

Т.К. Слюсаряк¹, Ю.М. Андрійчук¹, С.А. Войтович²,
М.А. Жуковський³, Ю.Б. Халавка¹

Синтез наночастинок CdSe/ZnS з мультимодальною фотолюмінесценцією

¹Чернівецький Національний Університет ім. Ю. Федьковича, м. Чернівці, Україна, y.khalavka@chnu.edu.ua
²Івано-Франківський національний медичний університет, Івано-Франківськ, Україна, svojtovych@ifrmu.edu.ua
³Університет Нотр-Дам, Нотр-Дам, IN 46556 США, Maksym.Zhukovskiy.1@nd.edu

У роботі описано наноструктури CdSe/ZnS типу core-shell, які володіють мультимодальним випромінюванням, та запропоновано схему можливих енергетичних переходів в досліджуваній системі. Синтез ядер CdSe здійснювали змішуванням прекурсорів кадмію і селену без створення інертної атмосфери. Як прекурсор кадмію і одночасно як стабілізуючий ліганд використано комплекс кадмію зі стрептоцидом. Для нарощування оболонки до розчину наночастинок кадмію селеніду в октаедрені поетапно додавали цинк стеарат і тіосечовину за температури 200°C. Отримані наночастинки CdSe/ZnS вивчалися за допомогою УФ спектроскопії, фотолюмінесценції, ПЕМ, рентгенофлуоресцентної спектроскопії (EDX), АСМ. Для синтезованих систем проаналізовано залежність спектрів випромінювання та фотолюмінесценції від довжини збуджуючої хвилі та часу синтезу квантових точок. Дослідження ПЕМ показують, що отримані наночастинки CdSe/ZnS мають форму близьку до тетраедричної з ефективним діаметром до 10 нм. Товщина оболонки ZnS становить близько 3-4 нм. Зі спектрів поглинання наночастинок CdSe/ZnS видно, що ріст оболонки призводить до різкого збільшення поглинання в короткохвильовій області, що відповідає утворенню широкозонного матеріалу ZnS. Розмір нанокристалів, визначений за допомогою АСМ, становить 10 - 14 нм. EDX підтверджує наявність цинку, кадмію, сульфору та селену у зразках.

Для одержаних наноструктур CdSe/ZnS характерні три піки ФЛ у видимому діапазоні. Вони пов'язані з екситонними переходами в ядрі, рекомбінацією на дефектах межі між ядром і оболонкою та рекомбінацією на дефектах оболонки. Таке випромінювання забезпечує нанокристали CdSe/ZnS широким спектром функціональних можливостей.

Ключові слова: наноструктури, Core-Shell, CdSe, ZnS, квантові точки, фотолюмінесценція.

Стаття постулила до редакції 12.02.2020; прийнята до друку 15.03.2020.

Вступ

Серед широкого спектру напівпровідникових нанокристалів особливий інтерес становлять нанокристали кадмію селеніду, які володіють високим квантовим виходом, монодисперсністю і фотолюмінесценцією (ФЛ) в широкому діапазоні спектра [1].

Для підвищення яскравості ФЛ і стабільності наночастинок CdSe покривають оболонками більш широкозонних напівпровідників, наприклад ZnS. У структурі ядро-оболонка більш широкозонний

напівпровідник пасивує поверхню флуоресціюючого ядра, зменшуючи кількість вільних валентних станів, через які носії заряду можуть рекомбінувати безвипромінювально. Також оболонка просторово відділяє ядро від навколишнього середовища, таким чином зменшується чутливість оптичних властивостей до впливу зовнішніх факторів. Для нарощення таких оболонок часто використовують метод, який полягає у послідовному додаванні до розчину прекурсорів металу і халькогеніду при високих температурах. Щоб уникнути дефектів на межі двох кристалічних решіток CdSe і ZnS між ними

поміщали шар кадмій сульфід, який володіє проміжними значеннями параметрів кристалічної ґратки та ширини забороненої зони [2].

Досягнення в синтезі гетероструктурних квантових точок (КТ) відкривають можливість виготовлення КТ з подвійною люмінесценцією, які можуть бути корисними для різних застосувань [3]. Такі подвійні КТ дозволяють досліджувати електронні ефекти спряження між двома субкомпонентами. Це можливо завдяки просторовому розділенню збуджених хвильових функцій носіїв заряду в них, що дозволяє двом випромінювачам частково зберігати свої індивідуальні характеристики.

Перші КТ із подвійною фотолюмінесценцією, були структурами ядро/оболонка, які містили декілька шарів оболонки складених з напівпровідникових матеріалів з вузькою забороненою зоною, які розділені бар'єром – широкозонним матеріалом. Такі структури одержують або за допомогою катіонного обміну, або шляхом послідовної адсорбції і реакції іонних шарів (SILAR). У цих випадках прекурсори вводять або шляхом чергування ін'єкцій, або повільним, безперервним додаванням [4].

Іншим типом структур у яких проявляється подвійна ФЛ є структури типу ядро-товста оболонка. Вперше такий ефект спостерігали в структурах ядро CdSe вкрите товстою оболонкою CdS. Цікаво зауважити, що при низьких інтенсивностях збудження спостерілося випромінювання лише червоної смуги люмінесценції, але при вищій інтенсивності збудження частинки також випромінювали смугу в зеленій області спектра [5].

Наночастинки типу ядро CdSe – товста оболонка ZnSe були вперше описані в 2015 році [6]. Для них спостерігалось зменшення ефекту «блмання» завдяки більш повній локалізації носіїв заряду в ядрі. Автори також передбачили існування можливості утворення структури ядро-оболонка квазі II-типу в таких системах при достатньо малих розмірах ядра (2 – 3 нм). Проте, у цій роботі не проводилися вимірювання спектрів збудження ФЛ та залежності спектрів від інтенсивності збудження.

У [7] показано, що ефективна пасивація кристалів CdSe оболонкою з ZnSe, із застосуванням цинк стеарату, підвищує квантовий вихід фотолюмінесценції за кімнатної температури до 60 – 85 %.

В нашій роботі вперше описано синтез наночастинок типу ядро CdSe – товста оболонка ZnS, які проявляють мультиколірну фотолюмінесценцію.

Стабільні нанокристали кадмій селеніду в органічних розчинниках можна отримати різними методами [8-11]. Однак ці методи ускладнені використанням багатьох компонентів, необхідністю забезпечення інертної атмосфери і використанням таких токсичних компонентів як фосфіни, селенофен і його похідні [12].

Особливість синтезу наночастинок з використанням комплексу кадмію з

4-амінобензенсульфамідом полягає у стійкості цього комплексу. Він не плавиться і не розкладається до 300 °С. Це означає, що в умовах проведення синтезу, кадмій знаходиться у зв'язаній формі комплексу, реакційна здатність якого суттєво залежить від температури [9]. Це дозволяє використовувати такі комплекси для повільного нарощування оболонки з одноразовим завантаженням реагентів, на відміну від методу SILAR.

I. Матеріали та методи дослідження

Синтез наночастинок кадмій селеніду здійснювали змішуванням прекурсорів кадмію і селену без створення інертної атмосфери. Комплекс кадмію зі стрептоцидом був використаний одночасно як прекурсор кадмію і стабілізуючий ліганд. Синтез проводили в колбі з 3-ма горловинами об'ємом 50 мл. Комплекс кадмію з стрептоцидом масою 0,2 г нагрівали з 26 мл октадецену до температури синтезу (200 °С) та інтенсивно перемішували протягом 60 хвилин. До отриманої суспензії вводили прекурсор селену об'ємом 6 мл, отриманий тривалим (понад 24 годин) перемішуванням суміші порошку селену в октадецені (молярне співвідношення 1:30). Через певні проміжки часу відбирали аліквоти (2 мл). Загальна тривалість синтезу становила 5 год.

Утворення нанокристалів CdSe відбувалося з поступовою зміною кольору реакційного розчину (рис. 1).

Спектри поглинання отриманих наночастинок CdSe є типовими для наночастинок кадмій селеніду. Край поглинання знаходиться в діапазоні хвиль 500 – 570 нм, що відповідає утворенню частинок діаметром ~2,5 нм [8]. Максимуми спектрів ФЛ отриманих наночастинок характеризуються батохромним зсувом від 500 до 545 нм. Ширина смуги ФЛ на половині висоти максимуму – близько 100 нм.

Для нарощування оболонки до розчину наночастинок кадмій селеніду в октадецені поетапно додавали цинк стеарат і тіосечовину за температури



Рис. 1. Фотографія проб розчину наночастинок CdSe відібраних через 1 – 15 хв, 2 – 30 хв, 3 – 75 хв, 4 – 135 хв, 5 – 195 хв, 6 – 255 хв, 7 – 315 хв.

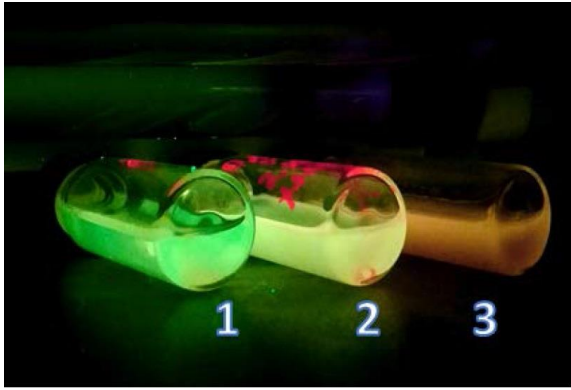


Рис. 2. Флуоресценція при освітленні ультрафіолетом розчинів 1 – квантових точок CdSe, 2 – проміжних наноструктур (CdSe + цинк стеарат) та 3 – наноструктур CdSe/ZnS.

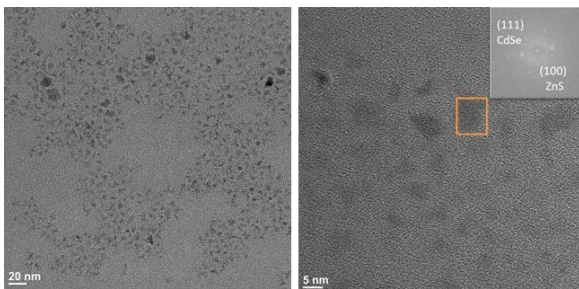


Рис. 3. ПЕМ наноструктур CdSe/ZnS. Вставка – Фур'є перетворення виділеного прямокутником фрагменту зображення з ідентифікованими індексами.

200°C. Через певні проміжки часу відбирали аліквоти. Тривалість синтезу – 150 хв. Квантові точки CdSe, проміжні наноструктури, які отримані після додавання цинк стеарату, та наноструктури CdSe/ZnS проявляють флуоресценцію зеленого, жовтого та помаранчевого кольору (рис. 2).

II. Результати і обговорення

Дослідження ПЕМ показують, що отримані наночастинки CdSe/ZnS мають форму близьку до тетраедричної з ефективним діаметром до 10 нм (рис. 3). З цього можна зробити висновок, що товщина оболонки ZnS становить близько 3–4 нм. При цьому аналіз ПЕМ зображень високої роздільної здатності дозволяє ідентифікувати міжатомні відстані 2,1–2,2 Å, 3,1–3,3 Å та 3,5 Å, які відповідають площинам (102) та (100) ZnS та (111) CdSe відповідно. Утворення частинок з подібною структурою спостерігалось у роботі [13].

Якісний та кількісний аналіз виконаний методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії (EDX) підтверджує наявність цинку, кадмію, сульфуру та селену у зразках, а помітний вміст нітрогену та сульфуру свідчить про те, що на поверхні частинок міститься певна частина сульфаніламідного комплексу кадмію та цинк стеарату (рис. 4).

За допомогою атомно-силової мікроскопії, також, підтверджено наявність утворених наноструктур CdSe/ZnS. 3D зображення та зображення профілю поверхні слюди з нанесеними на неї наночастинками наведено на рисунках 5 і 6 відповідно. Розмір нанокристалів визначений цим методом становить 10–14 нм. Розрахована з ПЕМ та АСМ вимірювань товщина оболонки є більшою у порівнянні з радіусом екситону Бора для цинк сульфід (3,8 нм) [14], що призводить до утворення енергетичних рівнів, які відповідають масивному ZnS.

Для дослідження оптичних властивостей утворених наноструктур проведено вимірювання спектрів поглинання та фотолюмінесценції (рис. 7) [15].

Ріст оболонки призводить до різкого збільшення поглинання в коротковильовій області (рис. 7а), що відповідає утворенню широкозонного матеріалу ZnS.

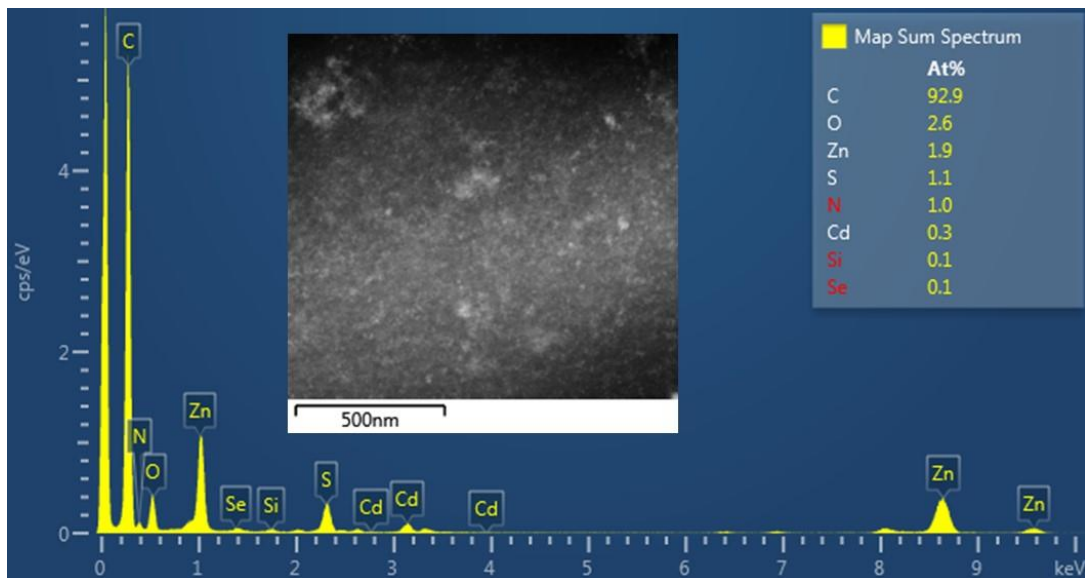


Рис. 4. Рентгенофлуоресцентний спектр (EDX) наноструктур CdSe/ZnS зображених на вставці.

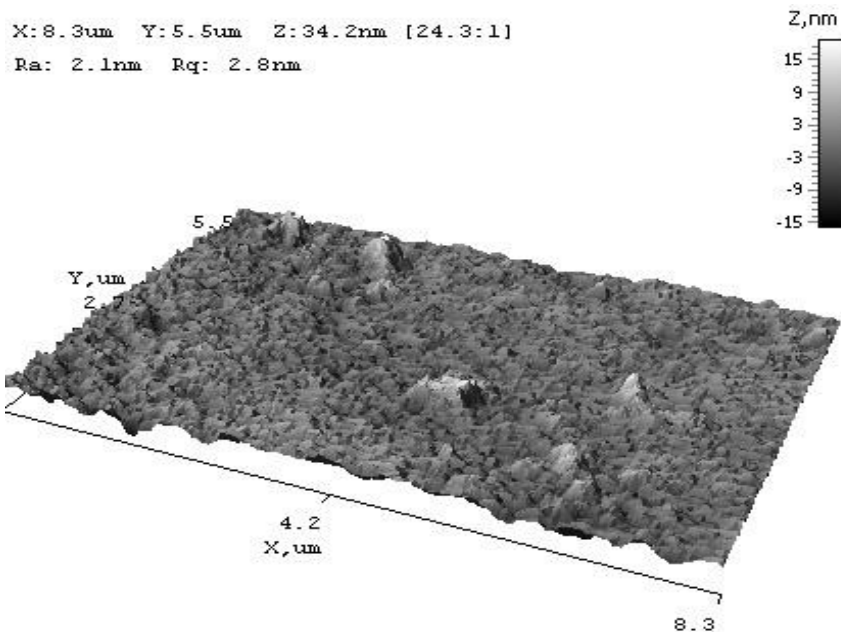


Рис. 5. 3D зображення поверхні слюди з нанесеними на неї наночастинками CdSe/ZnS, отримане за допомогою атомного силового мікроскопа.

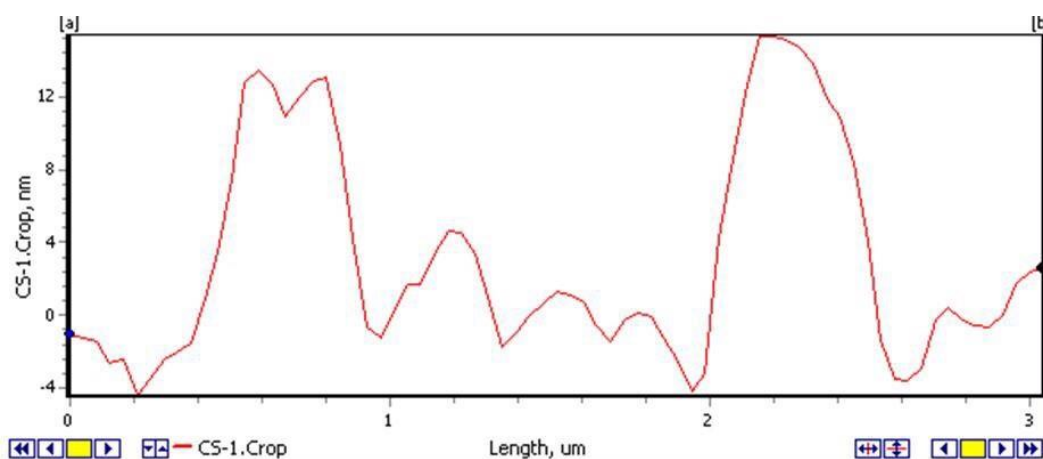


Рис. 6. Схематичне зображення профілю поверхні слюди з нанесеними на неї нанокристаллами CdSe/ZnS.

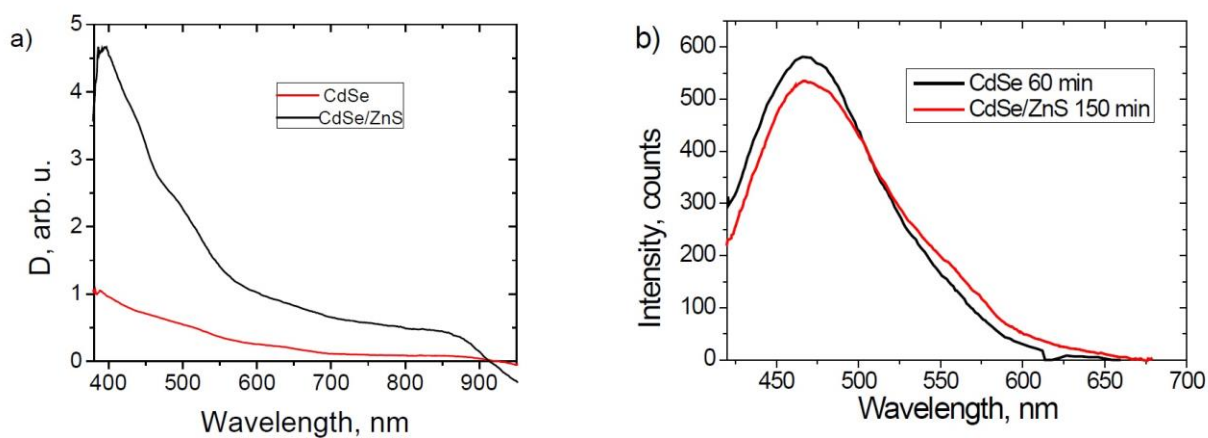


Рис. 7. а) спектри оптичної густини наночастинок CdSe та наночастинок CdSe з оболонкою ZnS; б) спектри ФЛ розчинів наночастинок CdSe і CdSe/ZnS після нарощування оболонки протягом 150 хв.

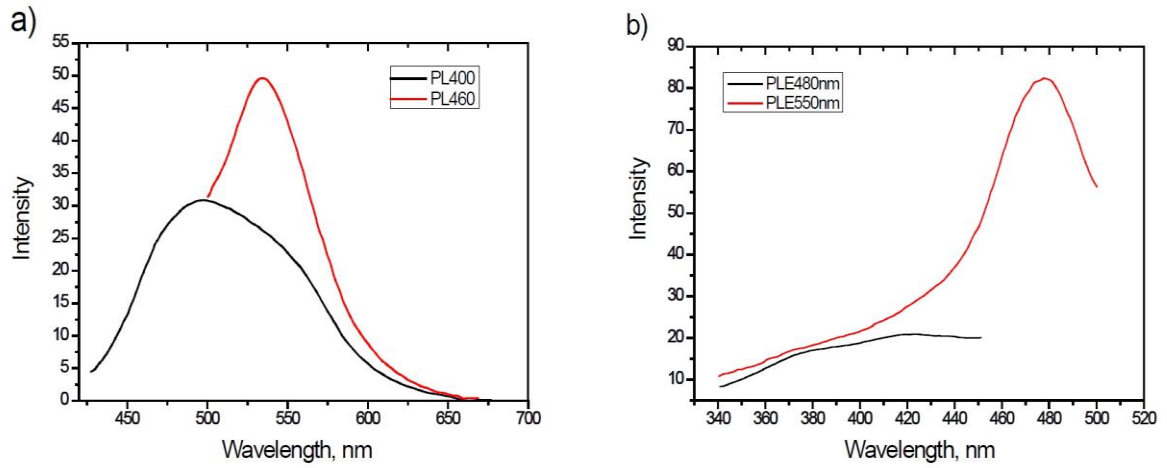


Рис. 8. а) спектри ФЛ розчинів наночастинок CdSe збуджені хвилями з довжиною 460 і 400 нм відповідно; б) спектри збудження ФЛ на довжині хвилі випромінювання 480 і 550 нм.

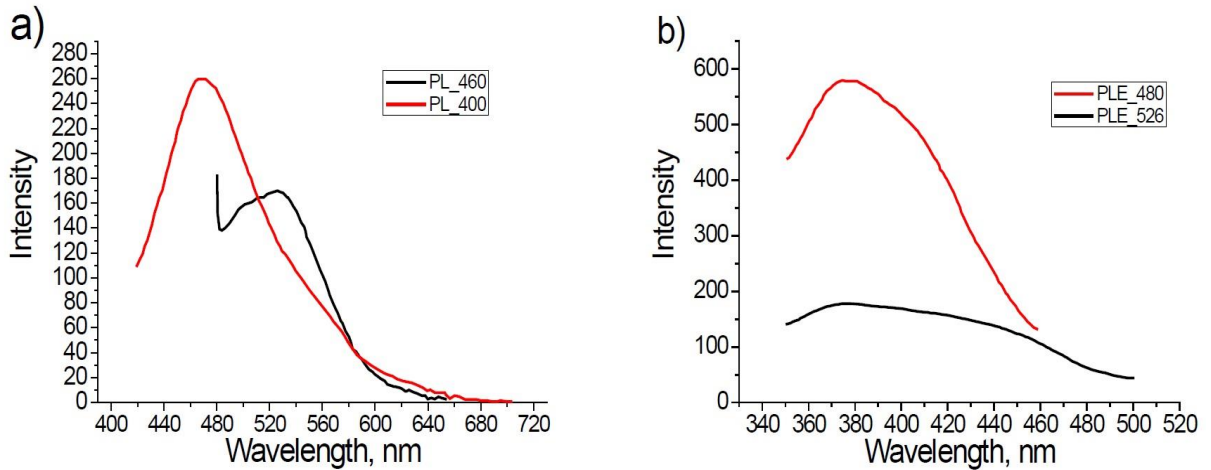


Рис. 9. а) спектри ФЛ розчинів наночастинок CdSe+Zn²⁺ збуджені хвилями з довжиною 460 і 400 нм відповідно. б). спектри збудження ФЛ на довжині хвилі випромінювання 480 і 526 нм.

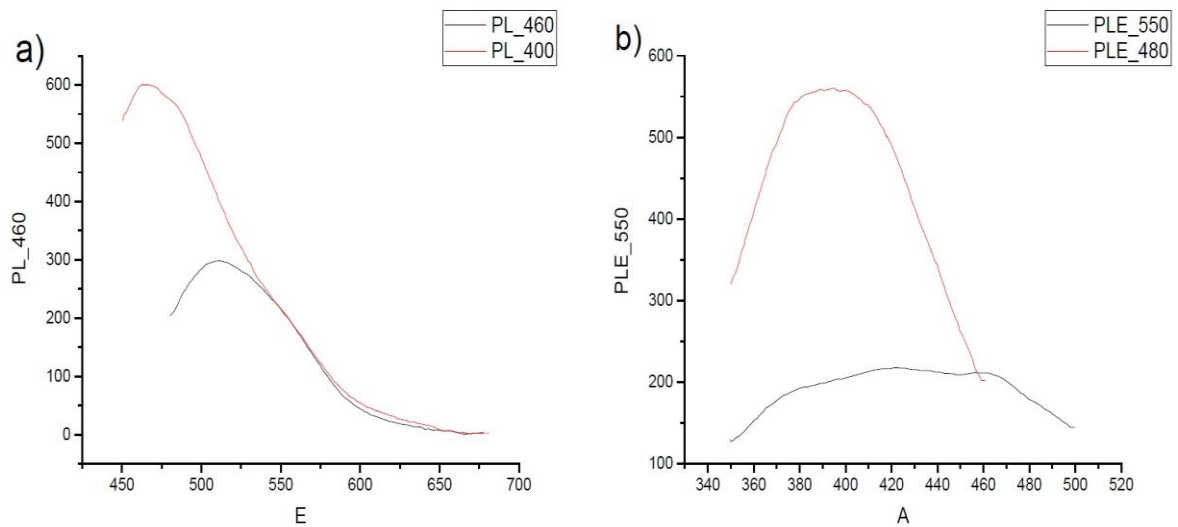


Рис. 10. а) спектри ФЛ розчинів наночастинок CdSe/ZnS збуджені хвилями з довжиною 460 і 400 нм відповідно. б) спектри збудження ФЛ на довжині хвилі випромінювання 480 і 550 нм.

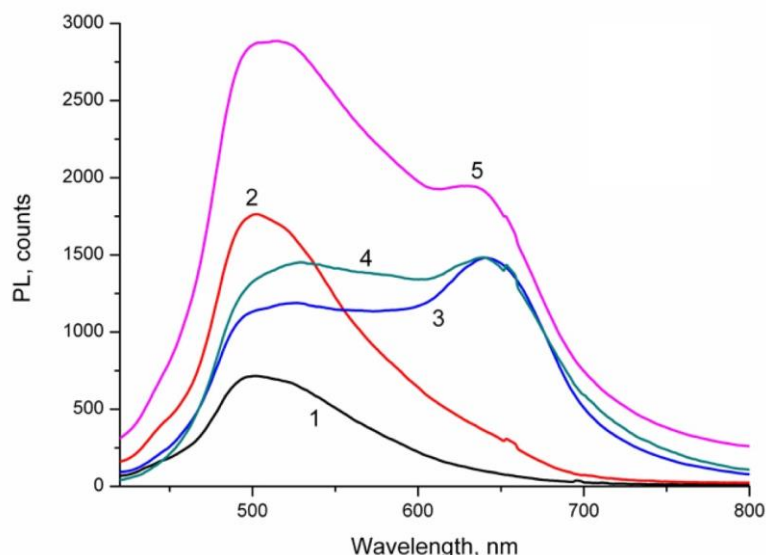


Рис. 11. Спектри фотолюмінесценції наночастинок кадмій селеніду: 1 – до початку реакції, 2 – після додавання цинк стеарату (60 хв після початку реакції), 3,4,5 – після додавання тіосечовини (90, 120 та 150 хв після початку реакції).

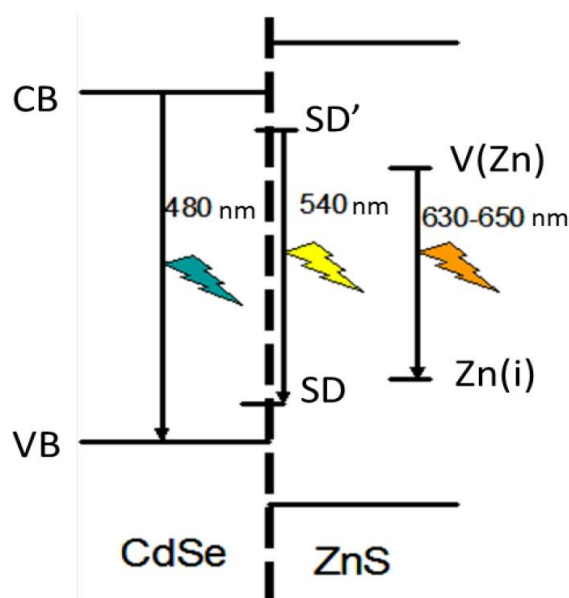


Рис. 12. Енергетична діаграма наночастинок CdSe/ZnS. Прямими суцільними стрілками позначені можливі випромінювальні рекомбінації носіїв заряду. CB, VB – зона провідності і заборонена зона CdSe, V(Zn) – вакансії атомів цинку, Zn(i) – міжвузлові атоми цинку, SD' і SD – дефектні рівні на межі ядро-оболонка.

Як видно з рис. 7б, цей процес також супроводжується розширенням правого краю спектру люмінесценції.

Асиметрія піку фотолюмінесценції розчинів наночастинок CdSe свідчить про наявність кількох механізмів випромінювальної рекомбінації. Використанням для збудження ФЛ хвилі з довжиною 460 нм вдалося окремо виділити низькоенергетичний максимум ФЛ на довжині хвилі 520 - 560 нм (рис. 8,а).

Дослідження спектрів збудження фотолюмінесценції наночастинок CdSe при двох довжинах хвиль 480 та 550 нм показало, що короткохвильова ФЛ найефективніше збуджується хвилями з довжиною 360 - 420 нм, в той час, як

збудження довгохвильової складової є досить ефективним навіть із використанням довгих хвиль і сягає максимуму при 480 нм (рис. 8,б).

Додавання іонів Цинку і короточасне нагрівання суміші призводить до часткової пасивації поверхневих дефектів, що проявляється у суттєвому зменшенні відносної інтенсивності довгохвильової смуги ФЛ (рис. 9а) відносно короткохвильової смуги екситонної ФЛ. Для спектрів збудження ФЛ характерна така ж тенденція, як і для ядер CdSe, проте інтенсивність екситонної складової є вищою незалежно від хвилі збудження.(рис. 9,б).

Аналогічний тип спектрів випромінювання спостерігався і для розчинів одержаних після додавання тіосечовини (150 хв після початку реакції)

(рис. 10а, б). Це свідчить про те, що дефектна структура ядер CdSe значно не змінюється після нанесення оболонки ZnS, а отже взаємне розташування енергетичних рівнів залишається сталим. Енергетичний рівень, який знаходиться дещо нижче за рівень зони провідності ядер кадмій селеніду, відповідає міжповерхневим дефектам на межі CdSe-ZnS. Що робить можливим частковий перехід збуджених в ядрі електронів на межу з оболонкою та їх подальшу випромінювальну рекомбінацію, яка проявляється слабовираженим піком із більшою довжиною хвиль [16].

Опромінення наночастинок лазером з високою інтенсивністю призводить до появи додаткового піку в спектрах фотолюмінесценції при довжинах хвиль 650 нм (рис. 11). Цей пік не спостерігається у спектрах ядер CdSe. Після додавання цинк стеарату та тіосечовини його інтенсивність стає співмірною з інтенсивністю основного піку випромінювання при 500 нм, а з подальшим збільшенням часу термообробки вклад цього піку в результуючу ФЛ зменшується.

Найімовірніше ця ФЛ носить дефектний характер. Вона не проявляється при малих інтенсивностях збудження, оскільки імовірність рекомбінації між ядром і основними рівнями оболонки ZnS залишається високою. В роботі [17] описана поява помаранчевої смуги випромінювання в спектрах наночастинок ZnS, яку автори пов'язують з переходами між рівнями що відповідають міжвузловим атомам цинку та вакансіям цинку. Зростання оболонки ZnS внаслідок тривалішої термообробки спричиняє зменшення її відносної інтенсивності, що пов'язано зі зменшенням кількості дефектів та посиленням електрон-фононої взаємодії.

Узагальнено розташування енергетичних рівнів та випромінювальні переходи зображено на рис.12.

Отже, нами отримано наноструктури CdSe/ZnS типу Core-Shell, у випромінюванні яких можна чітко виділити три піки ФЛ у видимому діапазоні. Вони пов'язані з екситонними переходами в ядрі, рекомбінацією на дефектах межі між ядром та оболонкою та рекомбінацією на дефектах оболонки. Таке випромінювання забезпечує ці нанокристали широким спектром функціональних можливостей. Ця властивість може бути вигідно використана для різних типів кольорових світлодіодів та дисплеїв.

Висновки

Розроблено низькотемпературну технологію синтезу наноструктур CdSe/ZnS типу Core-Shell, які володіють мультиколірним випромінюванням та запропоновано схему можливих переходів в досліджуваній системі.

Розроблений метод синтезу передбачає використання менш токсичних реагентів, та дозволяє керувати як розміром ядра так і розміром оболонки, що як показав, спектральний аналіз суттєво впливає на кінцеві параметри отриманих наноматеріалів.

Слюсаряк Т.К. – бакалавр хімії, кафедра загальної хімії та хімічного матеріалознавства;

Андрійчук Ю.М. – асистент кафедри загальної хімії та хімічного матеріалознавства;

Войтович С.А. – к.т.н. доцент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики;

Жуковський М.А. – к.х.н., директор програми просвічуючої електронної мікроскопії Університету Нотр Дам, США;

Халавка Ю.Б. – доцент, к.х.н., завідувач кафедри загальної хімії та хімічного матеріалознавства.

- [1] W. W. Yu, X. Peng, *Angewandte Chemie International Edition*. 41, 2368 (2002) ([https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020703\)41:13<2368::AID-ANIE2368>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020703)41:13<2368::AID-ANIE2368>3.0.CO;2-G)).
- [2] E. S. Speranskaya. Quantum dots based on cadmium selenide: production, modification and application in immunochemical analysis, Saratov - 2013. Abstract of the dissertation for the PhD of chemical sciences.
- [3] A. Teitelboim, N. Meir, M. Kazes, D. Oron, *Accounts of Chemical Research* 49 (5), 902 (2016) (<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00554>).
- [4] R. Taylor, T. Otanicar, G. Rosengarten, *Light Sci Appl* 1, e34 (2012) (<https://doi.org/10.1038/lsa.2012.34>).
- [5] Christophe Galland, Sergio Brovelli, Wan Ki Bae, Lazaro A. Padilha, Francesco Meinardi, Victor I. Klimov, *Nano Lett.*, 13(1), 321 (2013) (<https://doi.org/10.1021/nl3045316>).
- [6] Krishna P. Acharya, Hue M. Nguyen, Melissa Paulite, Andrei Piryatinski, Jun Zhang, Joanna L. Casson, Hongwu Xu, Han Htoon, and Jennifer A., *Hollingsworth Journal of the American Chemical Society* 137 (11), 3755 (2015) (<https://doi.org/10.1021/jacs.5b00313>).
- [7] Peter Reiss, Joël Bleuse, Adam Pron *Nano Letters* 2 (7), 781 (2002) (<https://doi.org/10.1021/nl025596y>).
- [8] W. W. Yu, X. Peng, *Angewandte Chemie International Edition* 41, 2368 (2002).
- [9] Y.M. Andriychuk, A.S. Levinets, Y.B. Khalavka, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies* 16 (4), 693 (2018).
- [10] L. B. Matyushkin, O. A. Alexandrova, A. I. Maksimov, V. A. Moshnikov, S. F. Musikhin, *Bionanotechnology and Biomaterial Science* 26 (2) 27 (2013).
- [11] Ammar S. Alkhawaldeh, Matteo Pasquali, Michael S. United States Patent US7998271B2 – 2008.
- [12] Selenophene. Info card of compound. European Chemical Agency. Access: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.157.009>.

- [13] Xia, Xing & Liu, Zuli & Du, Guihuan & Li, Yuebin & Ma, Ming, J. Phys. Chem. C 114(32), 13414 (2010) (<https://doi.org/10.1021/jp100442v>).
- [14] Hao Wei, Yanjie Su, Shangzhi Chen, Ying Liu, Yang Lin, Yafei Zhang, Materials Letters 67, 269 (2012) (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.082>).
- [15] Dmitri V. Talapin, Ivo Mekis, Stephan Götzinger, Andreas Kornowski, Oliver Benson, Horst Weller, The Journal of Physical Chemistry B 108(49), 18826 (2004) (<https://doi.org/10.1021/jp046481g>).
- [16] T. V. Torchynska, J. Douda, R. P. Sierra, Phys. Status Solidi (c) 6, 143 (2009) (<https://doi.org/10.1002/pssc.200881286>).
- [17] Xiuli Wang, Jianying Shi, Zhaochi Feng, Mingrun Lia, Can Li, Physical chemistry chemical physics 13, 4715 (2011) (<https://doi.org/10.1039/c0cp01620a>).

T.K. Sliusariak¹, Y.M. Andriichuk¹, S.A. Vojtovych², M.A. Zhukovskyi³, Y.B. Khalavka¹

Synthesis of CdSe/ZnS Nanoparticles with Multiple Photoluminescence

¹*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, y.khalavka@chnu.edu.ua*

²*Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, svojtovych@ifnmu.edu.ua*

³*University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556 USA, Maksym.Zhukovskyi.1@nd.edu*

In this work, CdSe/ZnS nanostructures of Core-Shell type, that have multi-wave emission, are described and a scheme of possible electron transitions in the studied system is presented. CdSe nuclei were synthesized by mixing cadmium and selenium precursors without creating an inert atmosphere. The cadmium complex with sulphanilamide was used as a cadmium precursor and simultaneously as a stabilizing ligand. To grow the shell, zinc stearate and thiourea were gradually added to the solution of cadmium selenide nuclei in octadecene at 200°C. The obtained CdSe/ZnS nanoparticles were studied by UV-visible spectroscopy, photoluminescence, TEM, X-ray fluorescence spectroscopy (EDX), and Atomic force microscopy (AFM). The dependence of emission spectra on the excitation wavelength and the time of quantum dot synthesis are analysed for the studied systems. TEM studies show that the obtained CdSe/ZnS nanoparticles have the shape close to tetrahedral with an effective diameter up to 10 nm. The thickness of the ZnS shell is about 3-4 nm. From the absorption spectra of the CdSe/ZnS nanoparticles, it is clear that the shell growth leads to a sharp increase in the absorption in the short wavelength area, which means the formation of a wide gap ZnS material. The size of nanocrystals determined by AFM is 10-14 nm. EDX confirms the presence of zinc, cadmium, sulfur and selenium in the samples.

The obtained CdSe/ZnS nanostructures emit three fluorescence peaks in the visible range. They are attributed to exciton transitions in the nucleus, recombination at defects of the boundary between the core and the shell, and recombination at defects of the shell. Such property provides CdSe/ZnS nanocrystals with a wide range of functionalities.

Keywords: nanostructures, Core-Shell, CdSe, ZnS, quantum dots, photoluminescence.