

К.С. Дремлюженко, Б.Н. Кульчицький, Д.В. Корбутяк, О.Г. Косинов, О.Ф. Ісаєва,
Н.В. Мазур, Л.І. Тріщук

Колоїдний синтез та оптичні властивості ультрамалих квантових точок CdTe

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, dmytro.korbutyak@gmail.com

В даній роботі повідомляється про колоїдний синтез нанокристалів (НК) CdTe в реакторі, реакційне середовище якого складається з розчину солі CdI₂, тіогліколевої кислоти (ТГК) і луку NaOH. Через такий розчин пропускали газоподібний прекурсор H₂Te, який отримували електрохімічно у гальваностатичній комірці. Розміри синтезованих НК варіювали, регулюючи потік телуроводню з гальваностатичної комірки. В свою чергу, потік телуроводню залежить від сили струму, який проходить через електроди комірки. Швидкість росту нанокристалів обумовлюється швидкістю подачі прекурсорів в реактор. Дослідження показали, що при такому синтезі, як правило, отримуємо НК CdTe різного розміру. Для розділення колоїдного розчину на фракції запропоновано метод його центрифугування, що дозволило виділити ультрамалі квантові точки (УМКТ) CdTe з розмірами приблизно 2 нм. Для отримання НК ультрамалих розмірів використовували малі значення сили струму (до 100 мА), незначну тривалість синтезу (0,5-1 хв) та високі значення pH (8 – 11) реакційного середовища. Дослідження спектрів поглинання зразків НК CdTe, взятих з виділеної методом центрифугування фракції з найменшими розмірами, показали, що енергія відповідних переходів значно перевищує ширину забороненої зони об'ємного CdTe (1,5 еВ), і які відповідають УМКТ (кластерам) CdTe. Проведені нами дослідження розмірів КТ CdTe на Zetasizer Nano ZS підтвердили наявність УМКТ з розмірами приблизно 2 нм. Показано, що фотолюмінесценція УМКТ зумовлена головним чином поверхневими дефектами.

Ключові слова: технологія синтезу, ультрамалі квантові точки, центрифугування, спектри поглинання, фотолюмінесценція, спектри збудження фотолюмінесценції.

Подано до редакції 11.06.2024; прийнято до друку 26.11.2024.

Вступ

Ультрамалі квантові точки (УМКТ) напівпровідникових сполук A₂B₆ (з розмірами ≤ 2 нм) характеризуються унікальними властивостями, зокрема, – поглинанням світла з різким височастотним краєм та практично повністю поверхневою люмінесценцією. Як відомо, саме такі УМКТ перспективні для використання у світловипромінюючих пристроях, в сонячній енергетиці, у медицині – для «контрастування» в магніторезонансній томографії та як матеріал для адресної доставки ліків до хворих клітин. У сфері інформаційних технологій УМКТ перспективні для використання у пристроях для зберігання та обробки

даних з високою щільністю та високою швидкістю обробки інформації [1, 2]. На сьогоднішній день значна частина робіт присвячена дослідженням УМКТ CdS і CdSe [3-5]. У той же час УМКТ CdTe вивчені значно менше, хоча ця сполука важлива для виробки довгохвильових фотодетекторів [6]. Високолюмінесцентні квантові точки CdTe синтезують у суміші Tri-octylphosphine (TOP) і Dodecylamine (DDA) [7]. При цьому утворення ультрамалих кластерів CdTe з прекурсорів Cd і Te спостерігається для реакційної суміші при кімнатній температурі, а при температурах T > 145 °C відбувається зростання наночастинок CdTe і їх діаметр стає > 2 нм.

Квантові точки CdTe, синтезовані хімічним

способом, як правило, характеризуються широким розподілом розмірів [8, 9]. Спектр поглинання таких КТ досить широкий навіть при низькій температурі [10], що затрудняє визначення резонансного положення піка поглинання.

Для визначення енергетичних рівнів поглинання і випромінювання КТ використовують спектроскопію збудження фотолюмінесценції (PLE). Ця методика дає можливість отримати інформацію про розміри і розподіл за розмірами наночастинок, яку неможливо отримати стандартними вимірюваннями спектрів фотолюмінесценції (PL) або поглинання. В роботі [11] спектроскопія PLE використана для визначення розмірів НК CdS, вбудованих в матрицю Ormosil. В ній показано, що отримані значення розмірів НК CdS узгоджуються з даними, отриманими рентгенівським дифракційним аналізом, спектрами поглинання, ФЛ та трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ). В роботі [12] за допомогою PL та PLE проведені дослідження впливу на РІ розмірів НК CdTe, отриманих методом металоорганічного синтезу. Встановлено, що випромінювання таких НК істотно залежить від енергії кванта збудження, зокрема, в резонансному випромінюванні виявлений спектральний зсув і звуження лінії при зменшенні енергії кванта збудження.

Тому на сьогодні являє значний інтерес синтезувати УМКТ CdTe методом колоїдного синтезу та вивчити їх електронні характеристики оптичними методами: поглинання, фотолюмінесценції та збудження спектрів фотолюмінесценції, що і склало мету цієї роботи.

I. Синтез нанокристалів CdTe

Нанокристали CdTe отримують за допомогою різноманітних методів хімічного синтезу: металоорганічний синтез, синтез у міцелах та везикулах, у зворотних мікроемulsіях, у порах поліакриламідних гелів, сольвотермальним синтезом, золь-гель синтезом, синтезом у водному та неводному середовищах з використанням тіол-стабілізаторів. Одними із найбільш простих і доступних методів отримання НК кадмій телуриду є рідкофазні методи синтезу. Дуже перспективними є методи отримання у зворотних міцелах та колоїдний синтез, оскільки змінюючи умови синтезу, можна впливати на розміри НК, на їх форму та структуру.

Одним із доступних і не дороговартісних методів синтезу є колоїдний. В наших експериментах для отримання колоїдних НК CdTe реакційною камерою слугував реактор об'ємом 500 мл, оснащений

перегородками і клапанами, термометром та електромагнітною мішалкою, в який завантажували суміш сполук, що зумовлюють нуклеацію та ріст НК [13,14]. При синтезі НК у водному розчині кожен із видів атомів, що бере участь у формуванні нанокристалів, вводиться в реактор у формі прекурсорів, які являють собою молекули (комплекси) і містять один або більше видів атомів, необхідних для вирощування НК. Реакційне середовище реактора складається з розчину солі CdI₂, певної кількості ТГК (тіогліколевої кислоти) і луку NaOH. Через такий розчин пропускали аргон впродовж 15 хв з метою видалення залишків кисню. Потім разом з потоком аргону пропускали газоподібний прекурсор H₂Te, який отримували електрохімічно у гальваностатичній комірці. Розміри синтезованих НК варіювали, регулюючи потік телуроводню з гальваностатичної комірки. В свою чергу, потік телуроводню залежить від сили струму, який проходить через електроди комірки, і швидкості подачі аргону в реакційну суміш. Потік аргону нами був підібраний таким чином, що він залишався постійним для всіх випадків синтезу, тому швидкість подачі телуроводню в реактор регулювалася виключно величиною струму, що проходив через електроди електростатичної комірки. При збільшенні сили струму збільшувалася інтенсивність утворення телуроводню на телуровому електроді комірки. Таким чином, змінюючи силу струму, можна задавати розміри утворених НК CdTe. Розмір синтезованих НК ще можна регулювати тривалістю процесу синтезу (часом пропускання H₂Te через розчин CdI₂), величиною pH-розчину в реакторі і кількістю стабілізатора, в даному випадку ТГК. При синтезі, як правило, отримуємо НК CdTe різного розміру і, підбираючи конкретні умови, можна отримувати наночастинки переважно одного розміру з незначним розкидом. За допомогою ультрацентрифуги отримані колоїдні розчини розділяли на окремі фракції. Для цього використовували центрифугу ОПН-12 з цифровою індикацією швидкості та тривалості центрифугування і максимальною величиною фактора. Останнє дозволило виділити НК CdTe ультрамалих розмірів (приблизно 2 нм). Для отримання НК ультрамалих розмірів використовувати малі значення сили струму (до 100 мА), незначну тривалість синтезу (0,5 - 1 хв.) та високі значення pH (8 – 11) реакційного середовища. В Таблиці 1 наведено характеристики колоїдних розчинів НК CdTe, які використовували для досліджень.

Також для отримання дуже малих НК застосували ультразвукову ванну для подріблення великих частинок на дрібніші, проте варто зазначити, що цей

Таблиця 1.

Характеристика досліджуваних зразків НК CdTe

№ зразка	CdI ₂ Вихідний розчин	U (V) Напруга	I (A) Сила струму	Час синтезу	Час дозрівання При 90 °C
1	40 мл	10	0,15	1 хв.	20 днів (t=20° C) +30 хв.
2	40 мл	18	0,4	45 сек.	1 год
3	20 мл	12	0,1	2 хв.	1 год.
4	20 мл	15	0,12	1хв.	1 год.
5	40 мл	12	0,1	4 хв.	1 год.

процес погано контролюється, оскільки він призводить до руйнування оболонки стабілізатора навколо НК.

В процесі синтезу НК CdTe і для подальшого їх ефективного зберігання та використання, велике значення має природа поверхні частинок, яку формує стабілізатор ТГК. Стабілізуюче покриття запобігає агрегації частинок дисперсної фази і тому є визначальною складовою формування НК CdTe на початковій стадії синтезу. ТГК також відповідає за стійкість НК у водному дисперсійному середовищі, тому що при відсутності стабілізатора відбувається миттєва агрегація отриманих частинок. Взаємодія катіонів Cd^{2+} з H_2Te при наявності ТГК веде до утворення прозорих золів CdTe, котрі зберігають агрегатну стійкість впродовж кількох років.

Колоїдні розчини НК CdTe/ТГК, отримані в нейтральному середовищі, мають характерне темно-помаранчеве забарвлення, а в лужному середовищі – світло-жовте забарвлення. Це є прямим доказом того, що збільшення pH реакційного середовища веде до зменшення середнього розміру НК CdTe, що також підтверджено дослідженнями їх оптичних властивостей.

II. Спектри поглинання

На рис. 1 зображені спектри поглинання зразків НК CdTe, взяті з виділеної методом центрифугування фракції з найменшими розмірами, синтезовані в різних технологічних умовах (Таблиця 1). Максимуми смуг поглинання лежать в області 300 нм – 310 нм (4.13 – 4.00) еВ. Енергія цих переходів значно перевищує ширину забороненої зони об'ємного CdTe (1.5 еВ). Це означає, що виявлені високоенергетичні переходи відповідають ультрамалім квантовим точкам (кластерам) CdTe з розмірами ≤ 2 нм.

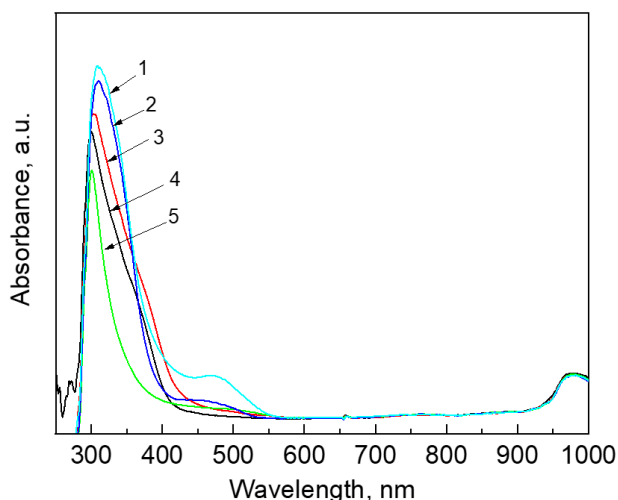


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання зразків НК CdTe № 1 – 5, синтезованих в різних технологічних умовах (див. Таблицю 1). Номера кривих відповідають номерам зразків.

Слід відзначити, що розкид піків поглинання (300 – 310) нм, а значить і розміри кластерів CdTe, залежать

від сукупності технологічних факторів (напруга, сила струму, час синтезу, час дозрівання – див. Таблицю 1). Найменша довжина хвилі максимуму смуги поглинання (300 нм) і, відповідно, найменший розмір кластеру CdTe виявлений для зразка № 5: $U = 12$ В, $I = 0.1$ А, час синтезу 4 хв, час дозрівання при $90^\circ C$ 1 год. Для досліджених нами кластерів CdTe використані різні режими синтезу, які зумовлюють різну ступінь їх пасивації.

Проведені нами кількісні дослідження розмірів КТ CdTe на Zetasizer Nano ZS підтвердили наявність УМКТ від 2 нм. Для вимірювань синтезовані колоїдні розчини розбавляли у 1000 разів та переносили в кювету для вимірювань. Отримані дані аналізували за допомогою програмного забезпечення Zetasizer, та отримали наступні результати (Рис. 2):

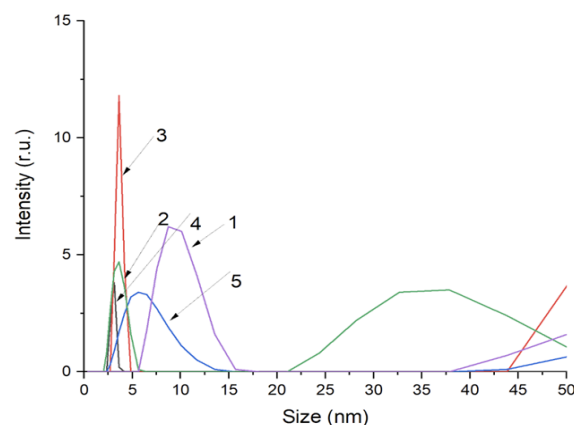


Рис. 2. Розкид за розмірами НК CdTe № 1 - 5 (див. Таблицю 1).

Згідно рисунку 2, синтезовані колоїдні розчини НК CdTe містять малі за розмірами частинки (від 2 нм і більше).

Рисунок 3 показує наявність УМКТ в кожному зразку, відповідно до характеристик, наведених в Таблиці 1. В даному експерименті для утворення більшої кількості УМКТ найбільш сприятливі умови синтезу підібрані для зразків № 3 та № 5.

III. Спектри фотолюмінесценції

На Рис. 4 зображені спектри фотолюмінесценції (ФЛ) досліджуваних зразків НК CdTe № 1-5. Характерною особливістю цих спектрів є великий розкид максимумів ФЛ в межах 517 нм – 541 нм, на відміну від спектрів поглинання, в яких розкид максимумів значно менший і складає всього 10 нм. Цей факт засвідчує, що в досліджуваних УМКТ (кластерах) проявляється головним чином поверхневий ФЛ, зумовлена поверхневими дефектами, частина з яких може бути запасивана і, таким чином, не проявляється в спектрах ФЛ. В нашому випадку ступінь пасивації молекулами тіоглікової кислоти залежить від технологічних режимів синтезу досліджуваних зразків, що пояснює значний розкид енергетичного положення смуг ФЛ.

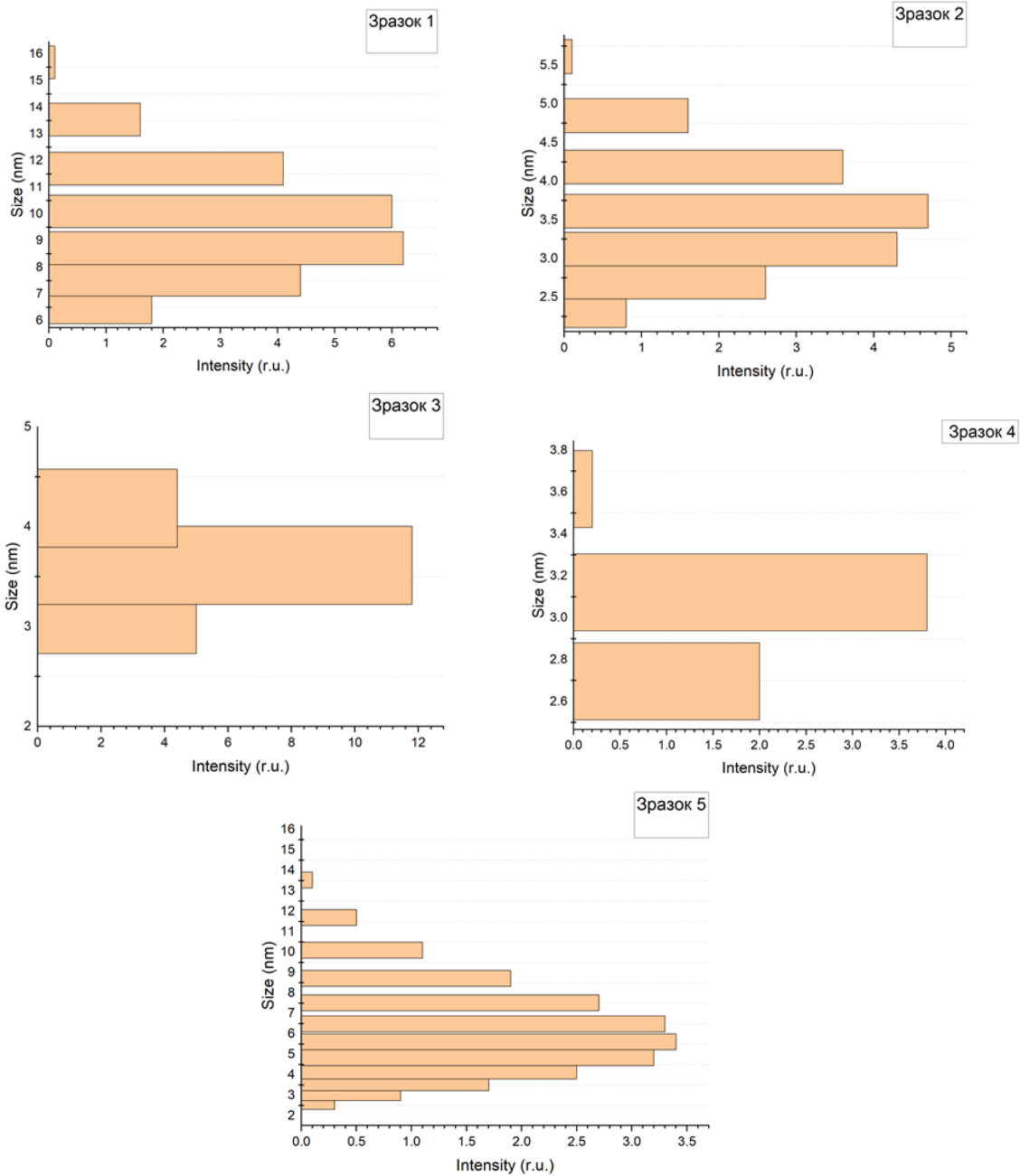


Рис. 3. Розміри зразків НК CdTe № 1 - 5 (див. Таблицю 1).

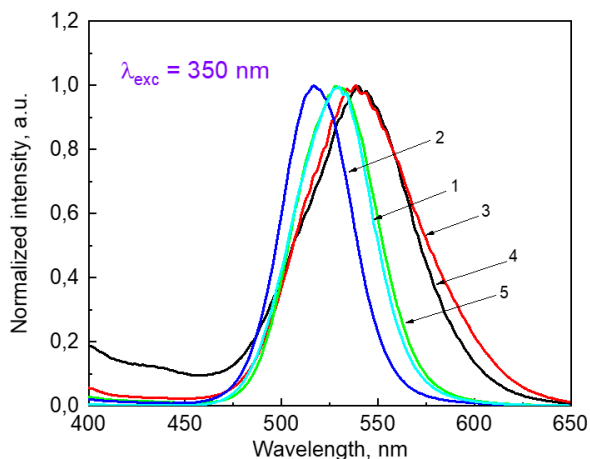


Рис. 4. Нормовані спектри фотолюмінесценції зразків НК CdTe № 1 – 5.

IV. Спектри збудження фотолюмінесценції

На Рис. 5 наведено спектри збудження фотолюмінесценції для колоїдних розчинів нанокристалів CdTe. Для зразка №1 характерним є широкий PLE з максимумом при 360 нм (~3.44 eV) і плечем при 410 нм (~3.02 eV). Також спостерігається смуга з максимумом при 532 нм (2,33 eV). Для зразка №2 притаманним є збудження з більшими енергіями ніж для зразка №1 (>3,44 eV). Також спостерігається смуга з максимумом при 510 нм (~2.43 eV). Для зразків № 3-5 характерним є збудження світлом з енергією квантів > 3.44 eV. У спектрах збудження фотолюмінесценції для даних зразків спостерігається

плече в області 400 нм (3.1 еВ). Таким чином, спектри збудження ФЛ зразків УМКТ визначаються особливостями технологічних режимів їх синтезу.

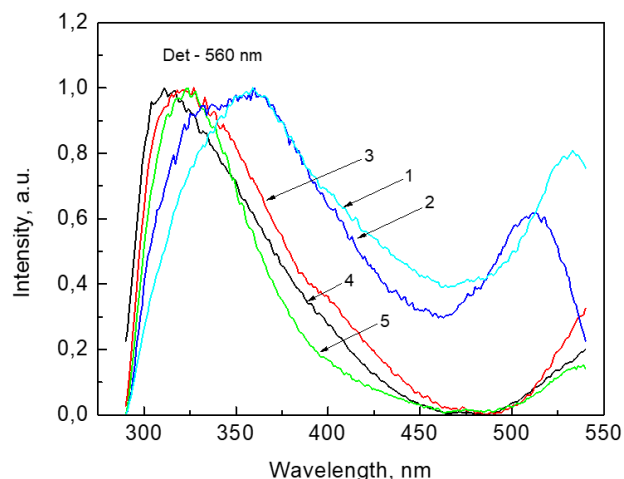


Рис. 5. Спектри збудження фотолюмінесценції зразків НК CdTe № 1 – 5.

Висновки

Розроблена технологія колоїдного синтезу нанокристалів CdTe. Показано, що для подальшого їх ефективного використання велике значення має структура поверхні, яку формує стабілізатор ТК. Стабілізуюче покриття запобігає агрегації частин дисперсної фази і тому є визначальною складовою формування НК CdTe. Для отримання УМКТ запропонований спосіб розділення колоїдного розчину на фракції методом центрифугування. Спектри оптичного поглинання і спектри збудження фотолюмінесценції УМКТ засвідчують, що їх розмір складає ~ 2 нм. Наявність таких УМКТ підтверджуються проведеними нами прямими дослідженнями розмірів КТ CdTe на Zetasizer Nano ZS. Встановлено що фотолюмінесценція УМКТ зумовлена головним чином поверхневими дефектами.

Дремлюженко К.С. – м.н.с.;
 Кульчицький Б.Н. – м.н.с.;
 Корбутяк Д.В. – д.ф.-м.н., професор;
 Косинов О.Г. – к.ф.-м.н., науковий співробітник;
 Ісаєва О.Ф. – к.ф.-м.н., науковий співробітник;
 Мазур Н.В. – к.ф.-м.н., науковий співробітник;
 Трищук Л.І. – к.х.н., старший науковий співробітник.

- [1] D.V. Korbutyak, O.H. Kosynov, B.N. Kulchytskyi, *Ultrasmall quantum dots: features of synthesis, optical properties and prospects for practical use (review)*, Optoelectron. Semicond. Tech., 58, 21 (2023); <https://doi.org/10.15407/ipt.2023.58.021>.
- [2] I.M. Kupchak, D.V. Korbutyak, *Spectral characteristics of passivated CdTe quantum dots with coordinate-dependent parameters*, Ukr. J. Phys., 68, 38 (2023); <https://doi.org/10.15407/ujpe68.1.38>.
- [3] A.E. Raevskaya, O.L. Stroyuk, D.I. Solonenko, V.M. Dzhagan, D. Lehmann, S.Y. Kuchmiy, V.F. Plyusnin, D.R.T. Zahn, *Synthesis and luminescent properties of ultrasmall colloidal CdS nanoparticles stabilized by Cd(II) complexes with ammonia and mercaptoacetate*, J. Nanopart. Res., 16, 2650 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2650-5>.
- [4] M. Valakh, V. Dzhagan, A. Raevskaya, S. Kuchmiy, *Optical investigations of ultra-small colloidal nanoparticles and heteronanoparticles based on II–VI semiconductors*, Ukr. J. Phys., 56(10), 1080 (2011); <https://doi.org/10.15407/ujpe56.10.1080>.
- [5] A.Ch.A. Silva, S.W.da Silva, P.C. Morais, V.O. Dontas, *Shell thickness modulation in ultrasmall CdSe/CdS(x)Se(1-x)/CdS core/shell quantum dots via 1 – thioglycerol.*, ACS Nano, 2014.8 P.1913 (22). doi:10.1021/nn406478f.
- [6] S.V. Kershaw, Burt M., M. Harrison, A. Rogach, H. Weller, Eychmüller A., *Colloidal CdTe/HgTe quantum dots with high photoluminescence quantum efficiency at room temperature*, Appl. Phys. Lett., 75, 1694 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.124792>.
- [7] S.F. Wuister, F. van Driel, A. Meijerink, *Luminescence and growth of CdTe quantum dots and clusters*, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 1253 (2003); <https://doi.org/10.1039/b211953f>.
- [8] M. Mullenborn, R.F. Jarvis, B.G. Yacobi, R.B. Kaner, C.C. Coleman, N.M. Haegel, *Characterization of solution-synthesized CdTe and HgTe*, Appl. Phys. A, 56, 317 (1993).
- [9] R.J. Bandaranayake, G.W. Wen, Lin J.Y., H.X. Jiang, C.M. Sorensen, *Structural phase behavior in II-VI semiconductor nanoparticles*, Appl. Phys. Lett., 67, 831 (1995); <https://doi.org/10.1063/1.115458>.
- [10] J. Pérez-Conde, A.K. Bhattacharjee, M. Chamarro, P. Lavallard, V.D. Petrikov, A.A. Lipovskii, *Photoluminescence Stokes shift and exciton fine structure in CdTe Nanocrystals*, Phys. Rev. B, 64, 3303-1 (2001); <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.113303>.
- [11] M.T. Wilson, C.Y. Li, J.D. MacKenzie, N.M. Haegel, *Photoluminescence excitation study of CdS Nanocrystals in ormosils*, Nanostructured materials, 2, 391 (1993); [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90181-A](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90181-A).
- [12] Y. Rakovich, L. Walsh, L. Bradleya, J.F. Donegana, D. Talapinb, A. Rogachb, A.Eychmüller. *Size selective photoluminescence excitation spectroscopy in CdTe quantum dots*, Proc. of SPIE, 4876, 432 (2003); <https://doi.org/10.1117/12.463693>.

- [13] O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, V.N. Tomashik, Z.F. Tomashik, S.D. Boruk, O.V. Zynyuk, *Preparation of concentrated monodisperse colloidal solutions of CdTe nanocrystals*, Russ. J. Inorg. Chem., 60, 1258 (2015); <https://doi.org/10.1134/S0036023615100083>.
- [14] O.A. Kapush, L.I. Trishchuk, V.N. Tomashik, Z.F. Tomashik, S.I. Budzulyak, S.D. Boruk, V.N. Ermakov, L.A. Demchina, *Effect of medium pH on the optical properties of CdTe nanocrystals at colloidal synthesis and postsynthetic treatment*, Russ. J. Inorg. Chem., 61, 581 (2016); <https://doi.org/10.1134/S0036023616050089>.

K.S. Dremluzhenko, B.N. Kulchytskyi, D.V. Korbutyak, O.G. Kosinov, O.F. Isaieva,
N.V. Mazur, L.I. Trishchuk

Colloidal synthesis and optical properties of ultra-small CdTe quantum dots

V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine, Kyiv, Ukraine, dmytro.korbutyak@gmail.com

In this work, we report on the colloidal synthesis of CdTe nanocrystals (NCs) in a reactor whose reaction medium consists of a solution of CdI₂ salt, thioglycolic acid (TGA), and NaOH alkali. The gaseous precursor H₂Te, which was obtained electrochemically in a galvanostatic cell, was passed through this solution. The size of the synthesized NCs was varied by regulating the flow of hydrogen telluride from the galvanostatic cell. In turn, the outflow of hydrogen telluride depends on the current that passes through the cell electrodes. The growth rate of nanocrystals is determined by the rate of precursor feeding into the reactor. Studies have shown that this synthesis usually produces CdTe NCs of different sizes. To separate the colloidal solution into fractions, a centrifugation method was proposed, which allowed to isolate ultra-small quantum dots (USQDs) of CdTe with dimensions of about 2 nm. To obtain QDs of ultra-small size, we used low current values (up to 100 mA), a short synthesis time (0.5-1 min), and high pH values (8-11) of the reaction medium. The study of the absorption spectra of CdTe NC samples taken from the fraction with the smallest size separated by centrifugation showed that the energy of the corresponding transitions significantly exceeds the band gap of bulk CdTe (1.5 eV), and which correspond to CdTe USQDs (clusters). Our study of the size of CdTe on the Zetasizer Nano ZS confirmed the presence of USQDs with dimensions of approximately 2 nm. It has been shown that the photoluminescence of the USQDs is mainly due to surface defects.

Keywords: synthesis technology, ultrasmall quantum dots, centrifugation, absorption spectra, photoluminescence, photoluminescence excitation spectra.