

УДК 54.057

ПОЛУЧЕНИЕ CdTe NPLs ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

Ахметова Айжан Сеелкановна

aizhan.s.akhmetova@yandex.kz

докторант 2 курса специальности Техническая физика, ЕНУ им. Л.Н.Гумилева,
Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – к.ф.-м.н., ассоциированный профессор, доцент кафедры
Технической физики А.Ж.Кайнарбай

Коллоидные нанопластинки (NPLs) — это новый тип полупроводниковых наноматериалов с превосходными светоизлучающими свойствами, которые очень востребованы для дисплеев и светодиодов [1].

Коллоидные полупроводниковые наночастицы, иначе называемые коллоидными квантовыми точками, привлекают к себе большой интерес в течение последних двух десятков лет. Такие наночастицы, полученные растворными химическими методами, имеют великолепные оптические свойства и значительный потенциал для разнообразных приложений в оптоэлектронике [2–5].

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 [5].

За последние несколько лет появился новый класс коллоидных двумерных материалов, названных нанопластинами (NPLs), нановолокнами, квантовыми поясами, наноструктурами, или квантовыми дисками [6-12]. Эти двумерные нанокристаллы обладают уникальными оптическими свойствами, такими как резкие пики поглощения и излучения, квазинулевые сдвиги Стокса и короткие периоды жизни радиационной флуоресценции [13].

В статье подробно изучается синтез нанопластин CdTe по методикам, описанным в нескольких источниках последних 10 лет [1-10].

Для синтеза квазидвумерных CdTe наночастиц использован метод коллоидного роста при высоких температурах в инертной атмосфере в неполярном высококипящем растворителе октадецене (ODE). Стабилизатором служила олеиновая кислота (OA), катионным прекурсором выступали пропионат кадмия и ацетат кадмия. В качестве анионных прекурсоров использовались растворы элементарного теллура (Te) в триоктилфосфине (TOP).

Приготовление CdTe NPLs:

Рост наночастиц проводился в двугорлой колбе в диапазоне температур 180–250°C магнитно перемешивая в инертной атмосфере. Для кадмия мы исследовали две различных катионных предшественника: ацетат кадмия ($Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$) и пропионат кадмия ($Cd(prop)_2$).

1. В качестве прекурсора Cd использовался пропионат кадмия $Cd(prop)_2$. В двугорлую колбу объемом 100 мл с двумя горлышками загружают 130 мг $Cd(prop)_2$ (0,5 ммоль), 80 мкл олеиновой кислоты (0,25 ммоль) и 10 мл ODE, смесь магнитно перемешивают и дегазируют под вакуумом при 95 °C в течение 2 ч. смесь под аргоном нагревают при 180 °C-250°C и быстро добавляют 100 мкл раствора 1M TOP-Te. Цвет раствора быстро меняется и становится желто-коричневым. Аликвоты берут на разных стадиях реакции, чтобы проследить ее спектроскопически. Реакцию проводят в течение 30 мин при той же температуре. К раствору добавляют 1 мл OA и быстро удаляют нагревательную мантию. При комнатной температуре к сырой реакционной смеси добавляют 3 мл гексана и 4 мл этанола. Затем нанопластинки осаждают центрифугированием в течение 10 мин при 8000 об/мин. Супернатант отбрасывают и твердый осадок повторно диспергируют в гексане. Процесс осаждения повторяется два или три раза.

2. В качестве прекурсора Cd использовался кадмий ацетат дигидрат ($Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$). Синтез аналогичен 1.

Для получения CdTe NPLs мы использовали заранее приготовленные прекурсоры $Cd(prop)_2$, TOP-Te.

Приготовление прекурсоров:

Пропионат кадмия ($Cd(prop)_2$) получают с использованием следующих стадий: 0,2132 г Cadmium acetate dihydrate $Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$ (8 ммоль) и 10 мл пропионовой кислоты загружают в колбу. Смесь нагревают при 70 °C 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 2 часов.

TOP-Te (Триоктилфосфин - Теллур): Расчет необходимой концентрации TOP-Te производили по формуле 1. Исходя из расчетной формулы, на 10 мл TOP понадобилось 1,276г Te. Полученную смесь, для смешивания, помещали в ультразвук на 1 час.

$$1M\ TOPTe = \frac{1\ mmol\ Te}{1\ mL\ TOP} \quad (1)$$

Результаты и обсуждение

Оптическую абсорбционную и фотолуминесцентную спектроскопию проводят с использованием соответственно УФ видимого спектрометра (Jasco V-770) и фотолуминесцентного спектрометра (SM-2203).

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

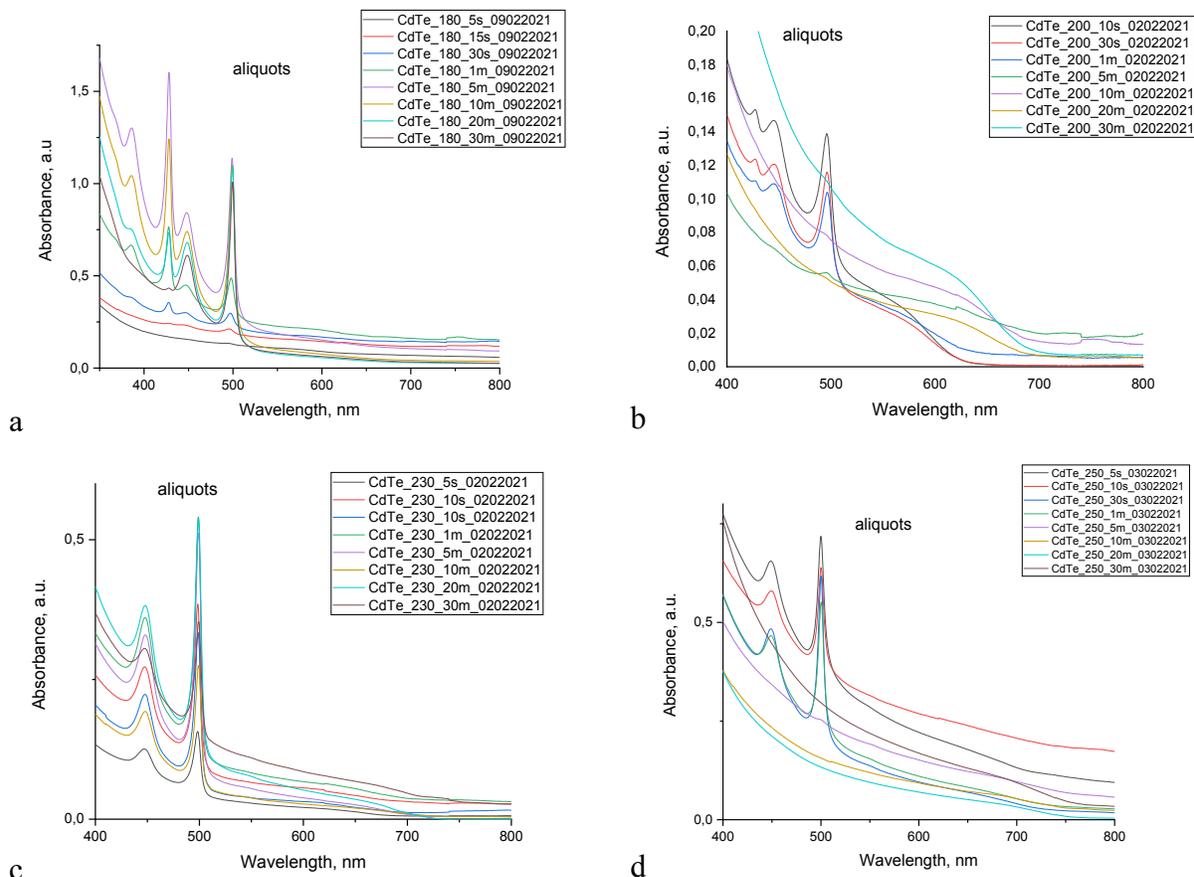


Рисунок 1 - Спектры поглощения аликвот, взятых на разных стадиях синтеза. Прекурсором кадмия выступал пропионат кадмия $Cd(prop)_2$.

а-при 180°C, б- при 200°C с- при 230°C д- при 250°C

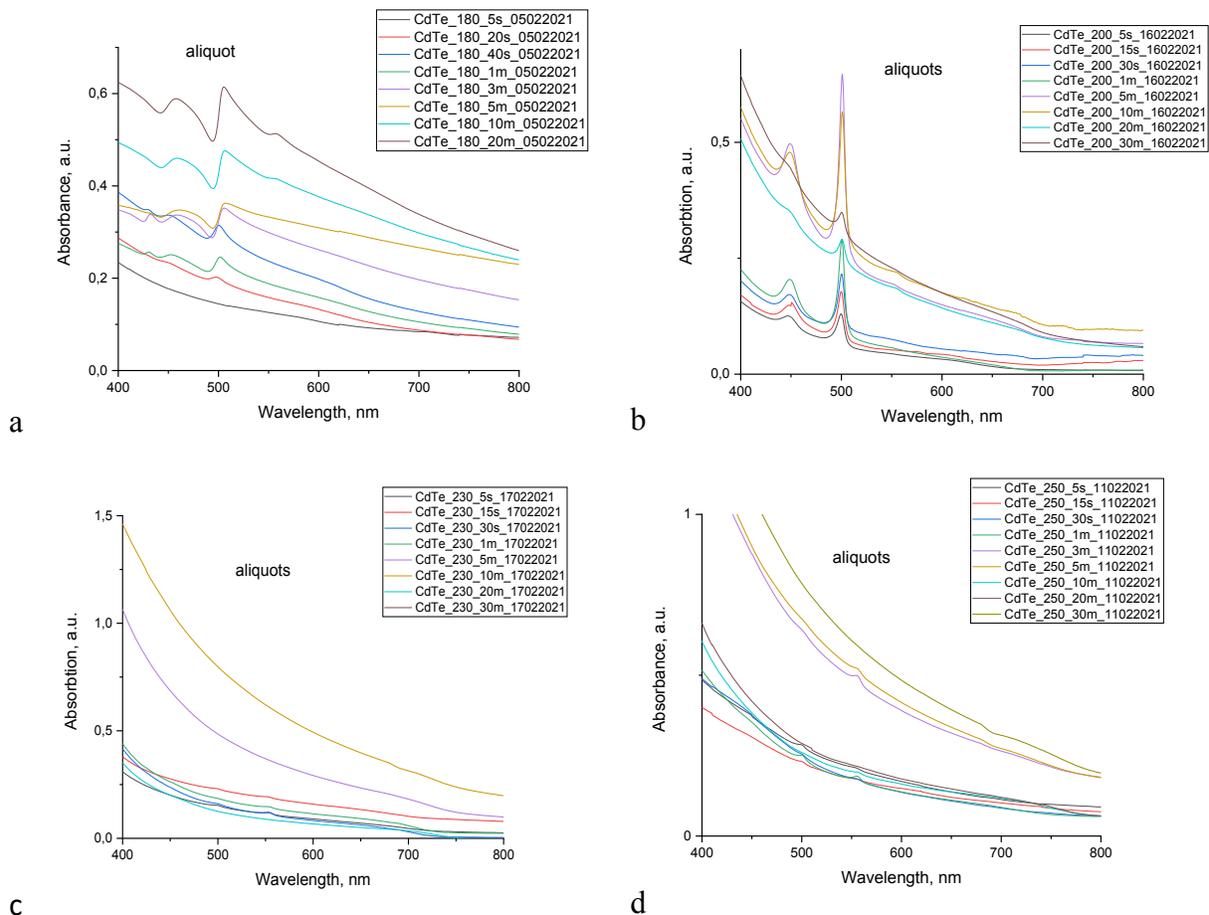


Рисунок 2 - Спектры поглощения аликвот, взятых на разных стадиях синтеза.

Прекурсором кадмия выступал кадмий ацетат дигидрат $Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$.

а-при 180°C, б- при 200°C с- при 230°C д- при 250°C

Для каждого вида NPLs 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. Из рисунков 1а и 2а видно, что зарождение NPLs происходит не сразу, а лишь на 15с – 20с и сохраняется на протяжении всего времени реакции. На рисунке 1д видно, что при высокой температуре NPLs существуют только первые 5 минут, после чего они выгорают.

Из 2с и 2д видно, что рост NPLs с использованием кадмий ацетат дигидрата при высоких температурах невозможен.

Исходя из вышеизложенного приходим к выводу, что оптимальной температурой для роста NPLs является 180 °C, а прекурсор кадмия необходимо использовать $Cd(prop)_2$ (рисунок 3).

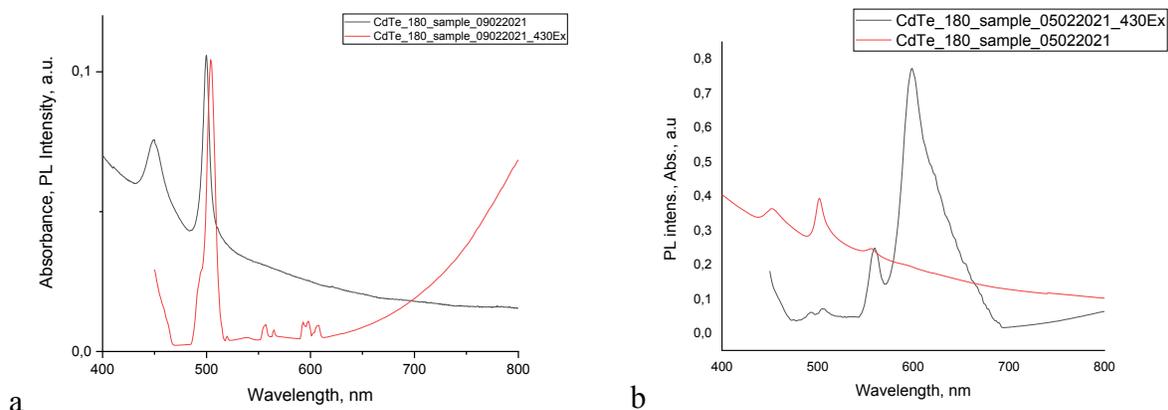


Рисунок 3 - Спектры поглощения и фотолюминесценции полученных образцов при температуре 180°C.

а- прекурсор кадмия $Cd(prop)_2$, б- прекурсор кадмия $Cd(OAc)_2 \cdot 2(H_2O)$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ivan Skurlov, Anastasiia Sokolova, Tom Galle, Sergei Cherevko, Elena Ushakova Alexander Baranov, Vladimir Lesnyak, Anatoly Fedorov and Aleksandr Litvin, Temperature-Dependent Photoluminescent Properties of PbSe Nanoplatelets. // *Nanomaterials* 2020, 10, P. 2570.
2. Куртина Д.А., Козина Л.Д., Гаршев А.В., Васильев Р.Б. Атомно-тонкие коллоидные нанопласти CdSe и CdTe: рост, кристаллическая структура и оптические свойства. // *Вестник РФФИ Современные методы кристаллографии и фотоники для исследования и создания перспективных материалов и оптических элементов № 3 (103) июль–сентябрь 2019 г.* С. 26-34.
3. D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications // *Chem. Rev.*, 2010, 110, P. 389.
4. S.B. Brichkin, V.F. Razumov Russ. Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications // *Chem. Rev.*, 2016, 85(12), P. 1297.
5. R.B. Vasiliev, D.N. Dirin, A.M. Gaskov. Semiconductor nanoparticles with spatial separation of charge carriers: synthesis and optical properties // *Russ. Chem. Rev.*, 2011, 80(12), P. 1139.
6. 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, P. 2455–2462.
7. R. B. Vasiliev et al, Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange. // *Chem. Mater.*, 2018, 30, P. 1710–1717.
8. Silvia Pedetti, Sandrine Ithurria, Hadrien Heuclin, Gilles Patriarche, and Benoit Dubertret. Type-II CdSe/CdTe core/crown semiconductor nanoplatelets. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, P. 16430-16438.
9. Ithurria, S.; Dubertret, B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level // *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, P. 16504.
10. Liu, Y.-H.; Wayman, V. L.; Gibbons, P. C.; Loomis, R. A.; Buhro, W. E. Origin of high photoluminescence efficiencies in CdSe quantum belts. // *Nano Lett.* 2010, 10, P. 352-357.
11. 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.; Kim, Y.- W.; Kuk, Y.; Hoffmann, R.; Hyeon, T. *Angew. Large-*

scale soft colloidal template synthesis of 1.4 nm thick CdSe nanosheets. // *Chem., Int. Ed.* 2009, 48, P. 6861.

12. Li, Z.; Peng, X. Size/Shape-Controlled Synthesis of Colloidal CdSe Quantum Disks: Ligand and Temperature Effects // *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, P. 6578.

13. Ithurria, S.; Tessier, M. D.; Mahler, B.; Lobo, R. P. S. M.; Dubertret, B.; Efros, A. L. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. // *Nat. Mater.* 2011, 10, P. 936.