

Наукова робота з неорганічної хімії на тему:
«Впровадження квантових точок у кристали неорганічних солей»

Шифр «Фотолюмінесцентні композити»

Зміст

Вступ.....	3
Розділ I. Літературна частина	4
1.1. Впровадження квантових точок в макрокристали галогенідів лужних металів.....	4
1.2. Впровадження квантових точок в матрицю KH_2PO_4	5
1.3. Впровадження квантових точок в інші матриці	6
Розділ II. Експериментальна частина.....	8
Розділ III. Результати і обговорення	11
3.1 Механізм впровадження наночастинок в матриці KBr та KH_2PO_4	11
3.2 Фотолюмінесцентні властивості квантових точок капсульованих йонною матрицею композитів	14
3.3 Структурні дослідження композитів	18
3.4. Дослідження хімічної та термічної стабільності композитів.....	21
3.5 Електричні властивості композитів $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{:CdTe/CdS}$	22
3.6 Дослідження фотостабільності квантових точок в різних матрицях	23
Висновки	29
Список використаної літератури	30

Вступ

Останнім часом, із розвитком нанохімії, нанотехнологічні пристрої вимагають твердотільних композитів із наночастинками, а не розчинів, де їх зазвичай синтезують. Адже знаходячись у розчині наночастинки піддаються впливу світла, кисню повітря, температури. Тому актуальним є питання пошуку герметичної та міцної матриці, яка б захищала наночастинки від умов навколишнього середовища та не впливала або впливала несуттєво на їхні властивості. Таким вимогам відповідають деякі неорганічні матриці. Як неорганічні матриці для інкапсуляції наночастинок використовують скло[1], середні[2-11] та кислі[12, 13] солі.

Метою роботи був синтез твердотільних оптично активних композитів шляхом трансферу нанокристалів напівпровідника CdTe/CdS у неорганічні матриці. Наночастинки CdTe/CdS, які були обрані як інкапсуляти, володіють унікальним набором оптичних та електронних властивостей, є перспективними у використанні для створення діодів, сонячних батарей, оптоелектронних та фотовольтаїчних пристроїв. Як матриці було обрано KBr, CaCO₃, BaSO₄ та KH₂PO₄. KBr є міцною та досить тугоплавкою матрицею, з неї легко отримати великі монокристали. KH₂PO₄, також відомий як KDP, є сегнетоелектриком, володіє нелінійно-оптичними властивостями та широко застосовується в електрооптиці [14]. Окрім згаданих вище були використані матриці CaCO₃ та BaSO₄, з яких легко отримувати композитні порошки.

Результати роботи були представлені на студентській науковій конференції 2017, що проводилась в Інституті біології, хімії та біоресурсів ЧНУ, Лашкарьовських читаннях-2017, Львівських хімічних читаннях-2017, 5-й міжнародній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» NANO-2017. Результати опубліковані у статтях «Charge directed assembly of CdTe/CdS nanoparticles inside monocrystalline KH₂PO₄» в журналі CrystEngComm (DOI: 10.1039/C7CE01688C) та «Впровадження наночастинок у кристали неорганічних солей (огляд)» у журналі Фізика і хімія твердого тіла (DOI: 10.15330/pcss.17.3.386-395)

Розділ I. Літературна частина

1.1. Впровадження квантових точок в макрокристали галогенідів лужних металів

Фотолюмінесцентні наночастинки напівпровідників можуть бути використані для поглинання високоенергетичного ультрафіолетового світла і перевипромінювання його у видимій області спектру, а також як перспективні матеріали для модифікації спектрів світлодіодів. Проте, таке застосування потребує твердотільних композитів.

Групою вчених [2-4,6-9] було досліджено впровадження квантових точок в кристали галогенідів лужних металів. Впровадження було здійснено шляхом повільного випаровування води з суміші насиченого розчину солі з колоїдом наночастинок в пропорції 5:1 з подальшою витримкою за кімнатних умов або у сушильній шафі. В результаті було отримано кристали NaCl:квантові точки, які проявляють люмінесценцію в спектральному діапазоні від зеленого до червоного. Також композити демонструють блакитний зсув люмінесценції і збільшення її квантового виходу. Вчені пов'язують це збільшення із зміною співвідношення констант швидкостей випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації, а також із утворенням плівки CdCl_x , яка пасивує ненасичені зв'язки на поверхні квантової точки. Як результат, кількість шляхів безвипромінювальної рекомбінації зменшується, і вихід фотолюмінесценції зростає. Також при впровадженні в макрокристали наночастинки набували фото- та хеMOSTабільності. Подібні дослідження проводилися і з матрицею KCl, при чому пік люмінесценції композитів KCl:квантові точки майже не відрізнявся від піку люмінесценції колоїду. Вчені пояснюють цю відмінність різницею у радіусі йонів калію та натрію, а також різною йонною силою розчинів.

Впровадження наночастинок в кристал є досить тривалим (від одного до декількох тижнів). Через це важливим фактором є стійкість наночастинок у розчині. Тому актуальним є питання пришвидшення процесу росту

композитного кристалу. В роботі [3] описано процес впровадження наночастинок CdSe/CdS та CdSe/ZnS у матрицю KCl шляхом спресовування солі із наночастинками. Отримані композити демонстрували високу оптичну якість та прозорість. В роботі [4] описано вирощування макрокристалу NaCl:CdTe в суміші розчинників вода-метанол. Цей метод базується на різній розчинності солі в розчинниках із різною полярністю. Розчинність NaCl у воді зменшується внаслідок змішуванні розчинників, що дозволяє значно (до 1 дня) скоротити процес кристалізації, проте недоліком цього методу є утворення багатьох центрів кристалізації, і, як наслідок, кристалів меншого розміру. Подібне дослідження [5] проводилося для суспензії NaCl:CdTe і етанолу. Отримані композити демонстрували високу оптичну якість та фотостабільність. Композити такого типу автори пропонують для створення білих [6,7], створених шляхом додавання кольорів, та кольорових [8] діодів, які демонструють високу фотостабільність.

1.2. Впровадження квантових точок в матрицю KH_2PO_4

Як було зазначено вище, кристали KDP володіють низкою унікальних оптичних та електрооптичних властивостей, що робить їх привабливими для досліджень. В свою чергу, поєднання властивостей квантових точок та матриці може призвести до утворення композитних матеріалів з новими властивостями.

Групою індійських вчених було досліджено впровадження наночастинок CdS в матрицю KH_2PO_4 [12]. З даних, отриманих методом порошкової дифракції, було показано, що розміри елементарної комірки кристалу збільшуються із зростанням концентрації наночастинок у маточному розчині. ІЧ-спектри композитного кристалу не відрізняються від ІЧ-спектрів чистого KDP, що вчені пов'язують із малою кількістю наночастинок. З характеру залежності електропровідності кристалів KDP:CdS від температури випливає, що електропровідність визначається L-дефектами (вакантними водневими зв'язками) та сторонніми домішками, які впроваджені в ґратку та генерують у

ній L-дефекти. Тому можна стверджувати, що перенос протону залежить від генерації L-дефектів. Через це підвищення провідності композитів KDP:CdS пов'язують із залежністю переносу протона від температури. З розрахованих енергій активацій отримано, що для KDP:CdS вони є меншими, ніж для чистого матеріалу, що може бути пов'язано із провідністю, викликану вакансіями Оксигену.

Автори припускають, що у міжвузлях кристалічної ґратки можуть бути йони Cd^{2+} та S^{2-} , які викликають випадкові збурення протонної системи кристалу, і, оскільки провідність кристалу є протонною, викликати нелінійні зміни електричних параметрів. В роботі [13] описано впровадження наночастинок ZnS в матрицю KDP. Властивості отриманих композитів KDP:ZnS є подібними до властивостей KDP:CdS.

1.3. Впровадження квантових точок в інші матриці

Не завжди ключовою необхідністю є отримання саме макрокристалу, що містить включення наночастинок, тому важливим також є пошук інших композитів, які можна швидко отримати, але при цьому зберігають властивості квантових точок і надають їм стабільності.

Колективом [10] було досліджено властивості наночастинок CdTe, впроваджених у матрицю BaSO_4 . Композити отримувались шляхом ко-преципітації: осад відповідної солі утворювався в колоїді наночастинок і захоплював їх. Отримані композити демонструють батохромний зсув фотолумінесценції, а також високі фото-, термо- та хеMOSTабільності. Автори припускають, що при додаванні хлориду барію в колоїд, йони Ba^{2+} оточують негативно заряджену наночастинку CdTe (негативний заряд виникає внаслідок дисоціації стабілізатора: меркаптопропіонової кислоти), і при додаванні розчину Na_2SO_4 виникають кристали осаду BaSO_4 , всередині яких містять наночастинок. Подібний механізм також пропонують автори роботи [11],

присвяченій впровадженню CdZnTe в матрицю CaCO₃. Згідно [11], при додаванні до колоїду наночастинок Na₂CO₃, йони Na⁺ притягуються до дисоційованих молекул стабілізатора на поверхні наночастинок, тоді як CO₃²⁻ притягується до Cd²⁺ і Zn²⁺ на її поверхні. При додаванні розчину CaCl₂, утворюються кристали CaCO₃ із впровадженими наночастинами. Подібно до BaSO₄:CdTe/CdS, композити демонструють високу фотостабільність. Автори пропонують свої композити для створення кольороперетворюючих шарів для світлодіодів.

Розділ II. Експериментальна частина

Синтез наночастинок CdTe/CdS. Наночастинки CdTe/CdS, стабілізовані тіогліколевою кислотою (ТГК), були синтезовані у водному розчині. Для цього 0,795 г $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) розчиняли у 100 мл дистильованої води, з наступним додаванням 0,87 мл ТГК (ч.д.а.) та 20 мл 1М розчину NaOH (ч.д.а.). Отриманий прекурсор кадмію барботували аргоном 10-15 хвилин, після чого з потоком аргону пропускали електрохімічно отриманий H_2Te . Після завершення синтезу отриманий колоїд кип'ятили з оберненим холодильником та відбирали аліквоти (100-200 мл) через фіксований час з метою отримання наночастинок різних розмірів.

Синтез композитів KDP:CdTe/CdS. Композити було вирощено шляхом повільного випаровування розчинника з суміші 10 мл насиченого розчину KH_2PO_4 (ч.д.а.), 5 мл колоїду наночастинок та 2,5 мл 2М розчину NaOH (ч.д.а.). Луг додавався з метою доведення рН розчину до нейтрального (6.9-7.1), оскільки при рН менше 7 наночастинки CdTe/CdS коагулюють. Випаровування проводилося за кімнатних умов в захищеному від пилу місці. Отримані композити виймалися з маточних розчинів та промивалися холодною водою або гексаном.

Синтез композитів KBr:CdTe/CdS. Композити було вирощено методом повільного випаровування розчинника із суміші 25 мл насиченого водного розчину KBr (ч.) та 5 мл колоїду CdTe/CdS. Випаровування проходило за кімнатних умов в захищеному від пилу місці. Отримані композити виймалися з маточних розчинів та промивалися холодною водою або гексаном.

Синтез композитів BaSO_4 :CdTe/CdS. Композити було отримано шляхом розчинення 1,42 грамів Na_2SO_4 у суміші 15 мл дистильованої води та 5 мл колоїду CdTe/CdS, і подальшого додавання розчину 2,08 г BaCl_2 в 5 мл води при інтенсивному перемішуванні. Отриманий композит було відфільтровано,

тричі промито та висушено за кімнатних умов над CaCl_2 . Для досліджень порошок був спресований у таблетки.

Синтез композитів $\text{CaCO}_3\text{:CdTe/CdS}$. Композити було отримано шляхом розчинення 1,06 грамів Na_2CO_3 у суміші 15 мл дистильованої води та 5 мл колоїду CdTe/CdS , і подальшого додавання розчину 1,11 г CaCl_2 в 5 мл води при інтенсивному перемішуванні. Отриманий композит було відфільтровано, тричі промито та висушено за кімнатних умов над CaCl_2 . Для досліджень порошок був спресований у таблетки.

Порошкова дифракція. Порошкову дифракцію виконували на автоматичному рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 Advance, використовуючи CuK_α випромінювання з довжиною хвилі 1.54056 Å в 2θ діапазоні 10-90°. Перед вимірами зразки були розтерті в порошок в агарі.

ІЧ-спектроскопія з Фур'є перетворенням. ІЧ-спектроскопія провели на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum One FTIR, із використанням пелет з калій броміду. Діапазон хвильових чисел складає 400-4000 cm^{-1} .

Фотолюмінесцентна спектроскопія та опромінення зразків. Фотолюмінесценція була досліджена на спектрофотометрі Ocean Optics USB2000 за кімнатних умов. Для опромінення зразків ультрафіолетом використовувалася ртутна лампа низького тиску загальної потужності 8 Вт. Зйомки спектрів проводилися з використанням програмного забезпечення SpectraSuite. Спектри зміни інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції в залежності від часу опромінення зберігалися кожні 10 секунд. Для цього оптоволокну було притиснуто до грані композитів. Виміри проводилися по 3 рази для кожного композиту.

Електричні виміри. Виміри електричних параметрів чистих матеріалів та композитів були зроблені на електрометрі Keithley 6517B, з використанням притисних мідних електродів.

Диференційно-термічний аналіз. Диференційно-термічний аналіз був проведений на автоматизованій установці для ДТА з програмованим термоконтролером Maxthermo MC2738 з точністю вимірів $\pm 0,5\text{K}$. Швидкість

нагріву складала $3^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ в діапазоні температур $25\text{-}900^{\circ}\text{C}$. Для вимірів температури було використано термопару S-типу (платина/платина+10% родію). Як зразок порівняння використовувався кварц. Виміри проводилися 3 рази для кожного композиту.

Атомно-абсорбційна спектроскопія. Виміри проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі C115M1, використовуючи спектральну лампу порожнистого катоду на кадмій. Результати обраховували за допомогою програми AAS.SPEKTR.

Розділ III. Результати і обговорення

3.1 Механізм впровадження наночастинок в матриці KBr та KH_2PO_4

На сьогоднішній день існує багато методик синтезу напівпровідникових наночастинок CdTe у різноманітних органічних та неорганічних розчинниках. Однією з найпростіших, проте досить відтворюваних та з високим виходом квантових точок структури ядро/оболонка CdTe/CdS є синтез у водному розчині з використанням тіогліколевої кислоти як стабілізатора.

За описаною методикою було отримано колоїд наночастинок CdTe/CdS різних розмірів. На рис. 1 подано спектри поглинання розчинів, тривалість постсинтезової термообробки яких складає 0,5 (green), 6 (orange) та 26 (red) годин. З отриманих спектрів та розмірної кривої, наведеної у роботі [15] було вираховано середні діаметри наночастинок: 2.4, 3.0 та 3.5 нм, відповідно.

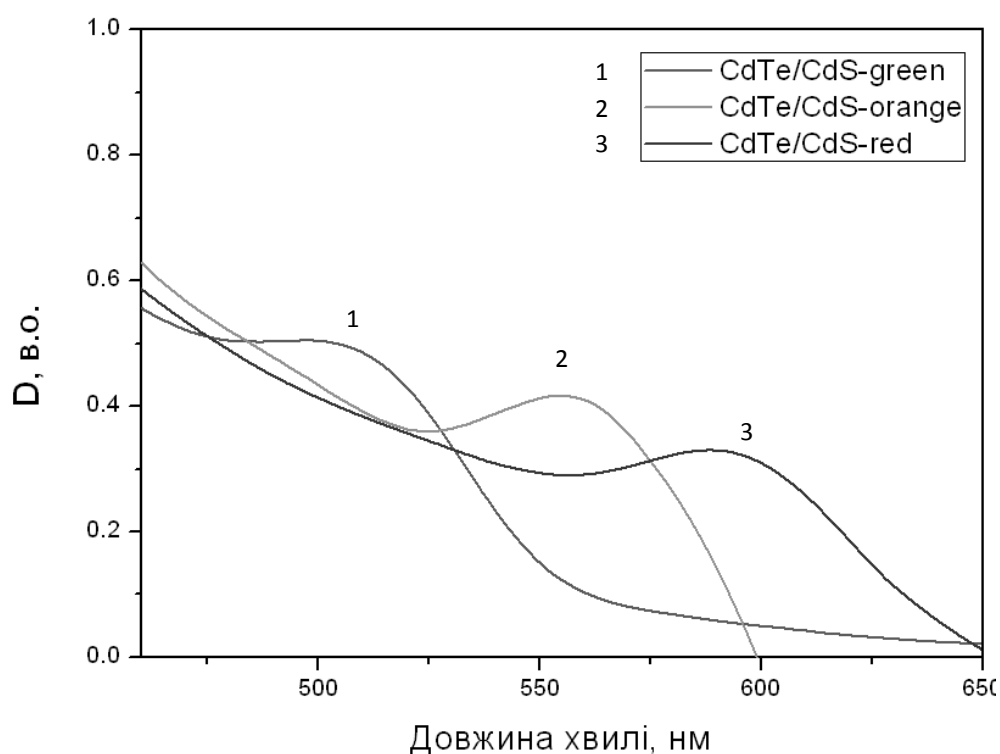


Рис. 1. Нормалізовані спектри поглинання колоїдів наночастинок різного розміру (позиції піків: 510, 560 та 590 нм, відповідно)

Із синтезованих колоїдів вирощено композитні кристали $\text{KBr}:\text{CdTe}/\text{CdS}$ та $\text{KDP}:\text{CdTe}/\text{CdS}$, представлені на рис. 2 і 3, відповідно. З зображень видно, що в матрицю KBr наночастинки впроваджуються по всьому об'єму, натомість у композитів $\text{KDP}:\text{CdTe}/\text{CdS}$ яскраво помітно селективне впровадження в пірамідальні грані кристалу, з утворенням області у формі «пісочного годинника».

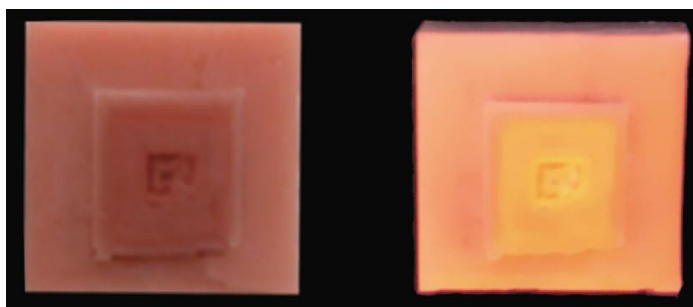


Рис. 2. Композитні кристали $\text{KBr}:\text{CdTe}/\text{CdS}$ у видимому (зліва) та в УФ (зправа) світлі

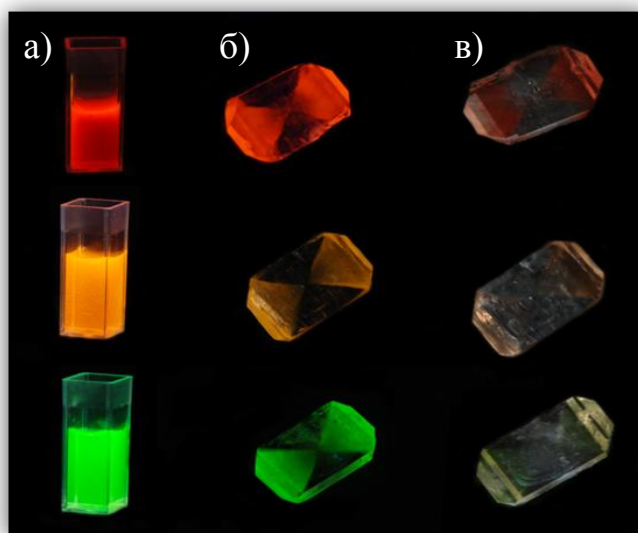


Рис. 3. Вихідні колоїди CdTe/CdS (а) та композити $\text{KDP}:\text{CdTe}/\text{CdS}$ (б) в УФ та видимому світлі (в)

Таке явище селективного впровадження квантових точок пояснюється особливістю будови монокристалу KDP (рис. 4). Призматична грань кристалу є електронейтральною. Тоді як пірамідальна грань під час росту обмежена

йонами калію, тому, відповідно, є позитивно зарядженою. Наночастинки CdTe/CdS через дисоціацію молекул стабілізатора несуть негативний поверхневий заряд, тому електростатично притягуються до пірамідальної грані.

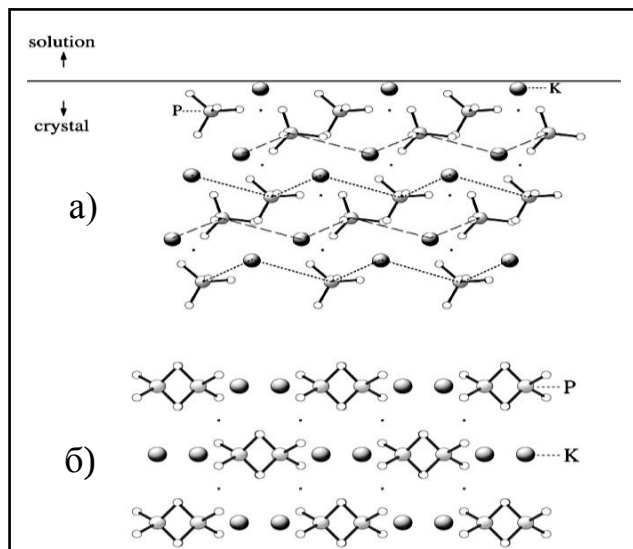


Рис. 4. Схематичне зображення пірамідальної (а) та призматичної (б) грані кристалу KH_2PO_4 (KDP) [16].

Методом атомно-абсорбційної спектроскопії було досліджено вміст Cd^{2+} в призматичній і пірамідальній гранях отриманих композитів KDP:CdTe/CdS (табл. 1). З одержаних даних видно, що в пірамідальній грані концентрація в 6,5-8 разів вища, ніж в призматичній.

Таблиця 1

Концентрація Cd^{2+} в різних гранях композитів KDP:CdTe/CdS.

Зразок	D, відн. од.	Концентрація Cd^{2+} , мг/л
Пірамідальна-1	140,438	0,43571
Призматична-1	22,558	0,05358
Пірамідальна-2	113,147	0,34724
Призматична-2	22,307	0,05374

Механізм впровадження квантових точок в матрицю KBr відрізняється від впровадження їх в матрицю KDP. Під час росту кристалу на фронті кристалізації хаотично сорбуються наночастинки, які утворюють флокuli, і в подальшому заростають йонами K^+ і Br^- , з утворенням пори (рис. 5). Для підтвердження цієї теорії було проведено визначення густини кристалів. Для цього був вирахований геометричний об'єм композиту KBr:CdTe/CdS та його масу. Отримано, що густина композиту є на 10% меншою ($2,5 \text{ г/см}^3$), ніж густина чистого калій броміду ($2,75 \text{ г/см}^3$).

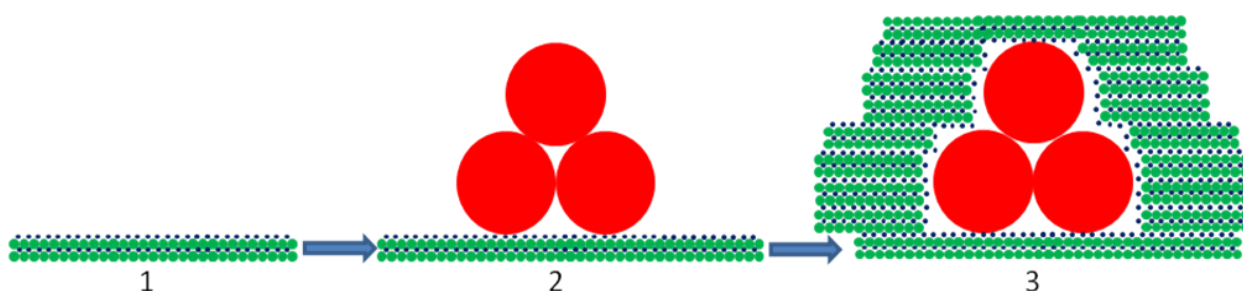


Рис. 5. Модель механізму процесу впровадження наночастинок CdTe/CdS в матрицю KBr. Зелені круги – Br^- , чорні – K^+ , червоні – наночастинок CdTe/CdS.

Встановлено, що залежно від матриці механізм впровадження квантових точок CdTe/CdS має різну природу і визначається кристалічною структурою матриці.

3.2 Фотолюмінесцентні властивості квантових точок капсульованих йонною матрицею композитів

Фотолюмінесцентні властивості є одними із найважливіших характеристик квантових точок, тому важливим є пошук матриць, які зберігають «чистоту кольору» та збільшують квантовий вихід фотолюмінесценції.

На рис. 6 представлені спектри фотолюмінесценції (ФЛ) композитів KDP:CdTe/CdS та вихідних колоїдів. Встановлено, що спектр фотолюмінесценції композитів, порівняно із спектром колоїдом, зсувається у блакитну область. Такий зсув можна пояснити впливом матриці на властивості

квантових точок, або зменшенням їх розміру (“підтравлювання”) в результаті довготривалого процесу вирощування з маточного розчину.

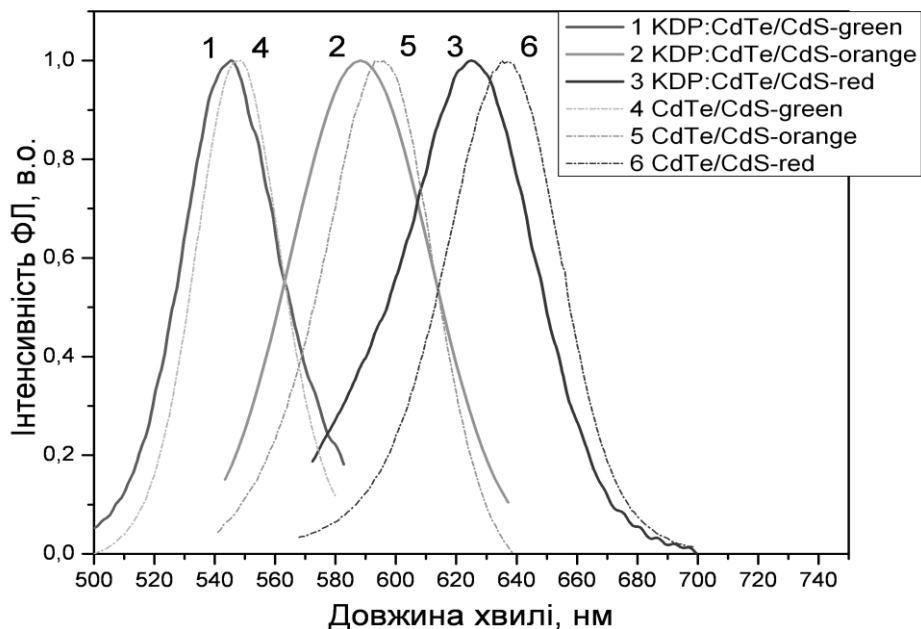


Рис. 6. Нормалізовані спектри фотолюмінесценції квантових точок CdTe/CdS впроваджених в матрицю KDP (суцільна лінія 1, 2, 3) та у вихідних колоїдах (пунктир 4, 5, 6).

Для встановлення імовірної причини гіпсохромного зсуву піку фотолюмінесценції квантових точок після їх трансферу із води у твердотільну матрицю KDP проведено дослідження моніторингу спектрів фотолюмінесценції наночастинок в маточному розчині під час росту композиту та в одержаному кристалі KDP: CdTe/CdS. Для цього маточний розчин було розведено як 50:1000, щоб позбутися резонансного енергетичного трансферу за Фьорстером, і проведені виміри фотолюмінесценції з інтервалом в декілька днів (рис. 7). Встановлено, що положення піку фотолюмінесценції кристалу і маточного розчину співпадають протягом всього часу росту композиту. Тобто наночастинок CdTe/CdS впроваджуються в KDP без агрегації, і є відносно ізольованими одна від одної.

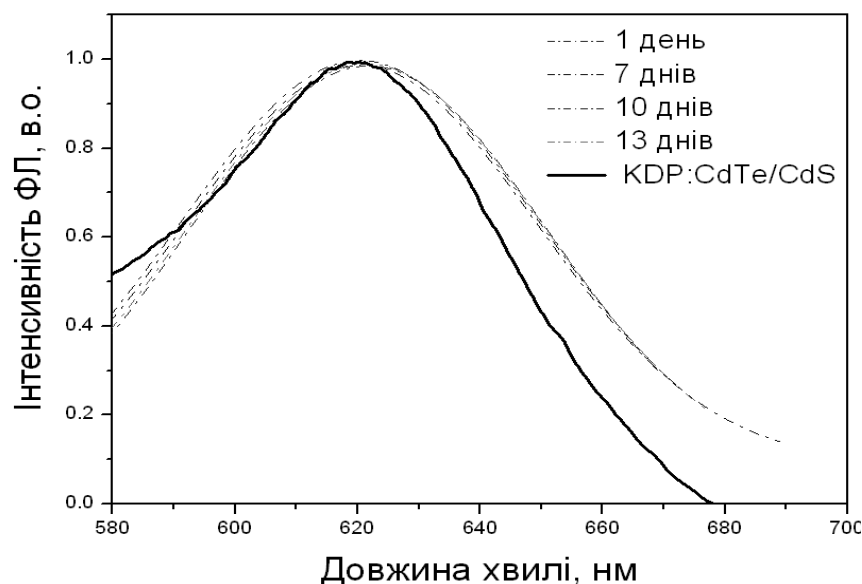


Рис. 7. Нормалізовані спектри фотолюмінесценції маточного розчину (пунктир) та вирощеного з нього композитного кристалу KDP:CdTe/CdS (суцільна лінія)

Таким чином, можна стверджувати, що у маточному розчині не відбувається “підтравлювання” наночастинок, оскільки положення піку фотолюмінесценції не змінюється протягом всього часу росту композитного кристалу, а гіпсохромний зсув пояснюється впливом матриці на випромінювальні властивості квантових точок.

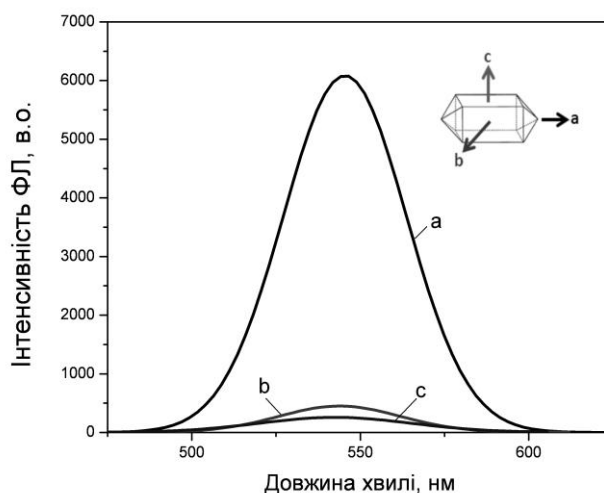


Рис. 8. Спектри фотолюмінесценції композиту KDP:CdTe/CdS в залежності від його орієнтації. Напрями вимірів подані на вставці.

Спрямоване впровадження наночастинок CdTe/CdS в KDP призводить до того, що інтенсивність фотолюмінесценції, виміряної в напрямку а, в 10 разів перевищує інтенсивності, виміряні в інших напрямках. (рис. 8). Цей ефект у поєднанні з хвильовідними властивостями самого KDP робить цей композит привабливим матеріалом для безлінзового фокусування світла, що застосовується, наприклад, в сонячних концентраторах.

На рис. 9 подані спектри фотолюмінесценції квантових точок у колоїдних розчинах і композитах KBr:CdTe/CdS. Для всіх зразків постерігається батохромний зсув фотолюмінесценції та розширення піку, що є одним із свідчень про утворення флокул.

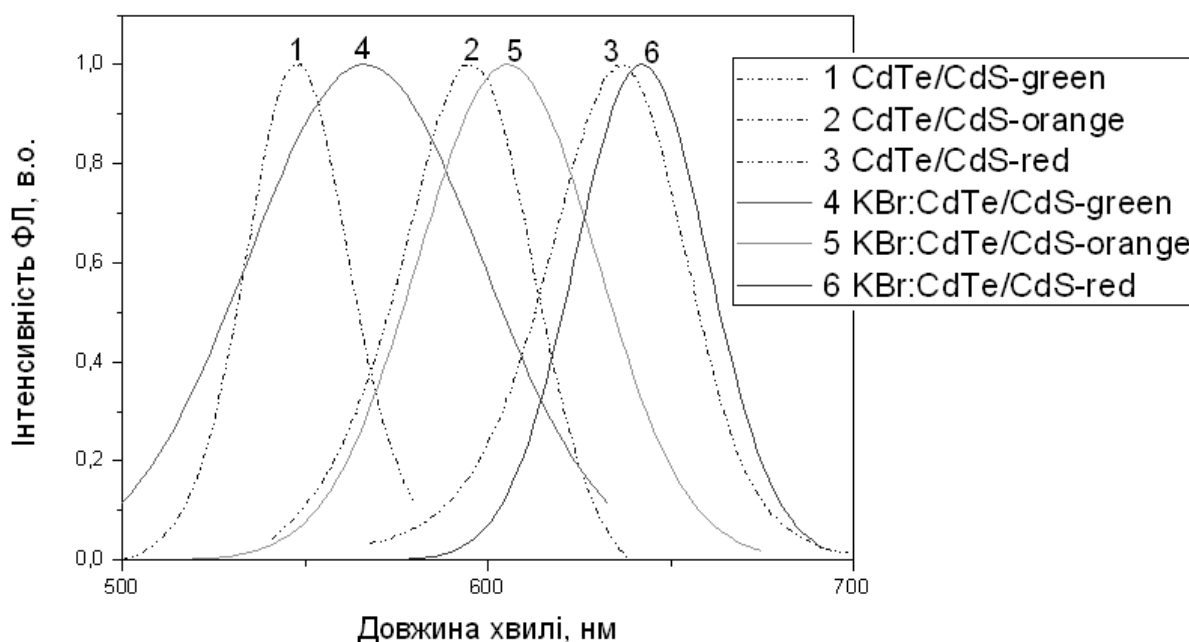


Рис. 9. Нормалізовані спектри фотолюмінесценції квантових точок CdTe/CdS у вихідних колоїдах (пунктир 1, 2, 3) та впроваджених у матрицю KBr (суцільна лінія 4, 5, 6).

Також такий червоний зсув пояснюється зміною діелектричної сталої середовища. Помітно, що найбільше зсувається та деформується спектр найменших частинок, що пояснюється дефектною структурою оболонки з CdS на поверхні ядра CdTe.

Отже, залежно від типу матриці можна спостерігати гіпсо- або батохромний зсув піку фотолюмінесценції капсульованих квантових точок CdTe/CdS.

3.3 Структурні дослідження композитів

Дослідження кристалічної структури синтезованих композитних кристалів KBr:CdTe/CdS та KDP:CdTe/CdS проведено рентгенівською дифракцією і ІЧ-спектроскопією. На рис. 10 та 11 представлені ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням композитів KDP:CdTe/CdS та KBr:CdTe/CdS, відповідно. Встановлено, що в обох композитах присутні піки, асоційовані із фрагментами стабілізатора тіогліколевої кислоти (C-H і O-H), тобто, наночастинки впроваджуються в кристал разом із стабілізуючою оболонкою.

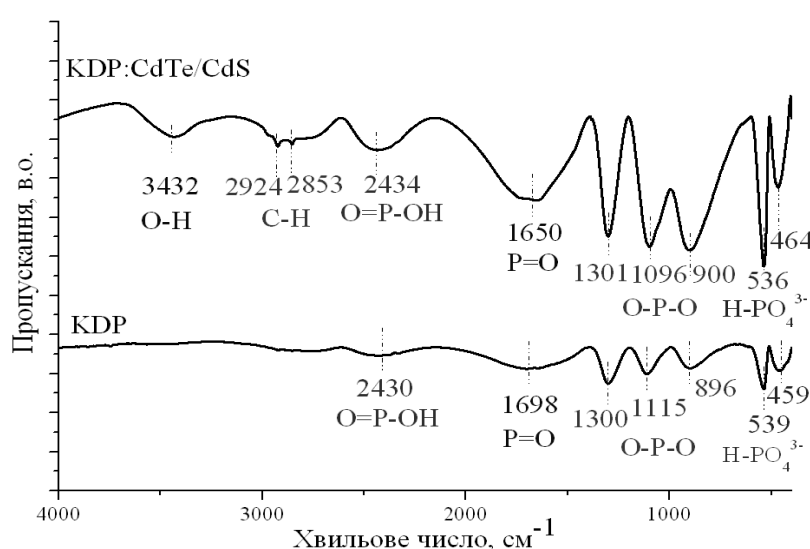


Рис. 10. ІЧ-спектри композитів чистого KDP та KDP із впровадженими наночастинками CdTe/CdS.

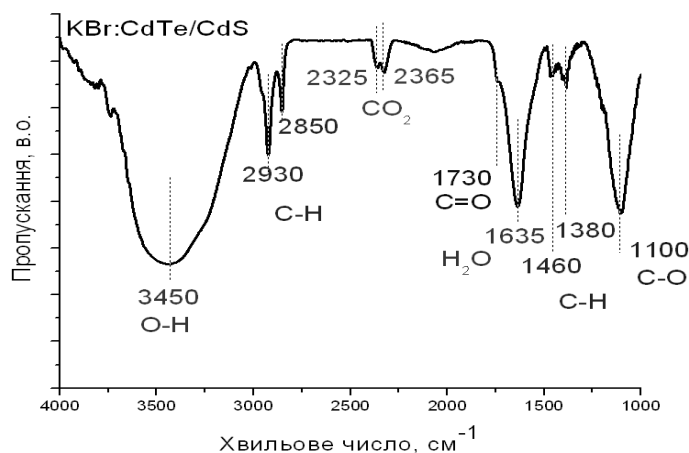


Рис. 11. ІЧ-спектр композиту KBr із капсульованими наночастинками CdTe/CdS.

На рисунках 12 та 13 представлено дифрактограми композитів KDP:CdTe/CdS та KBr:CdTe/CdS. З отриманих даних було розраховано сталі ґраток для композиту та проведено порівняння із сталими ґраток чистих матеріалів (табл. 2 та 3). Отримано, що в матриці KDP:CdTe/CdS грань $\{101\}$ незначно збільшується, натомість грань $\{100\}$ зменшується, що може бути пов'язано із присутністю наночастинок та їхньою дією на матрицю. Стала ґратки композиту KBr:CdTe/CdS незначно зменшується, що може бути пов'язано із впровадженням йонів натрію із маточного розчину, які є меншими за йони калію і, відповідно, викликають таке зменшення. Також на спектрах обох композитів знайдено піки CdTe.

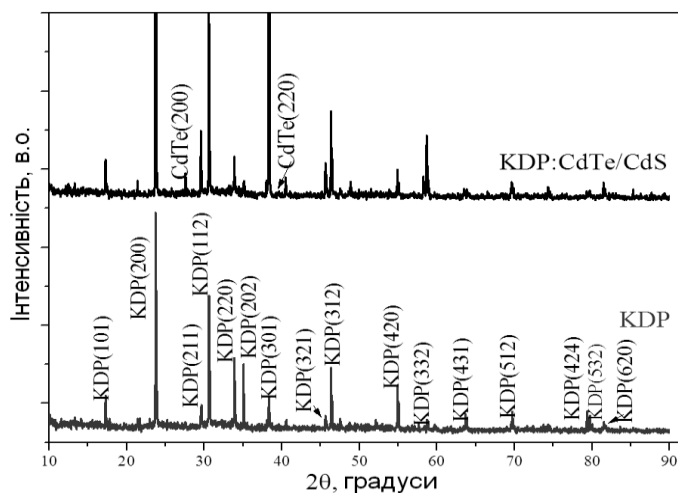


Рис. 12 Порошкограма композиту KDP:CdTe/CdS та чистого KDP.

Параметри ґратки чистого KDP та композиту KDP:CdTe/CdS.

Зразок	Параметри ґратки		
	a (Å)	c (Å)	Об'єм (Å ³)
KDP	7.437	6.987	386.4
KDP:CdTe/CdS	7.501	6.958	391.5

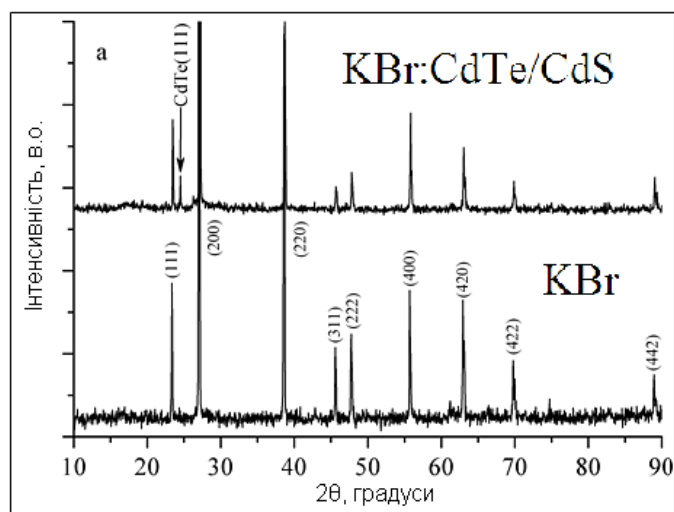


Рис. 13. Порошкограма композиту KBr:CdTe/CdS та чистого KBr.

Параметри ґратки композиту KBr:CdTe/CdS та чистого KBr.

Зразок	Параметри ґратки
	a (Å)
KBr	6.592
KBr:CdTe/CdS	6.566

Дослідження кристалічної структури показали, що впровадження наночастинок, а також йонів Натрію з маточного розчину зумовлюють зміну параметрів ґратки композитів у порівнянні із чистими матрицями.

3.4. Дослідження хімічної та термічної стабільності композитів

Твердотільні композити повинні не тільки зберігати оптичні властивості капсульованих квантових точок, але також характеризуватися хімічною і термічною стабільністю.

Дослідження хеостабільності композитів KDP:CdTe/CdS у 50% та 10% розчинах бензоїлпероксиду показали, що через квартал люмінесценція композитів не змінилася, що свідчить про герметичність матриці. Термостабільність досліджено шляхом проведення 4 годинної термообробки при 100°C і моніторингу ФЛ. Встановлено, що інтенсивність фотолюмінесценції композитів не змінилася, проте відбувся значний батохромний зсув, а також розширення піку люмінесценції, що свідчить про часткове укрупнення та деформацію наночастинок.

Також для композитів KDP:CdTe/CdS було проведено диференційно-термічний аналіз (рис.14).

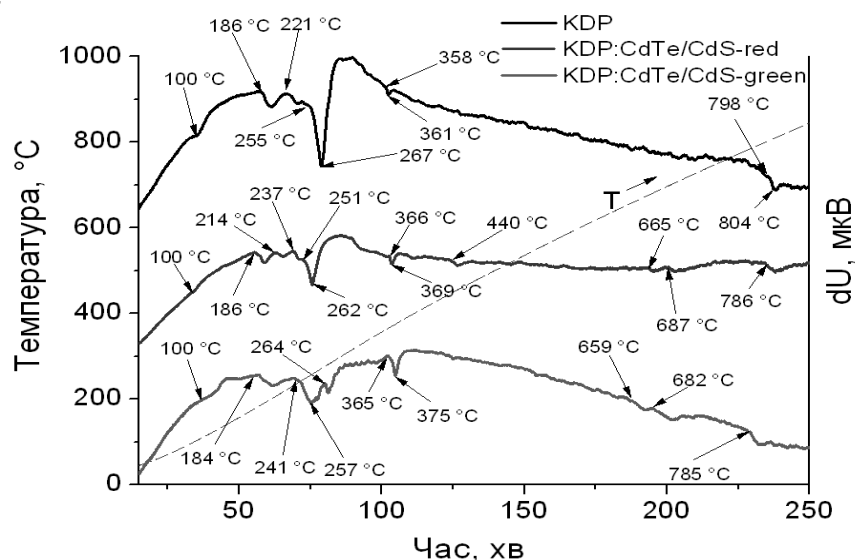
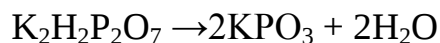


Рис. 14. Криві диференційно-термічного аналізу для чистого KDP, KDP:CdTe/CdS-red, KDP:CdTe/CdS-green (зверху вниз, відповідно).

Отримані дані узгоджуються з літературними даними [17]. Процес термічної деструкції чистого матеріалу є двостадійним. Першою стадією є

реакція утворення пірофосфату (186°C), під час другої стадії (255°C) відбувається втрата води з утворенням метафосфату калію.



Піки після 255°C відповідають пікам фазових переходів метафосфату калію. Отримано, що криві ДТА композитів та чистого матеріалу майже не відрізняються.

Отже, впровадження наночастинок не змінює термічних властивостей матриці, а термічна стабільність композитів KDP:CdTe/CdS визначається термостабільністю самої матриці.

3.5 Електричні властивості композитів KH_2PO_4 :CdTe/CdS

Впровадження квантових точок у матрицю може зумовлювати зміну електричних властивостей матриці, тому проведено дослідження вольт-амперних властивості композитів KDP:CdTe/CdS та чистої матриці (рис. 15).

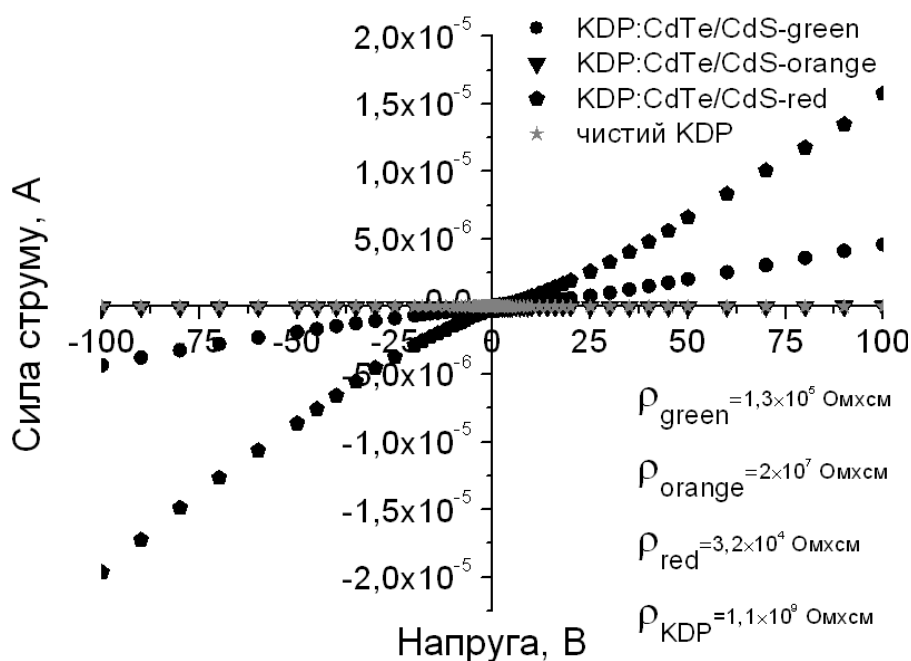


Рис. 15. Електричні властивості композитів KDP:CdTe/CdS з інкапсульованими наночастинками різних розмірів та чистого KDP.

Встановлено, що композитні кристали мають менший питомий опір, ніж чиста матриця. Тобто включення наночастинок CdTe/CdS впливають на електричні властивості кристалів, проте їхній розмір не є ключовим фактором впливу.

3.6 Дослідження фотостабільності квантових точок в різних матрицях

Оскільки квантові точки фотолюмінесціюють лише під їх збудженням високоенергетичним світлом, фотостабільність їх у матрицях є одним з ключових факторів для їх застосування. Тому необхідним є дослідження швидкості фотодеградації квантових точок та вибору оптимальної матриці.

У роботі проведено дослідження фотостабільності композитів KDP:CdTe/CdS, що містять наночастинок різного розміру. На рисунках 16 та 17 наведені типові графіки залежності інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції від часу опромінення УФ світлом композитів з наночастинками різного розміру.

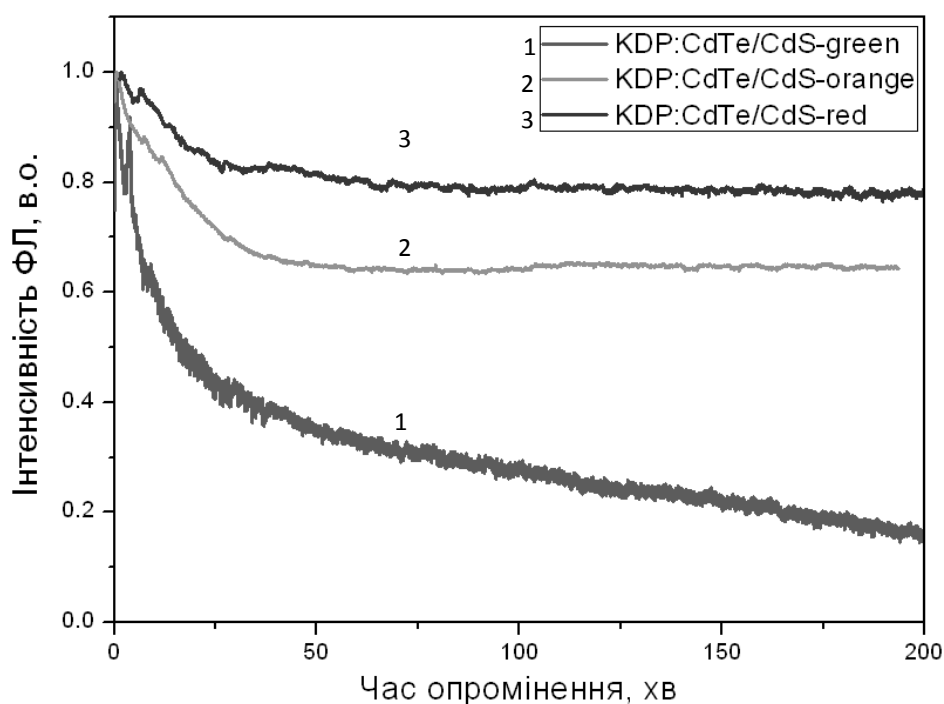


Рис. 16. Спектри зміни інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції від часу для квантових точок CdTe/CdS різного розміру капсульованих матрицею KDP.

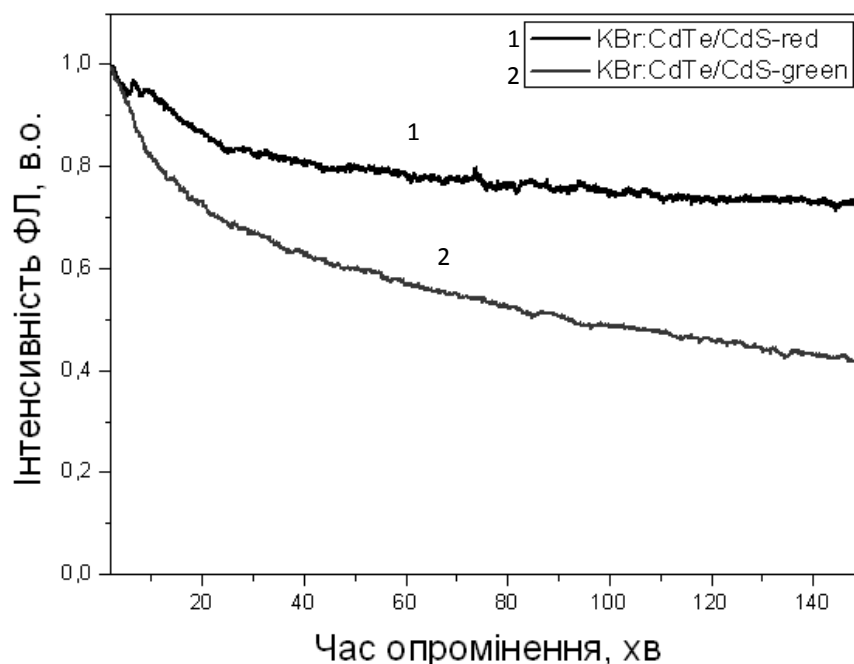


Рис. 17. Спектри зміни інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції від часу для квантових точок CdTe/CdS різного розміру капсульованих матрицею KBr.

Встановлено, що в обох випадках фотостабільність композитних кристалів визначається розміром наночастинки: найменш стабільними є найменші наночастинки, оскільки в них найтонша і місцями відсутня захисна оболонка з CdS. Під час опромінення ультрафіолетом відбувається окиснення аніонних вакансій телуру і часткова дифузія атомів Оксигену в ядро [18]. Найбільші наночастинки мають найтовщу захисну оболонку, і, відповідно, є найбільш стійкими.

Для встановлення впливу природи матриці проведено порівняння фотостабільності композитів, вирощених із одних і тих же нанокристалів. Для цього як матриці використовували KDP, KBr, BaSO₄ та CaCO₃. Спектри ФЛ композитів наведено на рис.18.

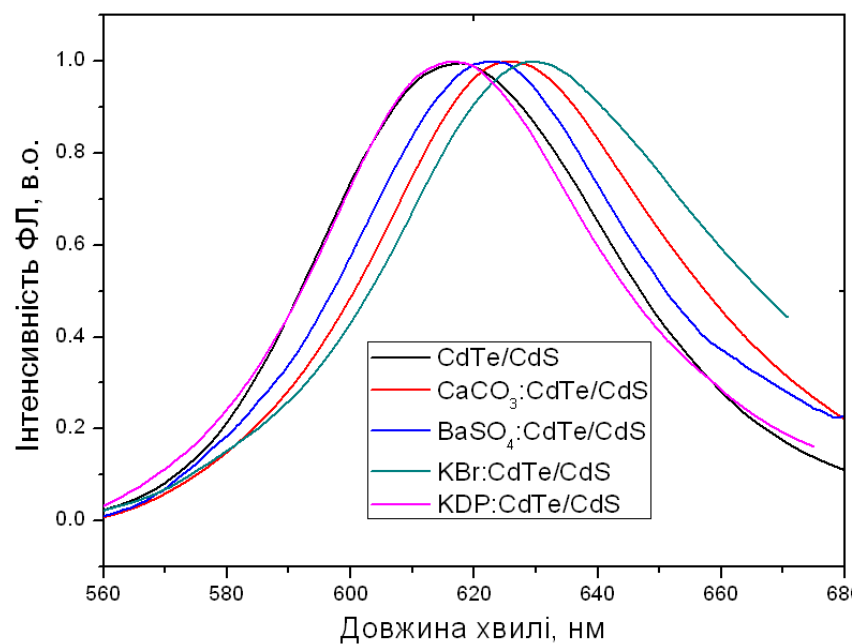


Рис. 18. Спектри фотолюмінесценції квантових точок у водному розчині і в матриці KDP, KBr, BaSO₄ та CaCO₃.

Згідно з літературними даними [10,11], автори пропонують, що наночастинки знаходяться всередині кристаликів BaSO₄ та CaCO₃, а не на поверхні, що дає змогу використати їх як матриці для порівняння фотостабільності квантових точок.

Дослідження фотостабільності одних і тих же квантових точок капсульованих різними матрицями показали, що найкращою матрицею є матриця з калій дигідроортофосфату (рис. 19). Матриця KBr демонструє гірший захист від опромінення через те, що частина квантових точок розташована на поверхні композиту. Спектри зменшення інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції для BaSO₄ та CaCO₃ є подібними через однаковий механізм впровадження і подібність матриць. Проте BaSO₄ є більш гігроскопічним за CaCO₃, що негативно впливає на фотостабільність CdTe/CdS. Також видно, що початок експоненційної кривої є практично ідентичним для всіх композитів, проте величина окиснення аніонних вакансій Телуру для всіх матриць є різною.

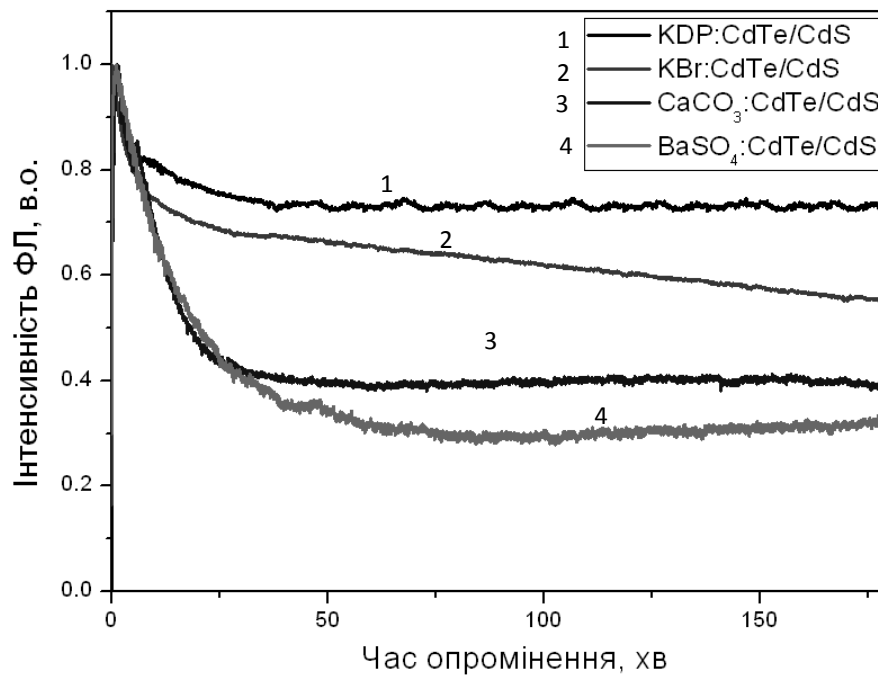


Рис. 19. Спектри зміни інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції квантових точок в матрицях KDP, KBr, CaCO₃, BaSO₄. під УФ-опроміненням від часу.

Дослідження впливу захисної оболонки, що складається з прозорої суміші етилацетату, бутилацетату та нітроцелюлози, на фотостабільність композитів показали, що покривання полімерної плівкою позитивно впливає на фотостабільність усіх композитів (рис. 20), оскільки дифузія Оксигену з повітря практично повністю усувається, проте спад інтенсивності все одно спостерігається, що може бути пояснено захопленням води з розчиненим киснем під час росту.

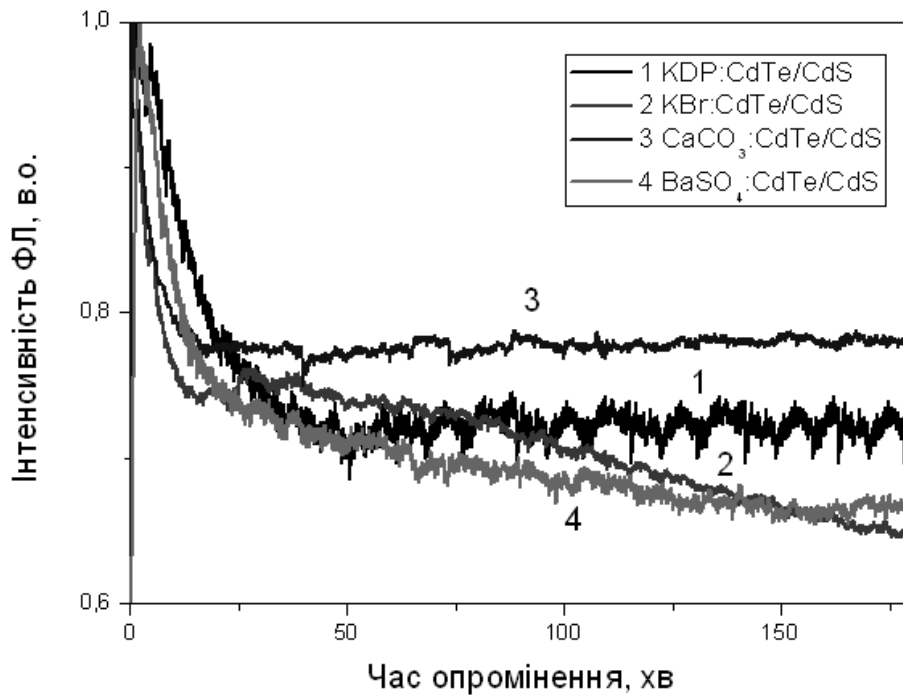


Рис. 20. Спектри зміни інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції квантових точок в покритих захисною сумішшю матрицях KDP, KBr, CaCO₃, BaSO₄ під УФ-опроміненням від часу.

Порівнянням спектрів ФЛ до і після опромінення встановлено, що після 3-годинного опромінення для незахищених KDP:CdTe/CdS, BaSO₄:CdTe/CdS, CaCO₃:CdTe/CdS відбувається слабкий батохромний зсув, проте у випадку KBr:CdTe/CdS і для захищеної і для незахищеної матриці спостерігається практично однаковий батохромний зсув (рис.21). Для захищеного BaSO₄:CdTe/CdS зсуву в червону область після опромінення не спостерігається. Під час опромінення без захисної оболонки в композиті BaSO₄:CdTe/CdS та CaCO₃:CdTe/CdS спостерігається зменшення ширини на піввисоті спектру фотолюмінесценції (FWHM), проте після опромінення із захисною оболонкою спектр для BaSO₄:CdTe/CdS не змінюється, а для CaCO₃:CdTe/CdS звуження FWHM зменшується. Для KBr:CdTe/CdS розширення піку практично однакове для обох випадків, для KDP:CdTe/CdS пік майже не розширюється

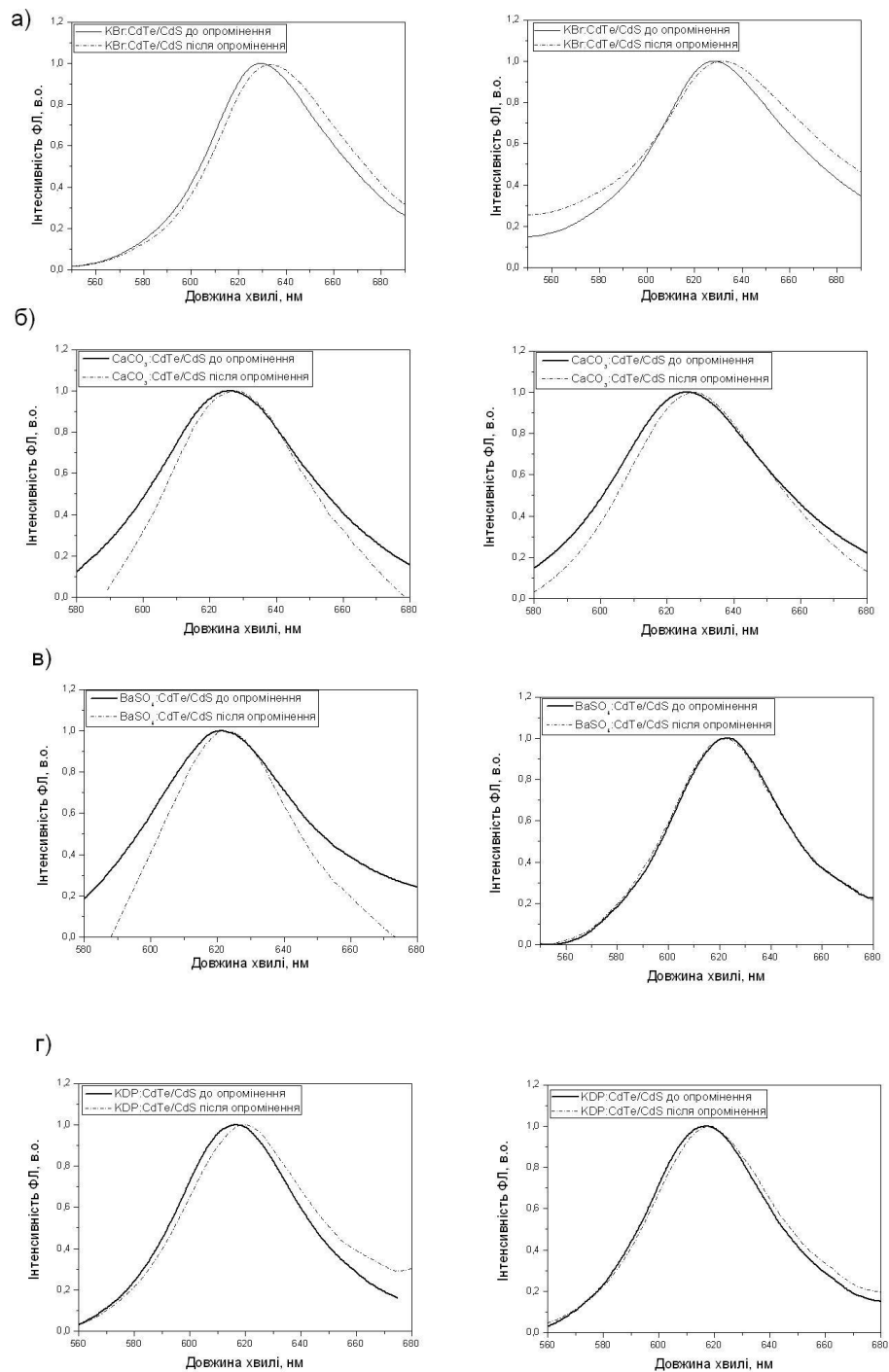


Рис. 21. Спектри фотолюмінесценції незахищених (зліва) та захищених (зправа) квантових точок впроваджених у матриці KBr, CaCO_3 , BaSO_4 , KDP до(суцільна лінія) та після (пунктир) опромінення.

Отже, встановлено, що найвищою фотостабільністю характеризуються твердотільні композити KDP: CdTe/CdS, а покриття кристалів полімерною плівкою позитивно впливає на фотостабільність усіх композитів, оскільки дифузія Оксигену з повітря практично повністю усувається.

Висновки

1. Кристали неорганічних солей є стійкими та герметичними матрицями для капсулювання квантових точок CdTe/CdS.
2. Встановлено, що селективне впровадження негативно заряджених наночастинок CdTe/CdS в KDP пояснюється електростатичним притяганням до позитивно заряджених пірамідальних граней $\{101\}$ монокристалу KH_2PO_4 і зумовлює орієнтаційну залежність інтенсивності фотолюмінесценції монокристалічних композитів KDP:CdTe/CdS
3. Показано, що вирощені композити сіль:CdTe/CdS проявляють люмінесцентні властивості і зсув піку люмінесценції КТ при їх трансфері у твердотільну матрицю визначається природою матриці.
4. Встановлено, що фотостабільність одержаних композитів сіль:CdTe/CdS в умовах УФ-опромінення визначається розміром впроваджених наночастинок, природою матриці та наявністю захисної оболонки.

Список використаної літератури

1. L. A. Padilha Ultrafast optical switching with CdTe nanocrystals in a glass matrix / Padilha L. A., Neves A. A. R., Cesar C. L., Barbosa L. C., Brito Cruz C. H. // *App. Phys. Lett.* – 2004. — Vol. 85 №15 — P. 3256-3258
2. M. Adam QD-Salt Mixed Crystals: the Influence of Salt-Type, Free-Stabilizer, and pH / Adam M., Tietze R., Gaponik N., Eychmüller A. // *Z. Phys. Chem* – 2015. — Vol. 229 №1–2 — P. 109-118
3. A. Benad Cold Flow as Versatile Approach for Stable and Highly Luminescent Quantum Dot–Salt Composites / Benad A., Guhrenz C., Bauer C., Eichler F., Adam M., Ziegler C., Gaponik N., Eychmüller A. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. — Vol. 8. №33 — P.21570–21575
4. M. Adam Liquid–Liquid Diffusion-Assisted Crystallization: A Fast and Versatile Approach Toward High Quality Mixed Quantum Dot-Salt Crystals / Adam M., Wang Z., Dubavik A., Stachowski G., Meerbach C., Soran-Erdem Z., Rengers C., Volkan Demir H., Gaponik N., Eychmüller A. // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. —Vol. 25 №18 — P. 2638-2645
5. Y. Chang A water–ethanol phase assisted co-precipitation approach toward high quality quantum dot–inorganic salt composites and their application for WLEDs / Chang Y., Yao X., Mi L., Li G., Wang S., Wang H., Zhang Z., Jiang Y. // *Green Chem.* – 2015. – Vol. 17, №8 — P.4439-4445
6. M. Adam Colloidal Nanocrystals Embedded in Macrocrystals: Methods and Applications / Adam M., Gaponik N., Eychmüller A., Erdem T., Soran-Erdem Z., Volkan Demir H. // *J. Phys. Chem. Lett.*, — 2016. —Vol. 7, №20 — P.4117–4123
7. M. Adam Implementation of High-Quality Warm-White Light-Emitting Diodes by a Model-Experimental Feedback Approach Using Quantum Dot–Salt Mixed Crystals / Adam M., Erdem T., Stachowski G. M., Soran-Erdem Z., Lox J. F. L., Bauer C., Poppe J., Volkan Demir H., Gaponik N., Eychmüller A. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2015. —Vol. 7, №41 — P.23364- 23371.

8. S. Kalytchuk Sodium chloride protected CdTe quantum dot based solid-state luminophores with high color quality and fluorescence efficiency / Kalytchuk S., Zhovtiuk O., Rogach A. // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. —Vol. 103, №10 — P.103105
9. M. Müller Photoluminescence Quantum Yield and Matrix-Induced Luminescence Enhancement of Colloidal Quantum Dots Embedded in Ionic Crystals / Müller M., Kaiser M., Stachowski G., Resch-Genger U., Gaponik N., Eychmüller A. // *Chem. Mater.* – 2014. – Vol. 26, N. 10. – P. 3231-3237.
10. Y. Chang Preparation of highly luminescent BaSO₄ protected CdTe quantum dots as conversion materials for excellent color-rendering white LEDs / Chang Y., Yao X., Zhang Z., Jiang D., Yu Y., Mi L., Wang H., Li G., Yu D., Jiang Y. // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3, – P. 2831-2836
11. Y. Zhang High luminescent aqueous CdZnTe QDs incorporated in CaCO₃ for excellent color-rendering WLEDs / Zhang Y., Chang Y., Song Z., Zhang T., Liu Q., Zhong H., Jiang Y. // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol. 712, P. – 543-548
12. O. V. Mary Sheeja Growth and characterization of CdS doped KDP single crystals / Sheeja Mary O.V., Mahadevan C.K. // *IJRET* — 2013. —Vol. 2. №12 — P.738-748
13. O. V. Mary Sheeja Effect of ZnS as an impurity on the physical properties of KDP single crystals / Sheeja Mary O.V., Mahadevan C. K. // *IJERA* – 2014. —Vol. 4 №1(2) — P. 55-65
14. D. Eimerl // *Ferroelectrics.* –1987. – Vol. 72, N. 1, – P. 95-139
15. A. L. Rogach Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art / Rogach A. L., Franzl T., Klar T. A., Feldmann J., Gaponik N., Lesnyak V., Shavel A., Eychmüller A., Rakovich Y. P., Donegan J. F. // *J. Phys. Chem. C,* — 2007. —Vol. 111 — P.14628-14637
16. S. A. De Vries Surface Atomic Structure of KDP Crystals in Aqueous Solution: An Explanation of the Growth Shape / De Vries S. A., Goettkindt P., Bennett S. L., Huisman W. J., Zwanenburg M. J., Smilgies D.-M., De Yoreo J. J., van Enkevort W. J. P., Bennema P., Vlieg E. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80, N.10, – P. 2229-2232

17. Лепилина Р. Г. Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник / Р. Г. Лепилина, Н. М. Смирнова; Отв. ред. И. В. Тананаев. - Л. : Наука: Ленингр. отд-ние, 1984. – 333 с.
18. N. Doskaliuk Influence of the shell thickness and ratio between core elements on photostability of the CdTe/CdS core/shell quantum dots embedded in a polymer matrix/ Doskaliuk N., Khalavka Y., Fochuk P. // Nanoscale Research Letters. – 2016. – Vol. 11, N. 1. – P. 1-8.

Анотація

Синтез твердотільних композитів з наночастинками, є необхідним для створення твердотільних елементів властивості відповідних оптичних пристроїв. Метою роботи були синтез твердотільних оптично активних композитів шляхом трансферу нанокристалів напівпровідника CdTe/CdS у неорганічні матриці та дослідження їх властивостей. Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

- 1) Опрацювання наукової літератури про впровадження наночастинок в неорганічні матриці.
- 2) Синтез наночастинок CdTe/CdS та впровадження їх у кристали KH_2PO_4 , KBr, BaSO_4 , CaCO_3 .
- 3) Дослідити властивості композитів $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{:CdTe/CdS}$, KBr:CdTe/CdS , $\text{BaSO}_4\text{:CdTe/CdS}$, $\text{CaCO}_3\text{:CdTe/CdS}$.
- 4) Дослідити вплив природи матриці на властивості наночастинок CdTe/CdS.

Як методи дослідження було обрано фотолюмінесцентну та оптичну спектроскопію, інфрачервону спектроскопію з Фур'є перетворенням, порошкову дифракцію, диференційно-термічний аналіз, дослідження електричних властивостей та атомно-абсорбційну спектроскопію.

В роботі встановлено, що кристали неорганічних солей є стійкими та герметичними матрицями для капсулювання квантових точок CdTe/CdS. Властивості композитів сіль:CdTe/CdS визначаються природою матриці. розміром впроваджених наночастинок та наявністю захисної оболонки.

Робота складається з літературної частини, експериментальної частини, результатів і обговорень, висновків та списку використаної літератури. Робота викладена на 27 сторінках, включає 21 рисунок, 3 таблиці. Бібліографія налічує 18 посилань.

Ключові слова: кристали, квантові точки, фотостабільність, композитні матеріали.