

УДК 538.958, 544.774.4

Д. С. Мазинг, О. А. Александрова, Л. Б. Матюшкин, В. А. Мошников
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Синтез коллоидных квантовых точек селенида кадмия в водной среде

Методами растворной химии получены нанокристаллы селенида кадмия, характеризующиеся пиком фотолюминесценции в диапазоне от 580 до 680 нм в зависимости от среднего диаметра полупроводниковых частиц. Исследования структур проводились методами спектроскопии поглощения и фотолюминесценции, а также методом рентгенофазового анализа. Изучено влияние технологических параметров синтеза и концентрации компонентов на средний размер и свойства кристаллов.

Квантовая точка, селенид кадмия, фотолюминесценция, спектроскопия поглощения, тиогликолевая кислота

В последнее время коллоидные квантовые точки (КТ) вызывают повышенный интерес в связи с перспективой их применения в светоизлучающих устройствах, в качестве активных сред лазеров, а также для создания биологических маркеров. В общем случае КТ представляет собой полупроводниковый кристалл, линейные размеры которого во всех трех измерениях сравнимы с длиной волны де Бройля. Физические свойства частицы в этом случае зависят от соотношения ее размера и борновского радиуса экситона. Если радиус экситона заметно больше, то говорят о режиме сильного пространственного ограничения. Плотность состояний такого объекта может быть представлена набором дельта-функций, а уменьшение размера кристалла влечет за собой увеличение расстояния между энергетическими уровнями и рост эффективной ширины запрещенной зоны. Перспективными материалами КТ для ближней инфракрасной области являются узкозонные полупроводники группы $A^{IV}B^{VI}$ [1]. Для создания частиц, применяемых в видимом диапазоне, одним из наиболее востребованных материалов является селенид кадмия $CdSe$ с шириной запрещенной зоны 1.74 эВ. С момента появления метода горячей инъекции [2], спровоцировавшего бурный рост числа работ в области коллоидного синтеза полупроводниковых нанокристаллов, было развито большое количество модификаций оригинальной методики, в том числе методы получения полупроводниковых кристаллов в полярных средах [3], [4]. Интерес к по-

добным технологиям обусловлен прежде всего перспективами применения коллоидных КТ для биомедицинского анализа: избирательного маркирования биологических объектов, создания биосенсоров [5], [6]. В этом случае нанокристаллы, полученные в неполярной органике, требуют проведения операций по замене лигандов для обеспечения растворимости в биологической среде.

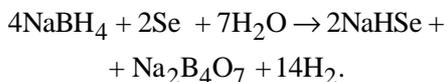
В работе, результаты которой представлены настоящей статьей, в качестве стабилизатора, препятствующего объединению частиц, выступала тиогликолевая кислота (ТГК) $HSCH_2COOH$, молекулы которой за счет атома серы способны создавать прочную связь с атомами кадмия на поверхности нанокристалла. Наличие гидроксильной группы на другом конце молекулы обуславливает растворимость в полярных средах. Являясь короткоцепочечным соединением, ТГК позволяет получать наночастицы с малым гидродинамическим радиусом и обеспечивает возможность дальнейшей функционализации полученных структур.

С целью исследования влияния технологических параметров на процесс получения КТ $CdSe$ с использованием ТГК в качестве стабилизатора было проведено несколько серий экспериментов, основанных на одной и той же методике, но различающихся соотношением компонентов, температурой смешения прекурсоров (веществ-предшественников) и режимом нагрева.

Исследования спектров поглощения образцов проводились на спектрофотометре ПЭ-5400УФ.

Спектры фотолюминесценции измерялись при помощи установки, описанной в [7]. Для проведения рентгеноструктурного анализа использовался дифрактометр ДРН «Фарад».

Синтез при молярном соотношении [Cd]:[Se] = 2:1. Препаратор кадмия приготавливался следующим образом. В 0.0018 М раствор хлорида кадмия было добавлено 0.34 ммоль ТГК. Кислотность при помощи гидроксида натрия была доведена до pH=11. В качестве прекурсора селена был выбран водный раствор гидроселенида натрия (NaHSe). Для его приготовления в 0.008 М раствор восстановителя борогидрида натрия (NaBH₄) было добавлено 0.08 ммоль порошка элементарного селена (Se). При этом происходит следующая реакция:



Для проведения синтеза частиц прекурсорный раствор селена был введен в раствор прекурсора кадмия и ТГК при комнатной температуре. Далее производился нагрев до 75 °С, в течение которого постепенно производился отбор образцов. Итоговое молярное соотношение компонентов составило [ТГК]:[Cd]:[Se] = 2.15:1:0.5. Образцы отбирались при температурах 25 (1-1), 35 (1-2), 50 (1-3) и 70 °С (1-4). Сразу после отбора были сняты спектры поглощения (рис. 1, а). На них виден заметный сдвиг края поглощения в сторону больших длин волн, что свидетельствует о росте среднего размера частиц. По спектрам фотолюминесценции (рис. 1, б) было определено, что

наименьшим параметром полуширины обладает первый отобранный образец. В этой серии сдвиг полосы испускания практически составил 20 нм.

Оценка размера частиц была произведена по эмпирической формуле, полученной авторами работы [8] на основании экспериментальных данных просвечивающей электронной микроскопии:

$$a = \left(1.6122 \cdot 10^{-9}\right) \lambda^4 - \left(2.6575 \cdot 10^{-6}\right) \lambda^3 + \left(1.6242 \cdot 10^{-3}\right) \lambda^2 - 0.4277 \lambda + 41.57,$$

где a – диаметр частиц, нм; λ – длина волны первого экситонного пика поглощения, нм.

Оценочный средний размер частиц, полученных в экспериментах, в соответствии с данной формулой составлял 1.9 нм.

Синтез при молярном соотношении [Cd]:[Se] = 4:1. Для проведения следующего синтеза было взято другое молярное соотношение компонентов, так что число молей кадмия было в 4 раза больше, чем селена. Кроме того было существенно снижено количество ТГК. Итоговое молярное соотношение компонентов в этом эксперименте составило [ТГК]:[Cd]:[Se] = 1.2:1.0:0.25. Препараторный раствор селена был введен в прекурсорный раствор кадмия при температуре 45 °С, после чего осуществлялся медленный нагрев реакционного объема до 95 °С. Образцы отбирались друг за другом через 0.5, 6, 22, 60, 90 и 120 мин (образцы с 2-1 по 2-6). Спектры поглощения и фотолюминесценции приведены на рис. 2, а и б соответственно.

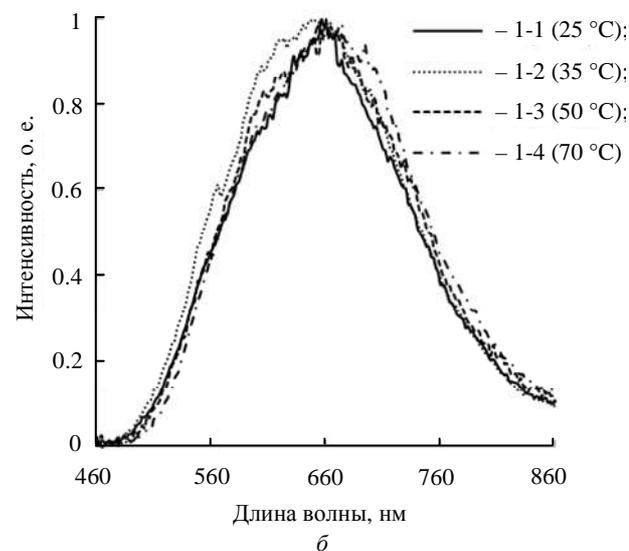
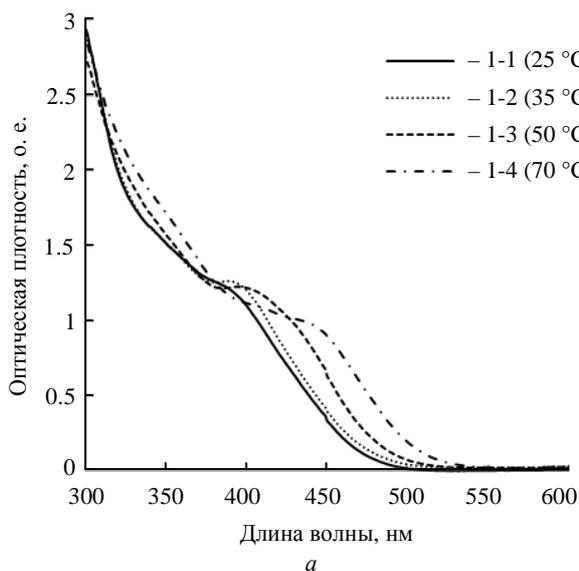


Рис. 1

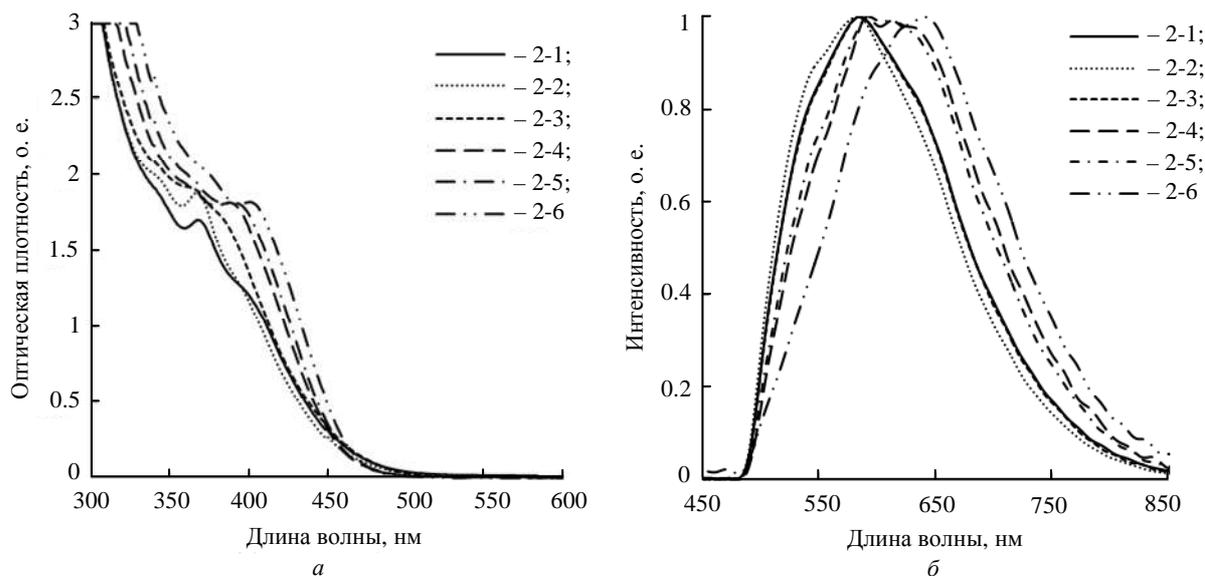


Рис. 2

Проведение реакции при данных технологических параметрах позволяет получать частицы меньшего размера, чем в предыдущем опыте. Средний размер частиц, оцененный по указанному выражению, составил менее 1.6 нм. Столь небольшие значения размеров частиц указывают на то, что они представляют собой молекулярные кластеры. Особенно привлекает внимание на спектрах первых двух образцов наличие на длине волны 368 нм относительно острого пика, который исчезает для образцов, отобранных позднее, чем через 20 мин после смешения прекурсоров. При этом в ходе реакции наблюдается увеличение интенсивности первого перехода. Эта особенность в виде пика поглощения, не меняющего своего положения, воспроизводилась в повторном синтезе при тех же условиях. Максимум спектра фотолуминесценции в этой серии образцов сме-

щается в ходе реакции в длинноволновую область от 580 до 634 нм.

Для того чтобы охарактеризовать кристаллическую структуру получаемых частиц, четвертый образец этой серии был исследован методом рентгенофазового анализа. Порошковый образец был получен путем высушивания исходного раствора. Измерения проводились на характеристическом излучении $\text{CrK}\alpha$. На снятой рентгенограмме (рис. 3) наблюдаются два сильно уширенных дифракционных пика. Сильное уширение можно объяснить, если учесть, что размер частиц образца не превышал 2 нм. Положение первого рефлекса и его уширение в сторону больших углов говорит о том, что исследуемые частицы, скорее, обладают гексагональной кристаллической структурой типа вюрцит.

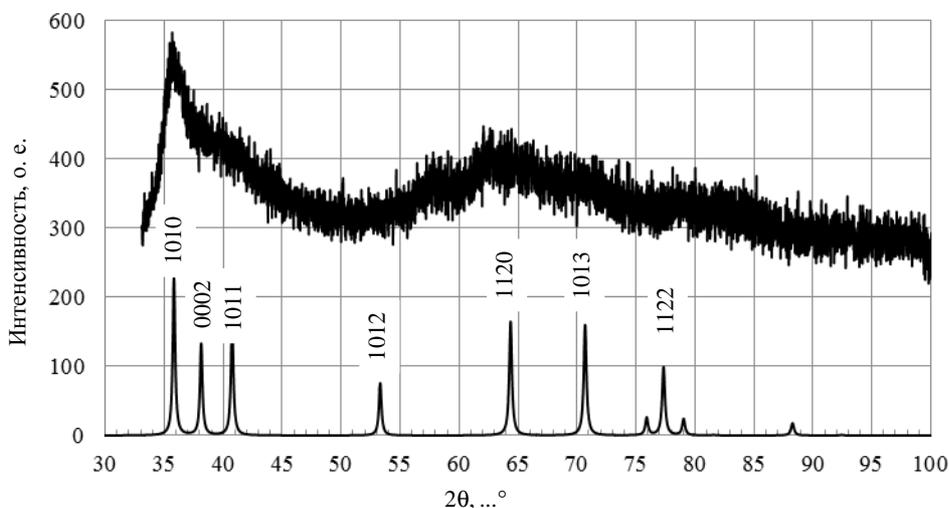


Рис. 3

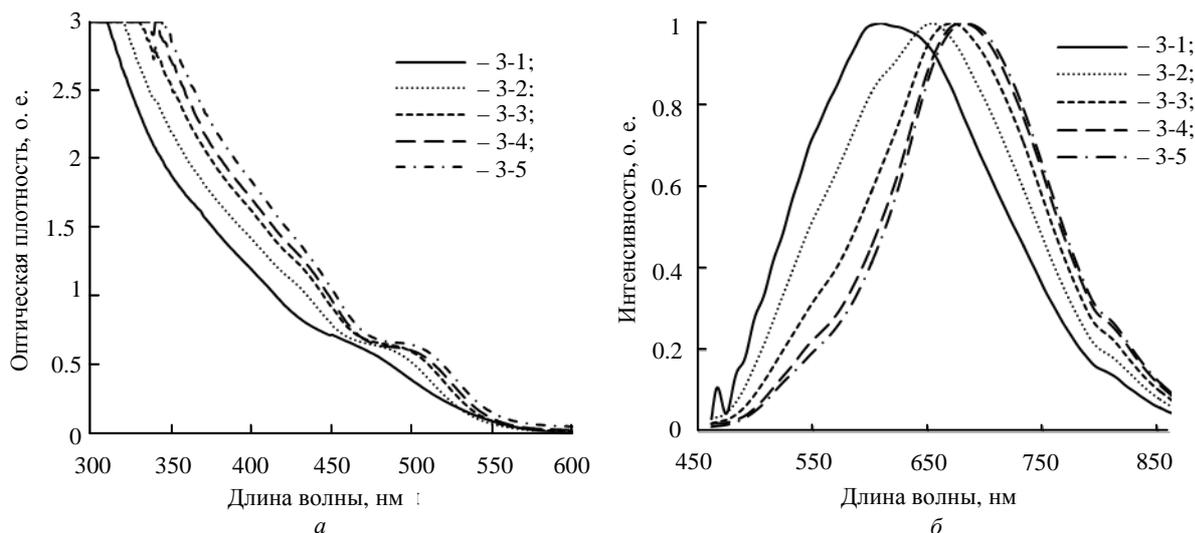


Рис. 4

Еще одна серия образцов была получена при температуре, близкой к температуре кипения воды. Смещение прекурсоров производилось при 97 °С и температура поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента. Образцы отбирались через 0,5, 6, 25, 60 и 90 мин (образцы с 3-1 по 3-5). Спектры поглощения и фотолюминесценции представлены на рис. 4, а и б соответственно.

В этой серии образцов первый экситонный пик существенно ниже, чем в опытах при умеренных температурах. При этом по мере протекания реакции он становится более выраженным и увеличивается по амплитуде. Положение края поглощения первого образца серии указывает на то, что при данных условиях, в сравнении с предыдущими результатами, происходит образование более крупных частиц уже на стадии нуклеации. Средний размер частиц по вышеуказанному выражению для последнего образца составляет 2,2 нм. По мере роста частиц максимум пика сдвигается с 615 до 683 нм.

По результатам исследования можно сказать, что инъекция раствора NaHSe при более высоких

температурах приводит к образованию более крупных частиц на стадии нуклеации. Все образцы характеризуются большим стоковым сдвигом и широкой полосой фотолюминесценции (около 180 нм), слабо изменяющейся в ходе синтеза. В связи с этим можно предположить, что испускание электромагнитного излучения происходит за счет поверхностных ловушек. В такой ситуации сложно определить степень монодисперсности полученных образцов по спектрам фотолюминесценции, как это может быть сделано в случае прямой межзонной излучательной рекомбинации. Ориентировочный квантовый выход наночастиц, полученных по приведенной методике, был определен методом сравнения со стандартным органическим флуорофором родамином Ж и составляет около 1 %. Эффективность фотолюминесценции может быть увеличена путем покрытия наночастиц CdSe неорганической оболочкой более широкозонных материалов, таких как сульфид кадмия и цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез и самоорганизация квантовых точек сульфида свинца для люминесцентных структур, полученных методом испарения коллоидного раствора / О. А. Александрова, А. И. Максимов, Е. В. Мараева и др. // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 2. С. 19–23.
2. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites // J. of the American Chem. Society. 1993. Vol. 115. P. 8706–8715.
3. Особенности синтеза люминесцирующих полупроводниковых наночастиц в полярных и непо-

4. Rogach A. L., Katsikas L., Kornowski A. Synthesis and Characterization of Thiol-Stabilized CdTe Nanocrystals // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 1772–1778.
5. Сенсоры на основе металлических и полупроводниковых коллоидных наночастиц в биомедицине и экологии / С. Ф. Мусихин, О. А. Александрова, В. В. Лучинин и др. // Биотехносфера. 2013. № 2. С. 2–17.

6. Полупроводниковые коллоидные наночастицы в биологии и медицине / С. Ф. Мусихин, О. А. Александрова, В. В. Лучинин и др. // Биотехносфера. 2012. № 5–6. С. 40–48.

7. Исследование эволюции спектров фотолуминесценции как метод анализа процессов роста коллоидных квантовых точек / И. И. Михайлов, С. А. Та-

расов, А. В. Преснякова, Д. С. Романовский // Изв. СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2013. № 5. С. 22–28.

8. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals / W. W. Yu, L. Qu, W. Guo et al. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 2854–2860.

D. S. Mazing, O. A. Aleksandrova, L. B. Matyushkin, V. A. Moshnikov
Saint-Petersburg state electrotechnical university «LETI»

SYNTHESIS OF CADMIUM SELENIDE COLLOIDAL QUANTUM DOTS IN AQUEOUS MEDIUM

Cadmium selenide nanocrystals with luminescence peak in the region of 580 – 680 nm were obtained by means of wet chemistry method. Structures were characterized using X-ray diffraction, absorption and photoluminescence spectroscopies. As a result influence of technological parameters and component concentrations on nanocrystal average size and properties was studied.

Quantum dot, cadmium selenide, photoluminescence, absorption spectroscopy, thioglycolic acid
