SPIE* 2014. V. 9270. P. 927009 (1–6).
11. Yu Yu J., Chen R. Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets // *InfoMat*. 2020 №2. P.1-23.
12. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004 №306. P.666-669.
13. Ithurria S., Tessier M.D., Mahler B., Lobo R.P., Dubertret B., Efros A. L. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // *Nat Mater*. 2011 №10. P.936-41.
14. Huang M. H., Cavallo F., Liu F., Lagally M.G. Nanomechanical architecture of semiconductor nanomembranes // *Nanoscale*. 2011 №3. P.96-120.
15. Son J. S.; Wen X. D.; Joo J.; Chae J.; Baek, S. I.; Park, K.; Kim, J. H.; An, K.; Yu, J. H.; Kwon, S. G.; Choi, S. H.; Wang, Z. W.; Kim, Y. W.; Kuk, Y.; Hoffmann, R.; Hyeon, T., Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 nm Thick CdSe Nanosheets // *Angew Chem Int Edit*. 2009 №48. P.6861-6864.
16. Jiahao Yu, Chaojian Zhang, Guotao Pang, Xiao Sun, Chen Wei, Rui. The Effect of Lateral Size and Surface Passivation on the Near Band Edge Excitonic Emission from Quasi Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. №11. P.41821-41827