

Р. Р. Шамилов, Р. Р. Гарайшина, Ю. Г. Галяметдинов

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Ключевые слова: квантовые точки, халькогениды кадмия, коллоидный синтез наночастиц, фотолюминесценция.

В статье представлены методы синтеза высоколюминесцентных квантовых точек CdSe и CdSe/CdS типа «ядро/оболочка» с максимумами излучения в диапазоне 520-650 нм. Установлено, что эффективное покрытие оболочки CdS позволяет увеличить интенсивность люминесценции и уменьшить ширину пика излучения.

Key words: quantum dots, cadmium chalcogenides, colloidal synthesis of nanoparticles, photoluminescence.

We report a simple synthesis of highly luminescent quantum dots of CdSe and hybrids CdSe/CdS «core/shell» with emission maximum ranging from 520 to 650 nm. Effective coverage CdS can increase the luminescence intensity and reduce the width of the emission peak.

Введение

В настоящее время наночастицы халькогенидов металлов – полупроводниковые квантовые точки (КТ), превосходящие по фотостабильности, эффективности излучения и чувствительности другие материалы, в частности флуоресцентные органические красители, находят широкое применение в качестве флуоресцентных меток в биологических средах, био- и химических сенсорах, в качестве активных элементов солнечных батарей, оптических усилителей и сред с нелинейным поглощением для оптических ограничителей, стабилизаторов [1]. Квантовые точки сульфидов и селенидов кадмия чаще остальных выбирают в качестве полупроводниковых наночастиц также из-за простоты их получения: не требуются высокие температуры, безвоздушная среда и расплавы.

Коллоидный метод синтеза квантовых точек привлекает большое внимание, так как предоставляет возможность чётко регулировать размер и поверхностные свойства получаемых наночастиц (НЧ). Квантовые точки, синтезированные данным методом, можно выделять в сухом виде и диспергировать в различных растворителях. Так, коллоидный синтез в водной среде [2] привлекателен своей простотой и безопасностью: он не требует высоких температур, токсичных и дорогих реактивов и растворителей. Однако данный метод даёт КТ, обладающие лишь люминесценцией поверхностных дефектов, и не позволяет получать относительно крупные КТ с размером более 3 нм. Синтез в органических растворителях, хоть и даёт КТ высокого качества, по всем параметрам является намного более дорогим, чем водный и использует токсичные реактивы [3].

Интересен водно-органический метод синтеза, дающий доступ к КТ, сходным по качеству с получаемыми по органическим методикам, но использующий безопасную реакционную среду и нетоксичные исходные реагенты. Доступность компонентов и достаточно простые методы синтеза даёт возможность получать продукты в макроколичествах.

В связи с этим предложен коллоидный метод синтеза КТ на основе халькогенидов кадмия обладающих высокой интенсивностью люминесценции в смешанном растворителе – водно-этанольной, водно-этиленгликолевой и водно-глицериновой средах.

Экспериментальная часть

Приборы и материалы

Для синтеза полупродуктов и квантовых точек CdSe и CdSe/CdS - ядро/оболочка, были использованы следующие вещества:

Ацетат кадмия дигидрат (98,0%) (Sigma Aldrich), селен металлический порошок (99,5%) (Panreac), тиацетамид (98%) (Sigma Aldrich); олеиновая кислота (чистая, ТУ 6-09-5290-86), гидроокись натрия (чда, ГОСТ 4328-77), сульфит натрия безводный (чда, ГОСТ 195-77), этанол ректификат (ГОСТ 18300-87), этиленгликоль (ГОСТ 19710-83) н-гексан (чистый, ТУ 2631-003-05807999-98), вода дистиллированная дегазированная (рН=7), глицерин дистиллированный (ГОСТ 6824-96).

Все реактивы использовались без дополнительной очистки.

Спектры поглощения получены на сканирующем двухлучевом спектрометре Perkin Elmer Instrumental LAMBDA 35 UV/VIS Spectrometer управляемом ПК. Измерения проводились при температуре 25°C.

Спектры люминесценции снимались на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) управляемом ПК. Измерения проводились при температуре 25°C.

Методика получения прекурсора селена – селеносульфата натрия

Стандартный 0,2 М раствор селеносульфата натрия (Na_2SeSO_3) готовится по стандартной методике [4]: 0,79 г металлического селена, 5,04 г сульфита натрия и 30 мл воды помещаются в колбу с обратным холодильником и магнитной мешалкой. Полученная смесь поддерживается при лёгком кипении (110-120°C) и интенсивном перемешивании до полного растворения порошка селена (около 5 часов). Далее полученный прозрачный раствор

разбавляется водой в пикнометре до 50 мл и плотно закрывается во избежание доступа воздуха.

Синтез нанокристаллов-ядер CdSe с размером менее 2,5 нм

0,72 г NaOH растворялось в 40 мл водно-этанольной смеси (10 мл деионизированной воды и 30 мл C₂H₅OH) при 50°C. Далее к полученному раствору при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой добавлялись последовательно 10 мл олеиновой кислоты и раствор 266 мг (1 ммоль) Cd(Ac)₂·2H₂O в 10 мл дистиллированной воды.

Для формирования НЧ-ядер CdSe в полученный раствор олеата кадмия сразу вводилось 2,5 мл 0,2 М (0,5 ммоль) раствора селеносульфата натрия (Na₂SeSO₃). Реакционная смесь приобретала желтый цвет, в результате образования НЧ CdSe. Для полного расходования прекурсора селена реакционную смесь выдерживали при температуре 70°C в течение 1,5 часа.

Синтез нанокристаллов-ядер CdSe с размером 2,5-3 нм

0,72 г NaOH растворялось в 2 мл воды. Далее к полученному раствору при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой и нагревании до 80 °C добавлялись последовательно 30 мл этиленгликоля и 10 мл олеиновой кислоты. После достижения температуры 100°C в полученную смесь вводилось 266 мг (1 ммоль) Cd(Ac)₂·2H₂O в 4 мл дистиллированной воды.

Для формирования НЧ-ядер CdSe в полученный раствор олеата кадмия при температуре 145°C сразу вводилось 2,5 мл 0,2 М (0,5 ммоль) раствора селеносульфата натрия (Na₂SeSO₃). После введения прекурсора селена, реакционная смесь выдерживалась различные промежутки времени (от 15 минут до 1 часа) для получения квантовых точек различного размера (от 2,5 до 3 нм).

Синтез нанокристаллов-ядер CdSe с размером более 3 нм проводился по вышеописанной методике синтеза КТ CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой в водно-этиленгликолевой среде, с заменой этиленгликоля на глицерин.

Для формирования НЧ-ядер CdSe в полученный раствор олеата кадмия при температуре 190°C вводилось 2,5 мл 0,2 М (0,5 ммоль) раствора селеносульфата натрия (Na₂SeSO₃). После введения прекурсора селена, реакционную смесь выдерживали при 180°C в течение 15 мин для получения квантовых точек размером более 3 нм.

Формирование оболочки CdS на наночастицах-ядрах CdSe

В полученную по вышеописанным методикам реакционную смесь, содержащую нанокристаллы-ядра CdSe, по каплям вводился 0,2 М раствор тиацетамида в дистиллированной воде (в сумме объём раствора тиацетамида составлял 2,5 мл (0,5 ммоль) в течение 3 часов. При этом температуру реакционной смеси держали при 50°C.

Выделение и очистка полученных наночастиц CdSe/CdS

Полученные НЧ CdSe/CdS экстрагировались из реакционной смеси н-гексаном. Для отделения непрореагировавших прекурсоров, наночастицы переосаждались из раствора в н-гексане этанолом, после чего полученная суспензия центрифугировалась и осадок КТ CdSe/CdS вновь диспергировался в н-гексане.

Обсуждение результатов

Квантовые точки CdSe, полученные в смеси органо-неорганических растворителей имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими органическими методами синтеза. В первую очередь - это возможность использования менее токсичных водорастворимых прекурсоров селена и серы. Качество и люминесцентные свойства таких квантовых точек сопоставимо с наночастицами, полученными по органическим методикам.

Синтез наночастиц CdSe проводился по методике, представленной в статьях [5, 6].

Размеры полученных КТ были определены по пику первого максимума в спектрах поглощения образцов, с использованием эмпирического уравнения [7]:

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57 \quad (1)$$

За основу метода синтеза гибридных КТ CdSe/CdS была взята описанная нами ранее методика синтеза [8], которая была доработана, что позволило увеличить качество получаемых наночастиц и эффективность люминесценции.

Тем не менее ограничением данного метода синтеза является низкая температура кипения этанола, в результате которого невозможно получить наночастицы размерами более 2,5 нм при атмосферном давлении.

В данной работе был предложен и апробирован новый метод получения наночастиц CdSe, лишённый недостатков вышеописанного метода синтеза в водно-этанольной среде и позволяющий получать КТ CdSe/CdS-ядро/оболочка размерами более 2,5 нм.

Замена этанола на этиленгликоль позволило нагревать реакционную смесь при атмосферном давлении до 150°C. Рост наночастиц размера от 2,5 нм до 3,0 нм происходил в течение часа. Однако дальнейшее нагревание водно-этиленгликолевой смеси для получения НЧ более 3 нм не давало результатов.

Использование глицерина в качестве органического компонента среды дала возможность увеличить температуру синтеза, что, как известно, стимулирует дальнейший рост и приводит к получению более крупных наночастиц. Это позволило нагревать реакционную смесь до 190°C при нормальном давлении. Рост наночастиц размером более 3 нм происходил в течение 15 мин.

Полученные КТ имеют пик люминесценции запрещенной зоны при 600 нм (рис. 1). Излучение поверхностных дефектов, характерная для CdSe

синтезированных в водно-этанольной среде, при данных условиях отсутствует. Это можно объяснить тем, что при высокой температуре синтеза происходит образование более упорядоченной кристаллической структуры полупроводника, и, следовательно, полученные КТ обладают более высокой эффективностью люминесценции. Следует отметить, данный метод синтеза скорее относится к органическим, чем к водно-органическим, так как при высоких температурах происходит испарение воды.

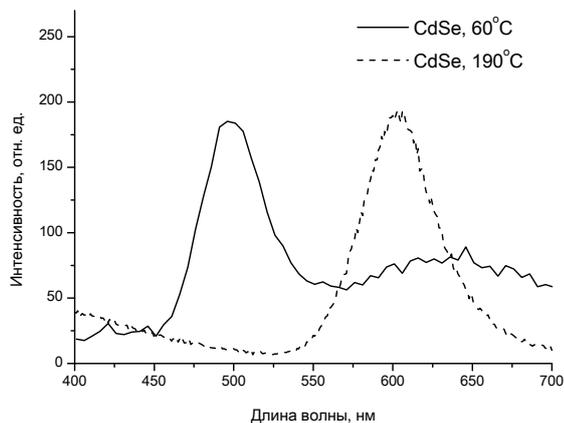


Рис. 1 – Спектры излучения КТ CdSe, синтезированных в водно-этанольной (синтез при 70°C) и в водно-глицериновой (синтез при 190°C) средах ($\lambda_{\text{возб}}=350\text{нм}$)

Таким образом, высокая температура синтеза позволяет синтезировать более качественные КТ CdSe, благодаря использованию глицерина. Кроме того, данный растворитель хорошо смешивается с водой, следовательно, для синтеза КТ можно использовать дешевые водорастворимые прекурсоры. Описанный метод синтеза может быть применен и для синтеза КТ меньших размеров, в этом случае необходимо уменьшить время синтеза и подобрать pH среды, чтобы уменьшить скорость роста наночастиц.

Размер полученных квантовых точек CdSe был определен с помощью формулы (1) по спектру поглощения (рис. 2). Для более точного определения первого пика поглощения построили вторую производную от графика. Средний размер наночастиц равен 3,5 нм.

Повысить эффективность люминесценции КТ CdSe можно за счет наращивания оболочки из более широкозонного полупроводника (например, CdS или ZnS), тем самым создавая гибридные КТ «ядро/оболочка» [8]. Оболочка блокирует поверхностные дефекты и локализует электронно-дырочную пару внутри ядра. Данный подход позволяет увеличить квантовый выход люминесценции в несколько раз.

В качестве оболочки выбран CdS, что позволило проводить синтез ядер и наращивание оболочки в одном реакторе. Так как энергетический барьер гомогенной нуклеации CdS выше, чем для нуклеации CdSe, на поверхности зёрен CdSe происходило образование КТ CdSe/CdS «ядро/оболочка». В качестве прекурсора серы

выбрали умеренно реакционно-способный тиацетамид.

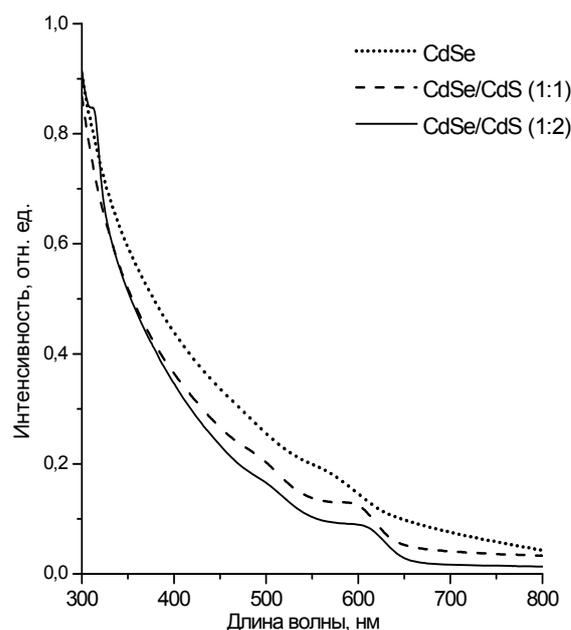


Рис. 2 – Спектры поглощения КТ CdSe, CdSe/CdS 1:1, CdSe/CdS 1:2, синтезированных при температуре 190°C

Толщина оболочки CdS также влияет на оптические свойства КТ CdSe/CdS. Для подробного изучения были выбраны квантовые точки CdSe и CdSe/CdS-ядро/оболочка, полученные в водно-глицериновой среде. КТ CdSe/CdS-ядро/оболочка были двух типов: полученные при однократном наращивании оболочки (общее соотношение прекурсоров Se и S - 1:1); и при двукратном наращивании оболочки (общее соотношение прекурсоров Se и S - 1:2).

В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) для ядер CdSe пик излучения наблюдается при 600 нм, что соответствует оранжевому цвету излучения (рис. 3). Едва заметный пик на спектре поглощения, а также широкий спектр ФЛ указывает на полидисперсность квантовых точек CdSe. Полная ширина на половине высоте графика – 55,5 нм. Для практических целей необходимо добиться более узкого распределения. Для этого были синтезированы гибриды КТ типа «ядро/оболочка».

По спектру поглощения КТ CdSe/CdS 1:1 (рис. 2) можно заметить, что первый максимум на графике виден более отчетливо, что говорит о более узком распределении КТ. Также ширина спектра ФЛ наночастиц сужается по сравнению с чистыми ядрами CdSe (рис. 3). Полная ширина на половине высоты равен 48,5 нм.

Наращивание оболочки CdS, при соотношении прекурсоров CdSe и CdS 1:1 не дало заметного увеличения выхода люминесценции. Предположительно это связано неполным покрытием ядер CdSe из-за сложной геометрии поверхности, поэтому потребовалось дополнительное наращивание оболочки.

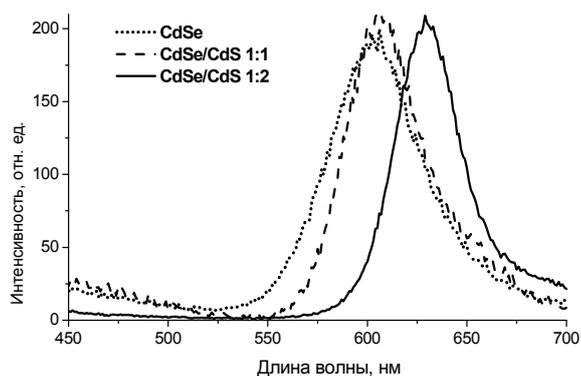


Рис. 3 – Нормированные спектры излучения КТ CdSe, CdSe/CdS 1:1, CdSe/CdS 1:2 синтезированные при температуре 190°C ($\lambda_{\text{возб}}=350$ нм)

С целью увеличения выхода люминесценции наращивался второй слой CdS, т.е. общее соотношение прекурсоров CdSe и CdS был 1:2.

В результате дополнительного наращивания оболочки CdS происходит дальнейший сдвиг спектров поглощения (рис. 2) и люминесценции в длинноволновую область (рис. 3). При этом полуширина спектра люминесценции наночастиц заметно уменьшается (до 39 нм).

Разработанные методы позволили получить КТ CdSe/CdS с эффективной люминесценцией от зеленой до красной областей оптического диапазона света при использовании ядер CdSe различного размера (рис. 4).

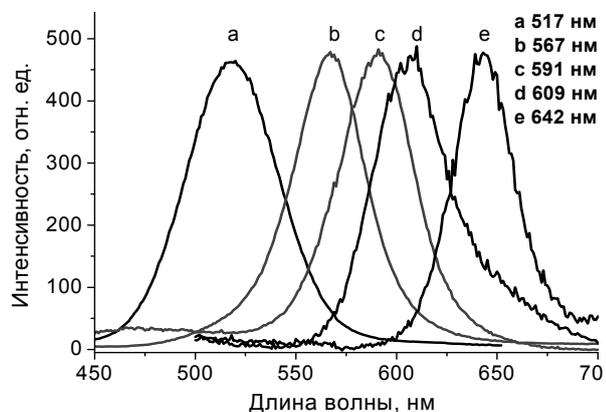


Рис. 4 – Спектры люминесценции дисперсий квантовых точек CdSe/CdS ядро/оболочка разных размеров в н-гексане ($\lambda_{\text{возб}}=350$ нм)

Особенностью данного метода синтеза является возможность получения КТ разных размеров, соответственно разных длин волн излучения на основе одних и тех же прекурсоров. Контроль за размерами получаемых НЧ осуществляется подбором температуры и времени синтеза.

Дополнительным преимуществом является получение гибридных КТ ядро-оболочка в одну стадию синтеза, что позволяет снизить затраты, необходимые для получения НЧ с высокой эффективностью люминесценции.

Заключение

Разработан экологически безопасный способ получения гибридных квантовых точек на основе халькогенидов кадмия с использованием недорогих реактивов. Нарращивание оболочки CdS позволило увеличить эффективность люминесценции КТ, полученных водно-органическим методом. Дополнительная оболочка CdS позволяет более эффективно покрывать ядра КТ, а также позволяет снизить ширину спектров на полувысоте с 55,5 нм до 39 нм. На основе предложенных методов синтеза получены КТ CdSe/CdS – ядро/оболочка с высокой эффективностью люминесценции в диапазоне длин волн излучения 520-650 нм.

Литература

1. K. Sun, H.S. Jung, J. Yang, A. Kar., Y. Li, M.A. Stroschio, P. Snee, *Microelectronics J.* **40**, 3, 644-649 (2009).
2. Y. Wang, J. P. Lu, Z. F. Tong, *Bull. Mater. Sci.* **33**, 5, 543 – 546 (2010).
3. C.B Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi, *Science*, **270**, 5240, 1335-1338 (1995).
4. J. Zhang, H. Lu, X. Wang, *Biol. Trace Elem. Res.* **125**, 1, 13-21 (2008).
5. Liu, Q. Peng, Y. Li, *Inorg. Chem.* **47**, 11 5022-5028 (2008).
6. D.W. Ayele, H.M. Chen, W.N. Su, C.J. Pan, L.Y. Chen, H.L. Chou, J.H. Cheng, B.J. Hwang, J.F. Lee, *Chem. Eur. J.* **17**, 5737–5744 (2010).
7. W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chemistry of Materials* **15**, 14, 2854-2860 (2003).
8. Е.Г. Хомяков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета* **5**, 45-46 (2012).
9. R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chemical reviews* **112**, 4, 2373-2433 (2011).