

УДК 535.37+543.429.22

**СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВА
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ¹**

Сагдеев Д.О.¹, Шамилов Р.Р.¹, Воронкова В.К.², Суханов А.А.²,

Галяметдинов Ю.Г.^{1,2}

¹*Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань, ул. К. Маркса, 68, demsagdi@yandex.ru*

²*Казанский Физико-Технический Институт Казанского ФИЦ РАН, Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7*

Синтезированы квантовые точки CdS, легированные ионами меди Cu⁺ и Cu²⁺. Методами оптической и ЭПР-спектроскопии изучены и проанализированы оптические и магнитные свойства полученных наночастиц.

ВВЕДЕНИЕ

Относительно новым направлением в получении коллоидных наноструктур является синтез КТ, легированных ионами металлов [1, 2]. Наиболее изученным остаётся внедрение в КТ ионов марганца, благодаря его магнитным свойствам [2, 3]. Внедрение в КТ ионов меди позволяет смещать длины волн испускаемого нанокристаллами света и также изменяет их магнитные свойства [4, 5].

При синтезе квантовых точек CdS и CdSe, легированных парамагнитными ионами Cu²⁺, основной проблемой является предпочтительное внедрение ионов меди в кристаллическую решётку CdS в одновалентном состоянии. Легирование КТ CdS ионами Cu⁺ даёт люминесценцию в длинноволновой области спектра, а Cu²⁺ – в коротковолновой [6]. При некоторых методиках в получаемых КТ проявляются оба пика. Наночастицы, легированные ионами Cu²⁺, обладают парамагнитными свойствами, что пред-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-43-160009 р_а

ставляет интерес их использования в МРТ-визуализации и магнитоэлектронике, в то время как легированные ионами Cu^+ – являются диамагнитными.

Задачей настоящей работы являлось получение КТ, легированных ионами меди и анализ их оптических и магнитных свойств.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Приборы и материалы

Ацетат кадмия (II) 2-водный (ч.д.а), оксид кадмия (II) (ч.д.а), ацетат меди (II) 1-водный (98 %, Aldrich), сера элементарная (ос. ч.), октадецен (90 %, Sigma-Aldrich), олеиламин (90 %, Sigma-Aldrich), додекантиол (98 %, Alfa-Aesar), триоктилфосфиноксид (90 %, Aldrich).

Спектры поглощения получены на спектрофотометре PerkinElmer Lambda, спектры фотолюминесценции – на спектрофлюориметре Varian Cary Eclipse, спектры ЭПР получены на приборе Bruker EleXsys E-580, определение гидродинамических размеров – на приборе Malvern Zetasizer Nano-ZS.

Синтез КТ $\text{Cu}^+:\text{CdS}$:

Предварительно были приготовлены отдельные растворы исходных реагентов. Для этого 128 мг (1 ммоль) оксида кадмия (II) был растворен в смеси 2 мл олеиновой кислоты и 8 мл октадецена при 170 °С с получением олеата кадмия (раствор 1); 64 мг (2 ммоль) элементной серы был растворен в 10 мл октадецена при 170 °С (раствор 2); 17 мг (0,002 ммоль) ацетата меди был растворен в смеси 0,5 мл олеиламина и 4,5 мл октадецена при 80 °С (раствор 3). Далее все приготовленные растворы были смешаны при 130 °С, после чего реакционная смесь быстро нагревалась до 220 °С.

Синтез КТ $\text{Cu}^{2+}:\text{CdS}$:

Для синтеза КТ, легированных ионами Cu^{2+} , было решено в качестве стабилизатора использовать триоктилфосфиноксид. 266 мг (1 ммоль) аце-

тата кадмия был растворен в смеси 12 мл октадецена и 774 мг триоктилфосфинооксида при 110 °С, 10 мг ацетата меди был растворен в смеси 12 мл октадецена и 140 мг триоктилфосфинооксида при 110 °С, 64 мг (2 ммоль) элементарной серы был растворен в 10 мл октадецена при 170 °С. Далее все приготовленные растворы были смешаны при 130 °С, после чего реакционная смесь быстро нагревалась до 220 °С.

После реакции образцы переосаждались ацетоном в центрифуге по 15 минут при 6000 об/мин и далее растворялись в хлороформе для дальнейших исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве основы для разработки оптимального синтеза был выбран ранее использованный нами Mn: CdS метод [7] с использованием различных стабилизаторов. Отбор проб проводился в различные промежутки времени, после достижения температуры реакционной смеси 220 °С.

В ходе синтеза КТ стабилизированных ТОРО, реакционная смесь приобретал жёлто-зелёную окраску, что видимо, обусловлено сочетанием жёлтого цвета сульфида кадмия и зелёного – наноразмерного сульфида меди (II). Тогда как, использование олеиламина и додекантиола привело к образованию раствора жёлто-оранжевого цвета, что может говорить о восстановлении ионов меди до Cu^+ .

Спектры поглощения образцов приведены на рисунке 1. Известно, что положение пика поглощения запрещённой зоны (экситонного пика) коррелирует с размерами квантовых точек. Пик поглощения CdS для образцов стабилизированных ТОРО в течение реакции смещается в пределах 415-425 нм, что говорит о медленном росте наночастиц, в результате с сильного связывания стабилизатора с поверхностью. Использование додекантиола и олеиламина в качестве стабилизатора позволило получить наночастицы с большим размером, что приводит к появлению экситонного пика бо-

лее длинноволновой области, который с течением времени синтеза смещается от 445 до 480 нм.

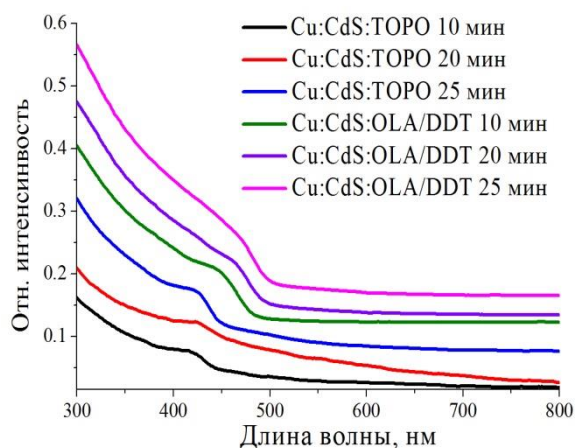


Рис. 1. Спектры поглощения полученных КТ с пиками поглощения запрещённой зоны.

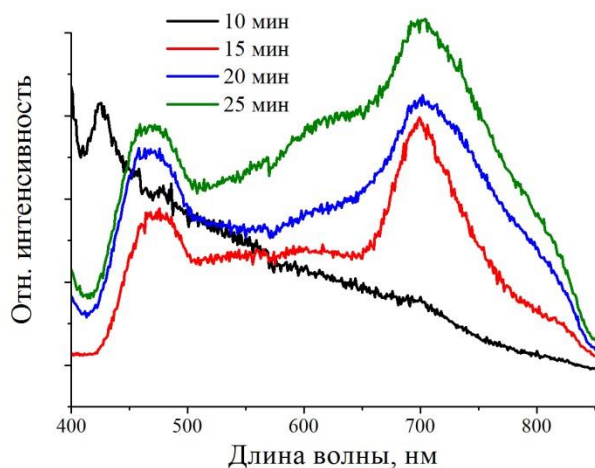


Рис. 2. Спектры люминесценции КТ, синтезированных с использованием триоктилфосфин-оксида.

люминесценцию в диапазоне 500-600 нм. В полученных образцах можно заметить широкую полосу между двумя выраженными пиками, что вероятно связано люминесценцией ионов Cu^{2+} , а также дефектной люминесценцией поверхности наночастиц.

Подтвердить присутствие ионов меди в степени окисления +2 в КТ можно путем измерения спектров ЭПР. Известно, что ионы Cu^{2+} являются парамагнитными и при комнатной температуре показывают 4 линии сверх-

На рисунке 2 представлены спектры фотолюминесценции КТ стабилизированных ТОРО в зависимости от времени реакции после достижения температуры 220 °С.

Пик при 470 нм относится люминесценции запрещённой зоны CdS. Проявление данного пика при 420 нм для образца отобранного через 10 мин видимо связано присутствием субнаноразмерных зерен CdS в начале синтеза. Также на спектрах имеется пик при 700 нм, интенсивность которого возрастает со временем синтеза. Данный пик характерен ионам Cu^+ , включенных в КТ. В свою очередь, ионы Cu^{2+} имеют слабоинтенсивную широкую люминес-

тонкого расщепления, ионы Cu^+ же являются диамагнитными, поэтому спектр ЭПР для них не наблюдается.

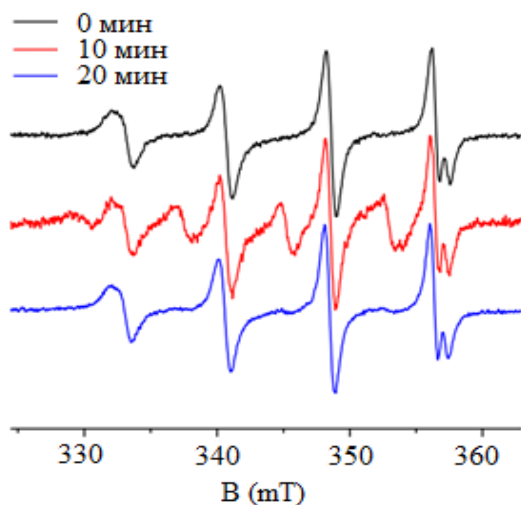


Рис. 3. Спектры ЭПР КТ $\text{CdS}:\text{Cu}^{2+}$, синтезированных с использованием триоктилфосфиноксида.

На рисунке 3 представлены спектры ЭПР полученных нами наночастиц. Характерные сигналы парамагнитных ионов Cu^{2+} наблюдаются для образцов, отобранных в начальном этапе синтеза. С 25-й минуты синтеза, сигналы ЭПР для образцов не наблюдается. Это связано восстановлением ионов меди до одновалентного состояния под действием температуры, что также

приводит увеличению интенсивности пика люминесценции для ионов Cu^+ при 700 нм.

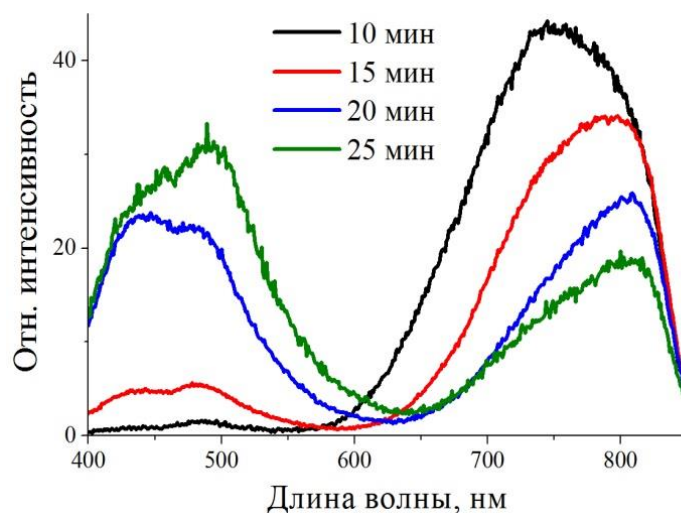


Рис. 4. Спектры люминесценции КТ, синтезированных с использованием олеиламина и додекантиола.

КТ $\text{CdS}:\text{Cu}$, полученные с использованием стабилизаторов олеиламина и додекантиола характеризуются несимметричным пиком люминесценции при 700 нм, относящиеся ионам Cu^+ (рис. 4). По мере температурной выдержки, в результате самоочистки нанокристаллов от примесей и

уменьшения дефектов кристаллической решётки начинает проявляться полоса люминесценции запрещённой зоны CdS с пиком при 480-500 нм. При этом происходит снижением интенсивности пика люминесценции от ионов Cu^+ . Процесс самоочистки КТ от ионов меди в данном методе синтеза видимо, обусловлен слабым связыванием стабилизаторов с поверхностью наночастиц. Полоса люминесценции в области 500-600 нм, характерные ионам Cu^{2+} не наблюдаются. Это согласуется с работами [4, 8] где указывается, что стабилизаторы, имеющие амино- и тиольную группу, в числе которых широко применяемые в синтезе КТ длинноцепные амины, додекантиол и L-цистеин способствуют восстановлению ионов меди до одновалентного состояния. Получаемые КТ могут стохастически включать в себя некоторое количество ионов Cu^{2+} , который зависит от множества факторов [9].

Размерные характеристики полученных наночастиц исследованы методом динамического рассеивания света. Средние гидродинамические размеры частиц КТ, синтезированных с использованием олеиламина и додекантиола в течение реакции изменялись незначительно с 4 до 7 нм, однако для КТ, синтезированных с использованием триоктилфосфиноксида, анализ показал присутствие агрегатов наночастиц диаметром до 50 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы парамагнитные и диамагнитные коллоидные квантовые точки CdS, легированные ионами меди. Проведён анализ влияния времени синтеза на оптические и магнитные свойства получаемых КТ. Исследование оптических спектров и спектров электронного парамагнитного резонанса показало, что увеличение времени синтеза при высокой температуре приводит к восстановлению ионов Cu^{2+} до Cu^+ в кристаллической решётке сульфида кадмия. Охарактеризованы люминесцентные свойства полученных наночастиц. Показано, что синтез с использованием в качестве

стабилизатора триоктилфосфиноксида позволяет получать парамагнитные КТ содержащие меди в разной степени окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bera D., Qian L., Tseng T.K., Holloway P. H.* // *Materials*. 2010. 3. 2260.
2. *Fainblat R., Barrows C. J., Hopmann E., Siebeneicher S., Vlaskin V. A., Gamelin D. R., Bacher G.* // *Nano Letters*, 2016. 16. 10. 6371-6377.
3. *Nistor S. V., Stefan M., Nistor L. C., Kuncser V., Ghica D., Vlaicu I. D.* // *Journal of Physical Chemistry C*. 2016. 120. 14454.
4. *Muruganandam S., Anbalagan G., Murugadoss G.* // *Optik*. 2017. 130. 82-90.
5. *Zhang W., Zhou X., Zhong X.* // *Inorganic Chemistry*. 2012. 51, 3579-3587.
6. *Wuab P., Yan X.P.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. 42. 5489.
7. *Галяметдинов Ю.Г., Сагдеев Д.О., Воронкова В.К., Суханов А.А., Шамилов Р.Р.* // *Известия РАН. Серия химическая*. 2018. №1. С.172-175.
8. *Fu W., Liu L., Yang G., Deng L., Zou B., Ruan W., Zhong H.* // *Partical and Partical System Characterization*. 2015. 32. 907-914.
9. *Сагдеев Д.О., Шамилов Р.Р., Воронкова В.К., Суханов А.А., Галяметдинов Ю.Г.* // *Вестник технологического университета*. 2017. Т.20. №19. С.18-20.