

PACS numbers: 61.46.Df, 78.55.Et, 78.67.Bf, 81.05.Dz, 81.07.-b, 81.70.Pg

Производные селенофена как новые прекурсоры для полупроводниковых наночастиц CdSe и CdSeS

М. Ю. Дьяков, М. Ф. Проданов, С. И. Богатыренко, В. В. Ващенко

*ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
просп. Науки, 60,
61001 Харьков, Украина*

Исследованы возможности производных селенофена в качестве новых источников селена в синтезе полупроводниковых частиц типа $A^{II}B^{VI}$, в частности селенида кадмия. Использование этих соединений в синтезе наночастиц по методу высокотемпературного пиролиза позволило получить люминесцентные наночастицы CdSe различной формы (тетраподы, точки) в зависимости от используемых стабилизаторов, прекурсоров и температурного режима. Квантовые точки CdSe, а также CdSe/CdS структуры «ядро–оболочка» или «градиентный сплав» обладают максимальным квантовым выходом люминесценции до 20%.

Досліджено можливості похідних селенофену як нових джерел Селену в синтезі напівпровідникових частинок типу $A^{II}B^{VI}$, зокрема селеніду кадмію. Використання цих сполук у синтезі наночастинок за методом високотемпературного піролізу уможливило одержати люмінесцентні наночастинок CdSe різної форми (тетраподи, точки), залежно від використовуваних стабілізаторів, прекурсорів і температурного режиму. Квантові точки CdSe, а також CdSe/CdS структури «ядро–оболонка» або «градієнтний стоп» мають максимальний квантовий вихід люмінесценції до 20%.

Possibilities of selenophene derivatives as new sources of selenium in the synthesis of the $A^{II}B^{VI}$ -type semiconductor particles, in particular, of cadmium selenide, are investigated. The use of these compounds in the synthesis of nanoparticles by high-temperature pyrolysis method enables fabrication of the luminescent CdSe nanoparticles of different shapes (tetrapods, dots) depending on the stabilizers, precursors, and temperature. The CdSe and CdSe/CdS quantum dots of ‘core–shell’ or ‘gradient alloy’ structures have the quantum yield of luminescence of up to 20%.

Ключевые слова: селенофен, прекурсор, наночастицы, селенид кадмия, полупроводник, люминесценция.

Ключові слова: селенофен, прекурсор, наночастилки, селенід кадмію, напівпровідник, люмінесценція.

Key words: selenophene, precursor, nanoparticles, cadmium selenide, semiconductor, luminescence.

(Получено 30 ноября 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегодня полупроводниковые наночастицы (ПН) это не просто объекты, которые исследуются современной наукой, но и широко используемый материал для всевозможных устройств на их основе. Потребность таких материалов постоянно растёт за счёт их активного использования в фотонике, фотовольтаике, биолюминесцентных исследованиях [1, 2]. В области микроэлектроники, в частности технологии создания ЖК-дисплеев, активно используют люминесцентные квантовые точки (КТ) на основе селенида кадмия, так же как и в современных лазерах, светочувствительных матрицах, LED-лампах. Следовательно, получение таких материалов является актуальной задачей современного материаловедения.

Наиболее эффективный метод получения ПН — пиролиз элементосодержащих прекурсоров в координирующей среде при высокой температуре (200–360°C). Если вопрос с удобными и малотоксичными прекурсорами металлов для синтеза ПН недавно решён [3–7], то для источников селена он остаётся открытым. Так, наиболее распространённым прекурсором селена являются его третичные фосфины (рис. 1, *a*), недостатками которых, кроме высокой их стоимости, являются высокая токсичность, разложение на воздухе и, как следствие, необходимость приготовления непосредственно перед синтезом. Реже используют растворы селена в октадецене (Se-ОДЕ), что представляет собой сложную смесь селеноорганических соединений и селеноводорода. Этот прекурсор, хотя и менее токсич-

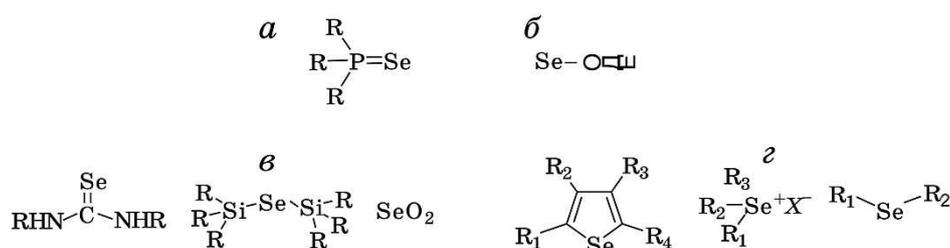


Рис. 1. Прекурсоры селена, используемые в синтезе полупроводниковых наночастиц (*a*, *б*, *в*), и другие устойчивые селеноорганические соединения (*з*).¹

чен, тоже имеет ряд недостатков: низкая растворимость селена в ОДЕ, невозможность длительного хранения и другие [8]. Другие известные селеноорганические соединения селена не смогли найти широкого применения (рис. 1, в).

В этой работе мы использовали производные селенофена в качестве источника селена в синтезе ПН. Эти селеноорганические соединения по литературным данным имеют необходимую стабильность и в целом приемлемую растворимость в неполярных средах, используемых в синтезе наночастиц [9].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы и оборудование

Соединения 1–3 были получены подобно [10] с некоторыми изменениями. ТГА проводили на термоаналитической системе Mettler TA3000 в атмосфере азота; со скоростью нагрева 10°C/мин. Квантовый выход люминесценции измеряли на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis и флуоресцентном спектрометре Cary Eclipse относительно родамина В (50%) [11].

2.2. Синтез наночастиц CdSe и частиц CdSeS типа «градиентный сплав» с использованием 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо-[b]селенофен-3карбо-нитрила (1)

В трёхгорлую колбу вносят 230 мг (0,34 ммоль) стеарата кадмия, 54 мг (0,24 ммоль) селенофена 1, 2 мл олеиламина и 3 мл ОДЕ. В варианте получения квантовых точек типа «градиентный сплав» CdSeS в колбу вносят 54 мг (0,24 ммоль) селенофена 1 и 18 мг (0,1 ммоль) тиофена 4, 2 мл олеиламина и 3 мл ОДЕ. Смесь тщательно дегазируют в атмосфере аргона (вакуумирование до 20 мбар с последующим заполнением аргоном), нагревают в вакууме до 120°C, выдерживают 1 час, перемешивая реакционную смесь, с периодическим заполнением аргоном. Получают гомогенный, почти бесцветный раствор, снова заполняют сосуд аргоном и нагревают до 220°C со скоростью 10°/мин. Отсчёт времени начинают, когда смесь приобретает жёлтую окраску. После 7 мин протекания реакции смесь охлаждают и добавляют 10 мл толуола. Далее её переносят в центрифужную пробирку, добавляют 15 мл метанола, встряхивают и центрифугируют 8 мин. при скорости 10000 об./мин. Осадок декантируют и диспергируют в 5 мл толуола при обработке ультразвуком. Данный цикл повторяют ещё дважды; в конце дисперсию в толуоле отделяют от шлама на центрифуге, и полученный раствор упаривают досуха. Квантовый выход полученного продукта составил 10%.

2.3. Синтез наночастиц CdSe/CdS с использованием 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]селенофен-3-карбонитрила (1)

В трёхгорлую колбу вносят 75 мг (0,11 ммоль) стеарата кадмия, 1,5 мл олеиламина и 5 мл ОДЕ и 20 мг очищенных частиц CdSe, полученных в п.п. 2.2. Смесь тщательно дегазируют в атмосфере аргона (вакуумирование до 20 мбар с последующим заполнением аргоном), нагревают в вакууме до 100°C, выдерживают 30 мин, перемешивая реакционную смесь, с периодическим заполнением аргоном. Отдельно готовят раствор серы в октадеcene (6,5 мг в 5 мл ОДЕ) в атмосфере аргона. Далее смесь нагревают до 230°C со скоростью 10°/мин и по достижению рабочей температуры инжектируют 4 раза по 0,5 мл раствора серы в октадеcene через каждые 10 мин. После последней инъекции выдерживают ещё 10 мин при рабочей температуре. После протекания реакции смесь охлаждают до 100°C и добавляют 10 мл толуола. Выделение и очистку проводят способом, описанным в п.п 2.2. Квантовый выход полученного продукта 15%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Получение целевых селенофенов для синтеза наночастиц

Используемые в этой работе производные селенофена показаны на рис. 2.

Анализ данных термогравиметрического анализа для соединений 1–3 показал, что эти соединения могут быть использованы в синтезе наночастиц, так как их термическое разложение происходит выше 200°C, что совпадает с температурой необходимой для роста наночастиц по методу высокотемпературного пиролиза (рис. 3).

3.2 Исследование возможностей новых прекурсоров в синтезе полупроводниковых наночастиц CdSe и CdSeS

Метод высокотемпературного пиролиза прекурсоров позволяет получать нанокристаллы различной формы в зависимости от ис-

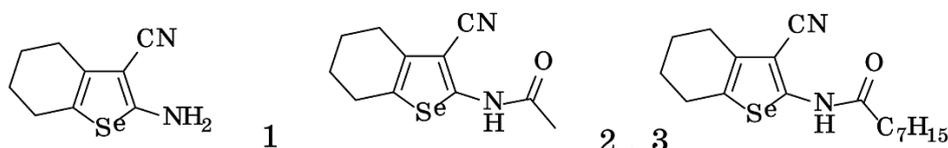


Рис. 2. Используемые производные селенофена.²

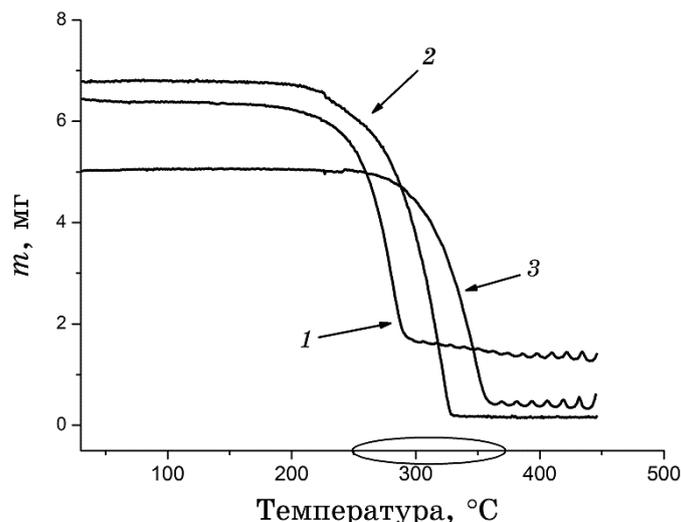


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа для селенофенов 1–3.³

пользуемых прекурсоров металла и других условий синтеза. В общем случае можно выделить три основных типа нанокристаллов селенида кадмия, каждый из которых имеет свою область применения. Это квантовые точки, наностержни и тетраподы (мультиподы). Ранее тестирование производного **2** в синтезе НЧ показало, что при его взаимодействии со стеаратом кадмия в присутствии олеиновой кислоты (в качестве ПАВ) образуются не люминесцирующие НЧ в форме тетраподов [12], в то время как в присутствии олеиламина образуются люминесцентные квантовые точки CdSe (3–5 нм) с квантовым выходом до 7%. Наращивание оболочки CdS на эти частицах позволило увеличить квантовый выход до 19%. Необходимо отметить, что при использовании в качестве ПАВ олеиламина удалось получить цветовой ряд квантовых точек с люминесценцией от 510 до 630 нм [12].

Дальнейшее изучение прекурсора **2** показало, что его реакция с прекурсором кадмия (CdO) в присутствии гексадецилфосфоновой кислоты (ГДФК) в триоктилфосфиноксиде (ТОФО) приводит, в основном, к звездообразным наночастицам с отростками длиной около 100 нм (рис. 4). Желаемые стержнеобразные частицы обнаруживаются только на некоторых участках образца. Детальное изучение этого синтеза показало, что частицы такой формы образуются из круглых зародышей, которые достигают 10–15 нм, вместо 2–3 нм необходимых, на первом этапе синтеза (рис. 4). Очевидно, эти крупные зародыши не являются монокристаллическими и, вследствие этого, происходит рост большого числа стержней из одного зародыша.

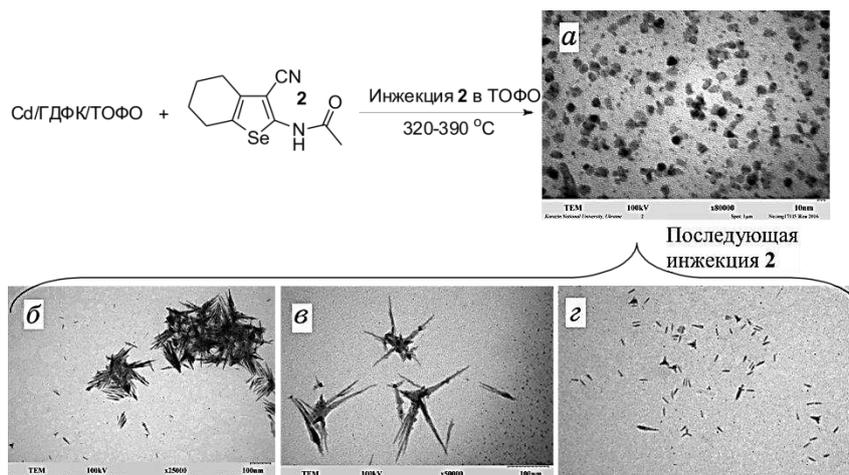


Рис. 4. Попытка синтеза квантовых стержней CdSe исходя из селенофена 2.⁴

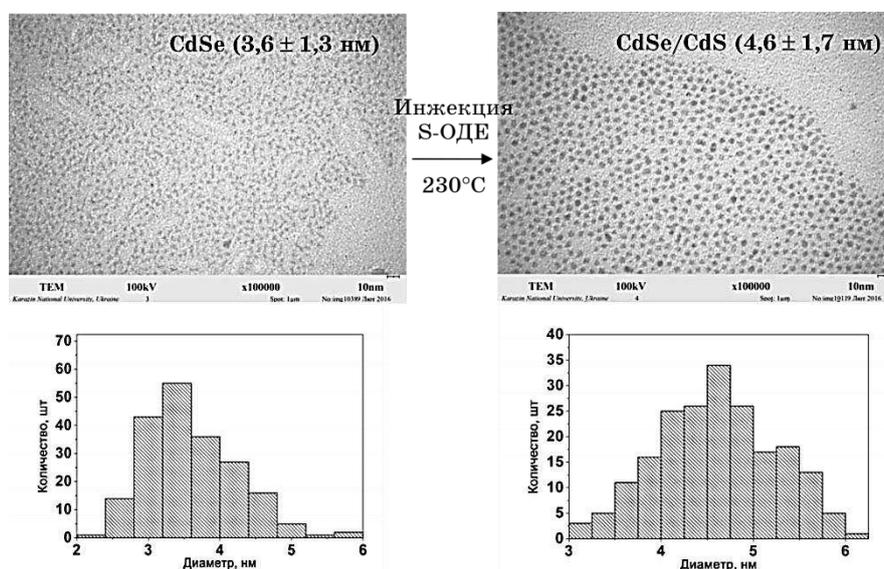


Рис. 5. Квантовые точки CdSe и CdSe/CdS, полученные из прекурсора 1.⁵

Аминоселенофен 1 в условиях синтеза квантовых точек (олеиламин в качестве стабилизатора, инъекция селенового прекурсора в смеси ТОФО/ОДЕ) позволил получить более качественные квантовые точки по сравнению с прекурсором 2. В частности, квантовый выход НЧ CdSe достигает 8–10%, и НЧ являются более монодис-

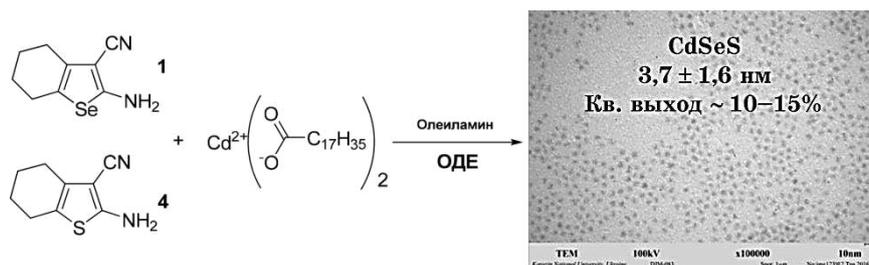


Рис. 6. Схема получения квантовых точек CdSeS типа «градиентный сплав».⁶

персными. Дальнейшая обработка полученных зародышей раствором серы в октадецене привела к образованию частиц CdSe/CdS структуры «ядро–оболочка» с квантовым выходом 15% (рис. 5).

С использованием прекурсора **1** были проведены синтезы как по инъекционному (инжекция прекурсора селена в смеси 1:2 моль:моль ТОФО/ОДЕ к раствору прекурсора кадмия и стабилизатора в ОДЕ) и безинъекционному методу (нагревание смеси всех прекурсоров до рабочей температуры). Сравнение результатов показало, что инъекционный метод закономерно приводит к более качественному материалу, что отражается в меньшей полуширине пиков люминесценции (32 нм против 39 нм), а также в меньшем разбросе частиц по размерам ($4,7 \pm 1,1$ нм против $3,6 \pm 1,3$ нм).

Кроме того, используя смесь селенофена **1** с аналогичным серосодержащим производным — аминотиофеном **4**, были получены НЧ типа «градиентный сплав», в которых сульфид кадмия постепенно нарастает одновременно с селенидом с увеличением доли серы от центра зародыша к периферии [13] (рис. 6). Использование именно такого тиофена было обусловлено необходимостью выравнивать реакционную способность, чтобы разложение прекурсоров серы и селена проходило в одном и том же температурном интервале.

Реакция N-октаноил аминоселенофена **3** (рис. 2) в тех же условиях синтеза квантовых точек (ПАВ — олеиламин) привела к образованию слабо люминесцирующих (квантовый выход < 1%) НЧ неправильной формы.

4. ВЫВОДЫ

В работе показана возможность использования новых прекурсоров селена — производных 2-амино-3-цианоселенофена в синтезе полупроводниковых люминесцентных наночастиц. Разработан удобный метод получения квантовых точек CdSe и CdSe/CdS с квантовым

выходом люминесценции до 20%, а также нанотетраподов CdSe.

Полученные результаты показывают, что присутствие в структуре прекурсора селена фрагментов способных давать карбоновую кислоту в процессе термической деструкции или гидролиза, способствуют образованию не люминесцирующих зародышей CdSe. В соединении **2** таким «прокислотным» фрагментом является ацетильная, а в соединении **3** — октаноильная группы. При использовании олеиламина в качестве ПАВ это влияние «прокислотных» групп в некоторой степени удаётся подавить, вероятно, вследствие нейтрализации соответствующих кислот. При этом закономерно, наиболее яркие зародыши образуются при использовании комбинации аминоселенофен **1**–олеиламин, не содержащей карбоновых кислот. В присутствии олеиновой кислоты, как ПАВ, образуются не люминесцирующие частицы независимо от структуры используемого прекурсора.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Украины (F63/69-2016 от 15.07.2016) по конкурсной программе Государственного фонда фундаментальных исследований, а также при финансовой поддержке НАН Украины (проекты #0116U001213 и #0114U000699) и стипендии Президента Украины для молодых учёных #142—07.07.2016.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. K. Klimov, *Nanocrystal Quantum Dots*. 2nd ed. (London–New York: CRC Press: 2010).
2. Al-A. Ameenah, *Quantum Dots—A Variety of New Applications* (Croatia: InTech: 2012).
3. L. H. Qu, Z. A. Peng, and X. G. Peng, *Nano Lett.*, **1**: 333 (2001).
4. L. H. Qu and X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 2049 (2002).
5. H. T. Liu, J. S. Owen, and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**: 305 (2007).
6. A. Z. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 1389 (2001).
7. A. Z. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 3343 (2002).
8. R. García-Rodríguez, M. P. Hendricks, B. M. Cossairt, H. Liu, and J. S. Owen, *Chem. Mater.*, **25**: 1233 (2013).
9. G. L. Sommen, *Mini-Rev. in Org. Chem.*, **2**: 375 (2005).
10. J. Šibor and P. Pazdera, *Molecules*, **1**: 157 (1996).
11. T. Karsten and K. Kobs, *J. Phys. Chem.*, **84**: 1871 (1980).
12. V. V. Vashchenko, Yu. N. Savvin, M. F. Prodanov, M. Yu. Diakov, and V. P. Seminozhenko, *Fundamental Problems of Development of New Substances and Materials of Chemical Production* (Kyiv: Akadempriodyka: 2016) (in Russian).
13. W. K. Bae, K. Char, and H. Hur, *Chem. Mater.*, **20**: 531 (2008).

*State Scientific Institution 'Institute for Single Crystals', N.A.S. of Ukraine,
Nauky Ave. 60,
UA-61001 Kharkiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Selenium precursors used in the synthesis of semiconductor nanoparticles (*a, б, в*), and other stable organoselenium compounds (*г*).

² **Fig. 2.** Selenophene derivatives, which were used.

³ **Fig. 3.** TGA curves for selenophenes.

⁴ **Fig. 4.** An attempt of synthesis of the CdSe quantum rods proceeding from selenophene **2**.

⁵ **Fig. 5.** The CdSe and CdSe/CdS quantum dots obtained from precursor **1**.

⁶ **Fig. 6.** The scheme of obtaining CdSe quantum dots of 'gradient alloy' type.