ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 625-630

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 625-630

УДК 541.64:546.48

ISSN 1729-4428

Н.Г. Півен, О.В. Копач, О.В. Крупко, Л.П. Щербак

Вплив термообробки на оптичні властивості і морфологію наночастинок CdSe, синтезованих у координуючому розчиннику

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, кафедра неорганічної хімії
м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, 58012
n.piven@chnu.edu.ua, *тел. +38(0372)584-745, факс +38(0372)584-745*

Досліджено вплив температури синтезу (170-280 °C) і природи стабілізатора (алкілфосфонових кислот $CH_3(CH_2)_nP(O)(OH)_2$ з різною довжиною вуглецевого ланцюга $n = 5;11;13$) на процеси формування наночастинок (НЧ) CdSe у високотемпературному координуючому розчиннику ТОФ-ТОФО. Контроль процесів синтезу та росту НЧ здійснено шляхом вимірювання спектрів поглинання та фотолюмінесценції і методом просвічуючої мікроскопії. Для кожної із систем отримано рівняння температурної залежності значень граничної довжини хвилі на спектрах поглинання, визначено енергію активації процесу росту НЧ для різних систем. Показано, що при збільшенні *n* ріст НЧ гальмується.

Ключові слова: нанокристали, кадмій селенід, синтез, спектри поглинання, фотолюмінесценція, просвічуюча електронна мікроскопія

Стаття поступила до редакції 15.01.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

Одним із перспективних напрямків нанотехнології є створення сонячних батарей на основі напівпровідникових наночастинок (НЧ) типу A^2B^6 в комбінації з електропровідним полімером [1-7]. В низці робіт продемонстровано можливості використання таких частинок для ефективного розділення і переносу заряду [2,6,7]. Практичний інтерес викликають і люмінесцентні властивості таких об'єктів, зокрема, кадмій селеніду CdSe. Незважаючи на досягнення у синтезі наноматеріалів з відносно високою ефективністю фотолюмінесценції, все ще залишається багато прогалин щодо розуміння закономірностей формування і росту нанокристалів у колоїдному розчині. Подальший прогрес у використанні НЧ напівпровідників залежить від можливостей контролювати в процесі росту параметри, що визначають бажані властивості.

Одним із найбільш продуктивних методів одержання високоякісних, сферичних за формою НЧ з високим квантовим виходом визнано осадження CdSe у висококиплячій суміші триоктилфосфін оксиду (ТОФО) та триоктилфосфіну (ТОФ) [8-11]. Такого типу напівпровідникові НЧ знаходять широке застосування як світловипромінюючі діоди, біомітки [12-14].

Метою цієї роботи було дослідження закономірностей росту НЧ CdSe у високотемпературному координуючому розчиннику ТОФ-ТОФО з використанням алкілфосфонових кислот з різною довжиною вуглецевого ланцюга під впливом двох факторів: температури і часу.

I. Методика експерименту

Синтез НЧ CdSe проводився за універсальною методикою високотемпературного ТОФ-ТОФО синтезу з певними модифікаціями. Як стабілізатори використовували фосфонові кислоти $CH_3(CH_2)_nP(O)(OH)_2$: гексилфосфонова (ГФК) $CH_3(CH_2)_5P(O)(OH)_2$, додецилфосфонова (ДДФК) $CH_3(CH_2)_{11}P(O)(OH)_2$ і тетрадецилфосфонова (ТДФК) $CH_3(CH_2)_{13}P(O)(OH)_2$ кислоти. Для синтезу використано всі реактиви високої чистоти (Aldrich).

Прекурсор CdO, розчинник ТОФО і стабілізатор нагрівали до температури 250-300° C для повного розчинення кадмій оксиду при постійному барботуванні азоту. Отриманий прозорий розчин прекурсора кадмію охолоджуваали до 150° C. При цій температурі вводили попередньо синтезований прекурсор селену (ТОФ-Se). Реакційну суміш обох прекурсорів поволі (зі швидкістю 1°C за 0.5 хв.) нагрівали до 250-280 °C. Початок реакції відмічали візуально по зміні забарвлення реакційної суміші.

Синтез прекурсора селена проводили за наступною процедурою: до 320 мг Se (4ммоль) додавали трибутилфосфін до одержання 1.6 г

реакційної суміші. Після цього розчин прекурсора нагрівали в інертній атмосфері до прозорого стану.

Концентрацію і природу введеного в реакційну суміш стабілізатора та співвідношення концентрацій прекурсорів наведено у табл. 1.

Контроль за кінетикою процесу росту НЧ відбувався шляхом вимірювання оптичних властивостей проб, відібраних із реакційної суміші кожні 10 хв. Спектри поглинання і фотолюмінесценції (ФЛ) вимірювались на Cary 50 спектрофотометрі (Variant) та спектрофлуорометрі Cary Eclipse, відповідно. За даними оптичних спектрів розраховувались середні розміри НЧ за емпіричною формулою [15]:

$$d[нм] = 0.34 exp\left(\frac{l_{max}[нм] - 252.7}{129.3}\right) \quad (1)$$

де λ_{max} [нм] — максимум смуги поглинання наночастинок.

Електронно-мікроскопічні зображення отримано на електроному мікроскопі JEOL JEM-1011 при прискорюючій напрузі 100 кеВ. Зразки для електронної мікроскопії готувались наступним чином: нанокристали CdSe осаджували з розчину введенням певної кількості метанолу, осад відцентрифуговували і розчиняли в хлороформі. Очищення нанокристалів проводили тричі, після цього краплину розведеного розчину наносили на ПЕМ підкладку, що являє собою мідну сітку з напиленими на неї вуглецевими і формваровими шарами.

II. Результати і обговорення

Вплив довжини вуглецевого ланцюга стабілізатора на оптичні властивості НЧ CdSe ілюструють спектри поглинання, наведені на рис. 1-3. У присутності стабілізатора ГФК з коротким ланцюгом (n = 5) на початку синтезу формуються частинки двох типів із середніми розмірами 1,5 та 2 нм, що проявляється наявністю двох максимумів (рис.1) при 420 і 500 нм, відповідно. З ростом температури бімодальність зникає, край поглинання зміщується у довгохвильову область аж до 680 нм,

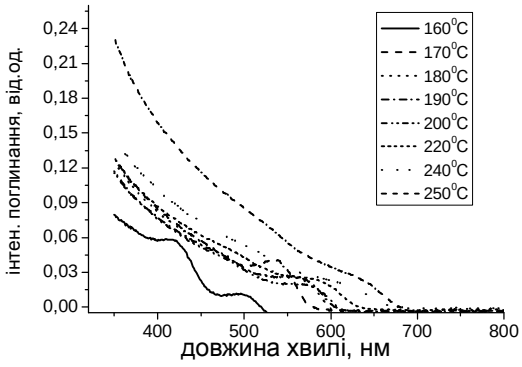

Рис. 1. Спектри поглинання НЧ CdSe, синтезованих у присутності стабілізатора ГФК.

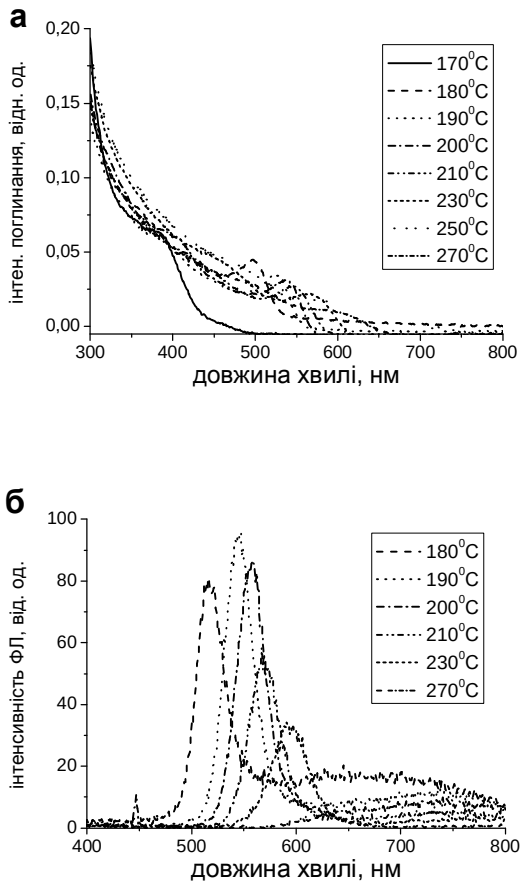

Рис. 2. Спектри поглинання (а) і фотолюмінесценції (б) НЧ CdSe, синтезованих у присутності стабілізатора ДДФК.

що, очевидно, пов'язано із збільшенням розмірів НЧ аж до 6,5 нм. При цьому розчин стає більш полідисперсним, крутизна спектральної характеристики зменшується. У таких наночастинок люмінесценція відсутня.

За даними рис. 2, збільшення довжини ланцюга стабілізатора ДДФК (n = 11) усуває властивий синтезу з ГФК на початкових стадіях бімодальний характер спектрів поглинання, пов'язаний із розкидом за розмірами чи структурою НЧ. Проте, як видно з рис. 2, а, лише при синтезі у відносно вузькому інтервалі температур (біля 180 °C) на кривих поглинання спостерігається чіткий максимум, що характеризує «фокусування» розмірів. При нагріванні розчину вище 180 °C край пропускання зміщується до 650 нм, розкид за розмірами зростає. В ході нагрівання розміри НЧ зростають від 1 до 4,8 нм.

До аналогічного висновку про дисперсію розмірів наночастинок в системі із стабілізатором ДДФК приводять і наведені на рис. 2,б спектри фотолюмінесценції (ФЛ), яка проявляється в інтервалі 480-620 нм. Як і спектри поглинання, з ростом температури спектри ФЛ проявляють батохромний зсув. Максимальне значення інтенсивності ФЛ спостерігається при довжині хвилі 545 нм і відповідає температурі синтезу біля 190 °C.

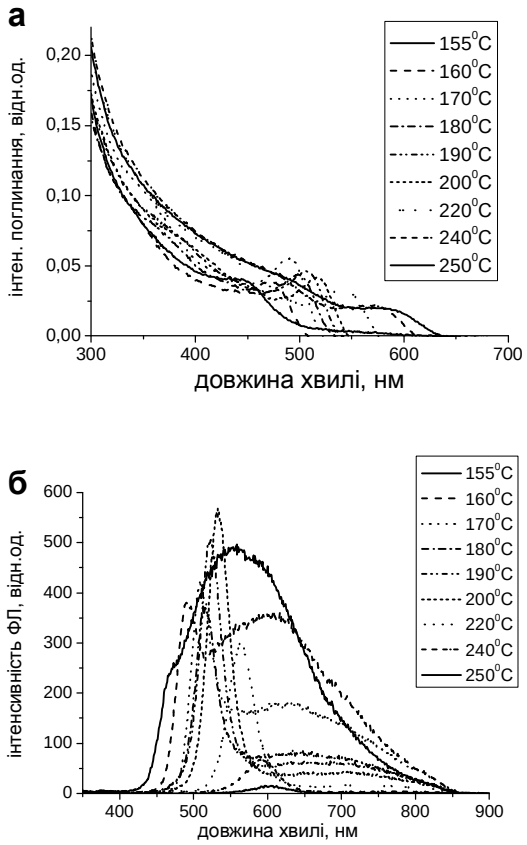

Рис. 3. Спектри поглинання (а) і фотолюмінесценції (б) НЧ CdSe, синтезованих у присутності стабілізатора ТДФК.

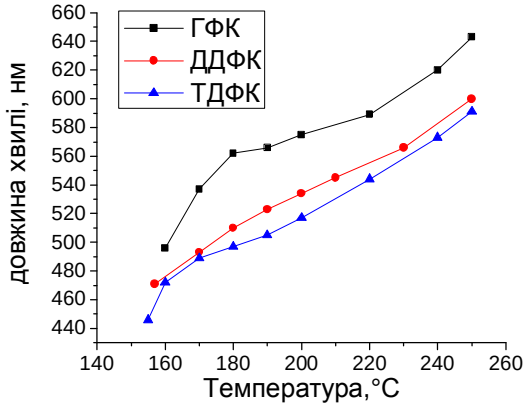

Рис. 4. Зміна положення абсорбційного максимуму зі зміною температури.

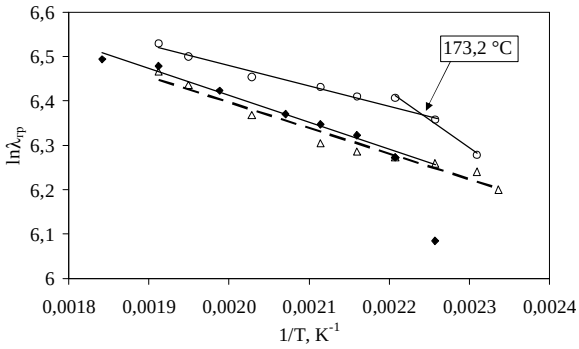

Рис. 5. Температурні залежності граничної довжини хвилі на спектрах поглинання. Стабілізатор: ○ – ГФК; r –ТДК; ♦ – ДДФК.

При підвищенні температури на спектрах ФЛ крім піку, що відповідає прямій рекомбінації, спостерігається ФЛ, характерна для непрямої рекомбінації пари електрон-дірка, яка зазвичай відбувається на дефектах поверхні НЧ. При цьому ФЛ ослаблюється, і у частинок, синтезованих при температурах вище 270 °C, вона практично відсутня. Порівнянням спектрів ФЛ і поглинання НЧ, синтезованих у інтервалі температур 190-210 °C, оцінено величину стоксівського зсуву біля 22 нм, яка зростає при вищих температурах до 31 нм.

Подальше незначне збільшення довжини ланцюга ТДФК (n = 13) у порівнянні з ДДФК (n = 11) не викликало особливих змін у тенденції процесів росту, відображеної спектрами поглинання (рис.3, а). Разом з тим, зросла інтенсивність ФЛ отриманих розчинів (рис. 3,б), максимум якої при довжині хвилі 535 нм відповідає температурі синтезу 200 °C. У розчинах, перегрітих вище 200 °C, люмінесценція різко спадає і вже при 250 °C практично відсутня.

Порівняння зсуву положення максимуму на спектрах поглинання з ростом температури синтезу (рис. 4) підтверджує висновок про подібність поведінки стабілізаторів ДДФК і ТДФК та її відмінність у порівнянні з ГФК. З рис. 4 випливає також висновок про гальмуючу ріст НЧ роль стабілізаторів з довшим ланцюгом в порівнянні із коротколанцюговим ГФК.

Аналіз наведених на рис. 5 в напівлогарифмічних координатах температурних залежностей значень граничної довжини хвилі ($\lambda_{гр.}$) на спектрах поглинання як характеристики розмірів наночастинок, виявляє активаційний характер процесу росту НЧ в досліджених системах. В присутності стабілізаторів ДДФК і ТДФК залежності $\lambda_{гр.}(T)$ описуються рівняннями,

$$\ln\lambda_{гр} = -606{,}71/T + 7{,}6258,\ R^2 = 0{,}98 \qquad (2)$$

і

$$\ln\lambda_{гр} = -577{,}71/T + 7{,}5521,\ R^2 = 0{,}95 \qquad (3)$$

з невеликою різницею енергії активації процесу (E_a = 5,04 та 4,8 кДж/моль, відповідно).

У випадку ГФК експериментальні дані апроксимуються двома відрізками із точкою зламу при 170 °C, вище якої ареніусівське рівняння набуває вигляду

$$\ln\lambda_{гр} = -458{,}79/T + 7{,}3975,\ R^2 = 0{,}97 \qquad (4)$$

із значенням E_a = 3,8 кДж/моль. При температурах нижче 170 °C оцінка E_a = 10,5 кДж/моль за рівнянням

$$\ln\lambda_{гр} = -1260{,}9/T + 9{,}195,\ R^2 = 0{,}99 \qquad (5)$$

вказує на необхідність подолання вищого активаційного бар'єра та, очевидно, на зміну механізму росту НЧ. Наявність зламу і підвищення величини E_a може бути пов'язана із відносно

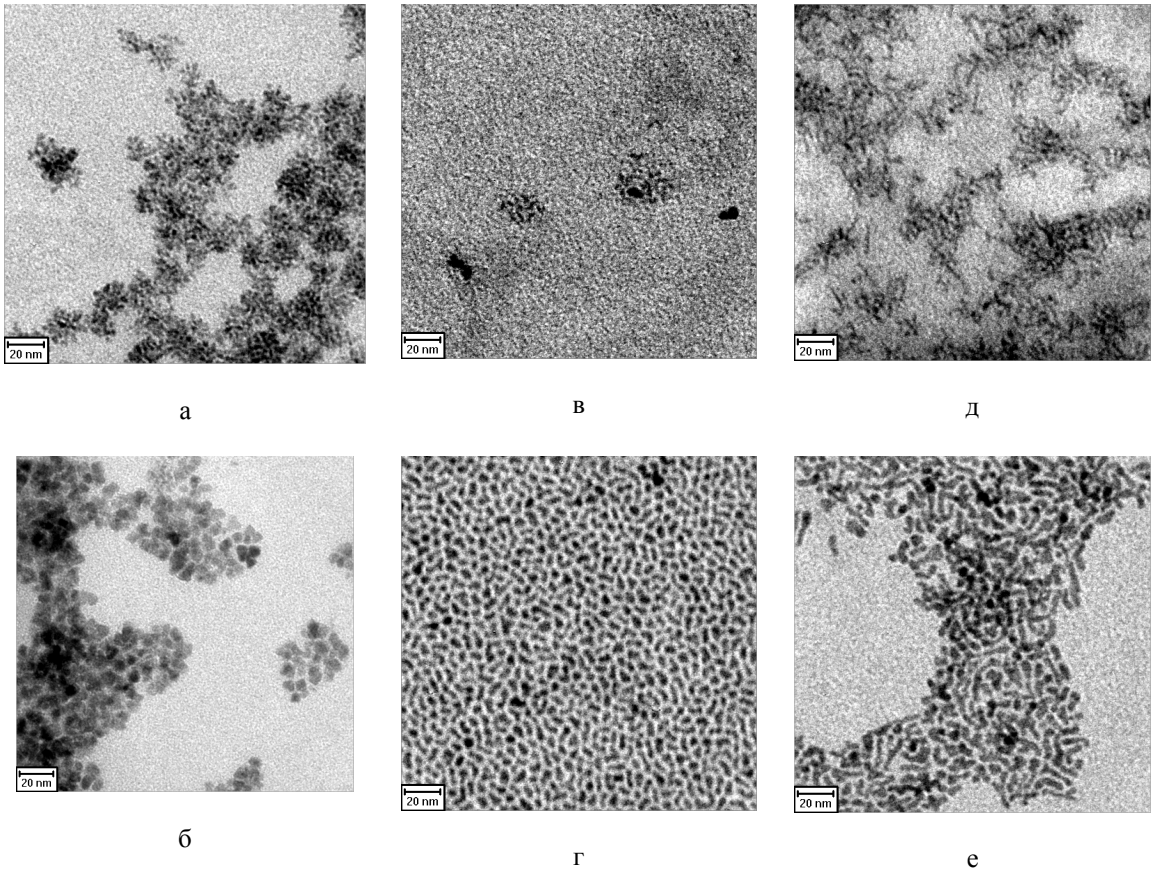

Рис. 6. ПЕМ-зображення наночастинок CdSe, синтезованих при використанні різних стабілізаторів: а, б – ГФК, температура відбору проби, відповідно, 170 і 250^{0}С; в, г- ТДФК, 190 і 250^{0}С; д, е –ДДФК, 190 і 270 ^{0}С.

високою стабільністю комплексу Cd-ГФК при температурах, нижчих 173 ^{o}С або різною кристалічною структурою НЧ, що утворюються в різних температурних інтервалах. Таким чином, випливає висновок, що збільшення довжини молекул стабілізатора сприяє обмеженню росту НЧ CdTe під час синтезу за однакових температурних умов.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 6) демонструють різницю у формі та розмірах НЧ CdSe, на різних стадіях росту. На початку синтезу бімодальний характер спектрів поглинання у випадку стабілізатора ГФК, очевидно, зумовлений присутністю як дрібних НЧ (мономерів), так і їх агрегатів різних розмірів. З ростом температури тенденція до агрегування ослаблюється і НЧ набувають форму, близьку до кубічної.

При використанні ТДФК на початковому етапі росту при 190°С (рис. 6, в), спостерігаються трохи витягнуті частинки рисоподібної форми, асиметричність яких в подальшому наростає (рис. 6, г), тобто ріст частинок відбувається у певних переважаючих напрямках. Механізм росту подібних частинок, синтез яких проводили при сталій температурі, був описаний Пенгом [16] із вказівкою на формування НЧ із структурою вюрциту внаслідок переважаючого росту вздовж вісі ***c***.

При використанні ДДФК (рис. 6 д,е) вже на початку синтезу спостерігається переважне формування витягнутих нанокристалів, нанониток і в подальшому переважно відбувається ріст кристалів у напрямку вісі ***c*** [17,18]. Відомо, що напівпровідники A^2B^6 характеризуються поліморфізмом, найстабільнішими формами якого є кубічна (сфалерит) і гексагональна (вюрцит) структури. Із літератури відомо, що у випадку CdSe різниця енергій цих структур незначна, і вже при 160 ^{o}С структура сфалериту починає переходити в структуру вюрциту. При використанні довголанцюгових стабілізаторів цей процес, очевидно, (рис. 6, б,в) відбувається інтенсивніше, приводячи до утворення, крім паличок, частинок із формою тетраподів.

Отримані результати відрізняються від описаних в літературі. В роботі [19] синтез НЧ CdSe також проводили з поступовим підвищеням температури в часі від 120 до 250 ^{o}С, однак з використанням в якості стабілізаторів амінопохідних і стеаринової кислоти. В результаті отримали шість різних за розмірам фракцій сферичних частинок Сферична форма таких НЧ свідчить про формування при даних умовах синтезу НЧ CdSe кубічної структури.

Висновки

При нагріванні (170-280 ^{o}С)) досліджуваних

реакційних сумішей у висококиплячому розчиннику ТОФ-ТОФО можна отримати наночастинки CdSe розміром 1-6,5 нм. Люмінесцентними властивостями володіють лише НЧ, стабілізовані довго ланцюговими ($n \geq 11$) фосфоновими кислотами, ФЛ яких проявляється в інтервалі довжин хвиль 450-800 нм, стоксів зсув сягає 16-31 нм.

При використанні ГФК на ранніх стадіях росту спостерігається бімодальність, виражена на графіку температурної залежності граничної довжини хвилі на спектрах поглинання перегином ($t = 180^0$C). Під час росту при застосуванні як ДДФК, так і ТДФК відбувається ріст видовжених частинок, що характерно для формування гексагональної структури. Таким чином, природа стабілізатора і температурний режим відіграють вирішальну роль у формуванні НЧ певної структури.

Півен Н.Г. – мол. наук. співробітник. кафедри неорганічної хімії Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича;
Копач О.В. –канд. хім. наук, доцент кафедри неорганічної хімії Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича;
Крупко О.В. – аспірант кафедри неорганічної хімії Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича;
Щербак Л.П. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича.

[1] B. Sun, E. Marx, N. C. Greenham. Photovoltaic devices using blends of CdSe nanoparticles and conjugated polymers // *Nano Letters*, **3**, pp. 961-963 (2003).
[2] W. U., J. J. Huynh Dittmer, A. P. Alivisatos. Hybrid nanorod-polymer solar cells // *Science*, **295**, pp. 2425-2427, (2002).
[3] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, W.C. Libby, G.L. Whitting, A.P. Alivisatos. Controlling the morphology of nanocrystal-polymer composites for solar cells // *Adv. Funct. Mater.*, **13**, pp. 73-79 (2003).
[4] S. Kumar, T. Nann. First solar cells based on CdTe nanoparticles-MEH-PPV composites // *J. Mater. Res.* **19**, pp. 1990-1994 (2004).
[5] W.J.E. Beek, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen. Hybrid polymer solar cells based on zinc oxide // *J. Mater. Chem.*, **15.** pp. 2985-2988 (2005).
[6] B. Sun, H.J. Snaith, A.S. Dhoot, S. Westenhoff, N.C. Greenham. Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency // *J. Apl. Phys.*, **97**, pp. 0149141-0149146 (2005).
[7] I. Gur, N. A. Fromer, C.-P. Chen, A.G. Kanaras, A.P. Alivisatos. Hybrid Solar Cells with Prescribed Nanoscale Morphologies Based on Hyperbranched Semiconductor // *Nano Lett.*, **7**(2), pp. 409-414 (2007).
[8] A.Z. Peng, X. Peng. Formation of high-quality CdTe, CdSe and CdS nanocrystals using CdO as precursor. // *J. Am. Chem. Soc.*, 123, pp. 183-184 (2001).
[9] L. Qu, A.Z. Peng, X. Peng. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals // *Nano Lett.* **1** (6), pp. 333-337 (2001).
[10] W.W. Yu, Y.A. Wang, X. Peng. Formation and Stability of Size-, Shape, and Structure-Controlled CdTe Nanocrystals: Ligand Effects on Monomers and Nanocrystals // *Chem. Mater.* **15**, pp. 4300-4308 (2003).
[11] D.V. Talapin, S. Haubold, A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller. A Novel Organometallic Synthesis of Highly Luminescent CdTe Nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.*, **105**, pp. 2260-2263 (2001).
[12] V.L. Colvin, M.C. Schlamp, A.P. Alivisatos. Light-Emitting Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer // *Nature*, **370**, pp. 354-357 (1994).
[13] J. Lee, V.C. Sundar, J.R. Heine, M.G. Bawendi, K.F. Jensen. Full colour emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites // *Adv. Materials*, **12**, pp. 1102-1105 (2000).
[14] S.J. Rosenthal, J. McBride, S.J. Pennycook, L.C. Feldman. Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals // *Surf. Sc. Report.*, **62**, pp. 111-157 (2007).
[15] Ю.Ю. Бачериков, О.Б. Охрименко, С.В. Оптасюк, Ю.И. Яценко. Фотолюминесценция наночастиц CdSe в пористом GaP // *Физ. Тех. Полупр.*,.**43**, 11, сс.1473-1476 (2009).
[16] Z.A. Peng, X. Peng. Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth // *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, pp. 3343-3353 (2002).
[17] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos. Shape control of CdSe nanocrystals // *Nature*, **404,** pp. 59-61.(2002)
[18] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos**.** Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, pp. 12700-12706 (2000).
[19] G. Zlateva, Z. Zhelev, R., Bakalova, I. Kanno. Precise Size Control and Synchronized Synthesis of Six Colors of CdSe Quantum Dots in a Slow-Increasing Temperature Gradient // *Inorg. Chem.*, **46**, pp. 6212-6214 (2007).

N.G. Piven, O.V. Kopach, O.V. Krupko, L.P. Sherbak

Influence of Heat Treatment on the Optical Properties and Morphology of Nanoparticles CdSe, Were Synthesized in Coordinating Solvents

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsjubynskyi Str.,
Chernivtsi, 58012, Ukraine, n.piven@chnu.edu.ua, *тел. +38(0372)584-745, факс +38(0372)584-745*

Influence of synthesis temperature (ranged 170-280 ^{o}C) and capping agents nature (alcylphosphonic acids $(CH_3(CH_2)_nP(O)(OH)_2$ with n = 5; 11; 13) on CdSe nanoparticles (NP) process formation in coordinating mixture consisting of TOP-TOPO. The NP synthesis and growth process control was achieved by absorption and photoluminescence spectra measurement and transmission electron microscopy. Temperature dependences of cut-off wave-length on the absorption spectra presented as Arrhenius equations for all investigated systems, activation energy values are estimated. It was obtained that n increase inhibits the NP growth.