

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ГОРЯЧЕЙ ИНЪЕКЦИИ ПУТЕМ ВЫРАЩИВАНИЯ ВОКРУГ НАНОКРИСТАЛЛОВ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ

Е.С. Панфиленок, И.С. Манак, Д.И. Чижик

Белорусский государственный университет, Минск

Метод «горячей инъекции» является универсальным для подготовки коллоидных нанокристаллов с контролируемым размером, формой, поверхностным пассивированием и высокой степенью монодисперсии. Его различные модификации позволяют во многом изменить характеристики получаемых наночастиц. В частности, рассмотрен пример выращивания вокруг нанокристаллов неорганической оболочки из полупроводника с большей шириной запрещенной зоны.

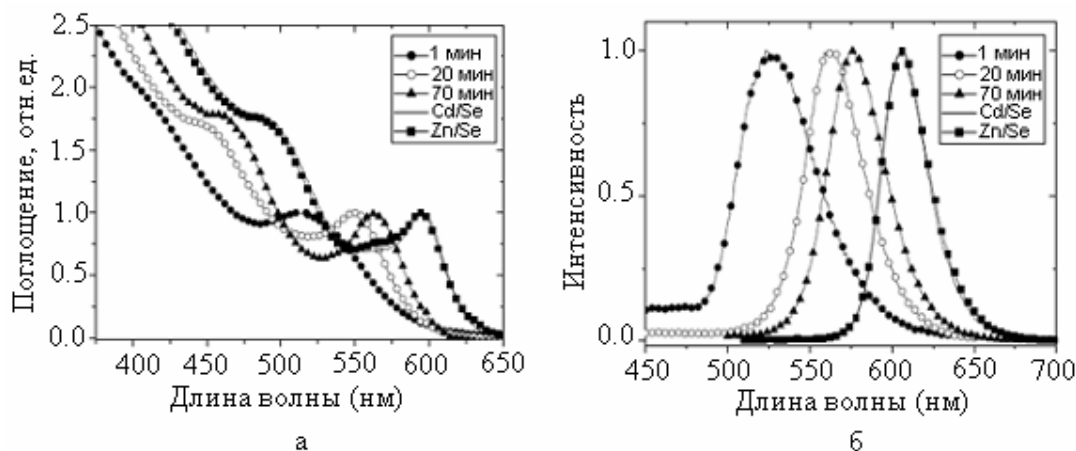
Экспериментально синтезированы нанокристаллы CdSe, покрытые оболочкой из ZnSe. Синтез был выполнен в очищенной от аргона камере. Координирующий растворитель состоял из гексадециламина и оксида три-н-октилфосфина. К растворителю добавлялся безводный триэтиловый ортоформиат, раствор нагревался и перемешивался. После нагревания в течение 30 мин до 220°C температура раствора увеличивалась еще до 330°C. Затем раствор, содержащий Cd(Me)₂, Se и три-н-октилфосфин (trioctyl phosphine - TOP), быстро вводился в растворитель при 300°C. Температура смеси сначала понижалась до 170°C, затем снова увеличивалась и оставлялась в течение двух часов равной 240°C. После отжига при температуре 240°C, опять добавлялся раствор Se, Cd(Me)₂ в TOP. Чтобы вырастить оболочку ZnSe вокруг CdSe нанокристаллов, добавлялся раствор стеарата цинка (Zn(C₁₈H₃₅O₂)₂) и толуола при 190°C [1].

После образования нанокристаллов были исследованы их оптические свойства. На рисунке показаны спектры поглощения и излучения образцов CdSe и CdSe, покрытого ZnSe, взятых в различные промежутки времени. За начальные 20 минут синтеза максимум излучения сдвигается от 530 нм до 560 нм [2].

В процессе реакции синтез и рост нанокристаллов CdSe разделены во времени. Первичное добавление в реакцию Cd и Se определяет концентрацию нанокристаллов в растворе [3]. Последующий отжиг и повторное добавление этих молекул приводит не к формированию новых нанокристаллов, а к росту уже существующих.

Наиболее оптимальный рост нанокристаллов происходит при добавлении в раствор Cd и Se при температуре 240°C [2]. Из рисунка видно, что добавление Cd и Se в раствор приводит к сдвигу спектров

поглощения и излучения в длинноволновую область, что говорит об увеличении размера частиц. К тому же видно, что кривые, соответствующие спектрам поглощения и излучения при добавлении в раствор Cd и Se совпадают с кривыми, соответствующими спектрам поглощения и излучения при добавлении в раствор Zn и Se, что говорит о том, что наращивание оболочки ZnSe вокруг CdSe не приводит к изменению спектров.



Спектры поглощения (а) и излучения (б) образцов, полученных во время синтеза нанокристаллов CdSe, покрытых оболочкой из ZnSe методом горячей инъекции. Образцы взяты через 1 мин (черные точки), 20 мин (белые точки), 70 мин (черные треугольники) после инъекции, а так же после добавления в раствор Cd и Se (сплошная кривая) и после добавления в раствор Zn и Se (черные квадраты)[1]

Кроме того, было показано, что данная модификация позволяет увеличить квантовый выход фотолюминесценции до 10-25 % [1].

Также известно, что в случае металлоорганического синтеза оболочка ZnS является самой устойчивой оболочкой нанокристаллов. Однако большое несоответствие между параметрами решетки CdSe и ZnS (около 12 %) плохо влияет на результаты процесса. Формирование слоев ZnS толще двух монослоев приводит к появлению дефектов.

1. Cumberland S. L., Hanif K. M., Javier A. et. al Inorganic clusters as single-source precursors for preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS nanomaterials // Chemistry of Materials. 2002. Vol. 14. P.1576.
2. Talapin D.V., Haubold S., Rogach A.L, et. al.. A novel organometallic synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals // Journal of Physical Chemistry B. 2001. Vol. 105. P. 2260.
3. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Self-Organization of Close-Packed Quantum Dot Solids for CdSe Nanocrystallites // Science. 1995. Vol. 270. P.1335–1338.