

Sinteza și depunerea electroforetică a nanocompozitului CdSe/ZnS/PVP

Alexandra MÎRZAC¹, Tatiana GUȚUL¹, Evghenii GUȚUL¹

¹Institute of Electronic Engineering and Nanotechnology, Academiei str.3/3, Chisinau, MD-2028

mirzacalexandra71@gmail.com

Abstract — Semiconductorii anorganici nanocristalini posedă proprietăți sporite de absorbție a luminii, eficiența fotoluminescenței excepțională, fotostabilitate înaltă. Semiconductorii de înaltă calitate sunt, deseori, sintetizate prin metodele sintetice coloidale în solvenți coordinativi. Nanocristalele cu grupuri hidrofobe pe suprafața lor sunt insolubili în solvenți polari. Procesul de schimbare a liganzilor poate transfera liganzii în solvenți polari, și deseori generează defecte de suprafață care cauzează recombinația neradiativă a excitonilor. Polivinilpirolidonul (PVP) este deseori folosit în calitate de stabilizator organic al nanoparticulelor, deoarece manifestă compatibilitate relativă bună cu material anorganice, organice, și materiale biologice.

Index Terms — nanoparticule, nanocompozit, depunerea electroforetică.

I. INTRODUCERE

Depunere electroforetică a straturilor subțiri de puncte cuantice se realizează prin aplicarea tensiunii electrice între doi electrozi conductor care sunt imersate în soluție coloidală cu nanoparticule [1]. Câmpul electric stabilit între electrozi dirijează depunerea nanoparticulelor pe electrozi. Depunerea electroforetică permite efectuarea simultană a procesului de formare a straturilor subțiri [2]. The electric field established between the electrodes drives quantum dot deposition onto the electrodes. EPD allows parallel processing, as well, it enables deposition of films onto the electrodes of arbitrary geometry [3]. Deoarece nanocristalele de CdSe/ZnS core-shell prezintă un interes special datorită posibilității de ajustării a lungimii de undă emise. Scopul acestei lucrări este obținerea straturilor subțiri de CdSe/ZnS, folosind polivinilpirolidonă cu masa moleculară $M_s=400.000$ prin metoda depunerii electroforetice.

II. METODE ȘI MATERIALE

Qingling Zhang et al. [4] au propus metodă de sinteza a punctelor cuantice de CdSe și CdSe/ZnS core-shell fără utilizarea compusului fosfin-Se. Reagenții folosiți în sinteză au fost procurați și utilizați fără purificare: oxid de cadmiu CdO (CdO, 99.99%), sulf (S, 99.98%), 1-octadecenă (ODE, 90%), acid oleic (OA, 90%), seleniu (Se, 99.99%), oxid de zinc (ZnO, 99.99%), octadecilamina (ODA), hexan, metanol.

Sinteza CdSe la temperaturi înalte (≥ 100 °C):

La 0,533 g de acetat de cadmiu ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) în 15 ml de difeniletar a fost adăugat 2 ml de acid oleic. Amestecul a fost încălzit timp de două ore la $T = 140$ °C. 3,12 g de seleniu (pulbere) au fost adăugate peste 10 ml de tributilfosfină (TBP). În oleatul de cadmiu au fost adăugate 3 ml de TBP:Se,

după care temperatura a fost menținută la 150 °C, timp de 5 ore.

Sinteza ZnS/CdSe core/shell:

Sinteza tipică ZnS/CdSe core/shell începe cu sinteza nanoparticulelor de ZnS, conform următoarei metodologii. La 0,533 g de acetat de zinc (conțin 0,1574 g de Zn) în 18 ml de octadecenă (ODE) a fost adăugat 0,68 g de acid stearic. Amestecul a fost încălzit timp de 2 ore la $T = 120$ °C. 1,28 g de sulf (pulbere) au fost adăugate peste 10 ml de tributilfosfină (TBP). Amestecul de TBP:S a fost agitat timp de 30 min, pînă la dizolvarea completă a sulfului. Reieșind din raportul Zn:S = 1:1,5, în soluția stearatului de zinc, obținută mai sus, trebuie adăugat 2 ml de TBP:S. 80 mg de CdSe dizolvate în 10 ml de hexan, au fost injectate în soluția precursor de ZnS, care conține teoretic 75 mg de ZnS. Injecția a avut loc la temperatura de 100 °C. Apoi temperatura a fost menținută timp de o oră la 100 °C.

Sedimentarea a fost efectuată cu acetonă. În rezultat, s-a obținut substanță viscoasă, sub formă de gel, de culoare roșie.

Sinteza soluției coloidale ZnS /CdSe /PVP:

În recipient de sticlă, cu agitator și pîlnie, au fost introduse 20 ml de hexan, 5 mg ($5 \approx 10^{-2}$ mol/l) praf de nanoparticule CdSe/ZnS, după dizolvare completă a fost adăugat 2 ml soluție de 0,1% de tioglivelor, soluția capătă o culoare roșie și peste 2 ore are loc sedimentare unui precipitat de culoare roșie, care a fost filtrat și spălat cu etanol, apoi dizolvat cu acetonă. Separat se pregătește o soluție de 10 % de polivinilpirolidonă în acetonă, apoi soluțiile se amestecă, se dispersează în baie cu ultrasunet, suspensia obținută se plasează în celula pentru depunere electroforetică. Depunerea durează 30 min la tensiunea de 700 V. Stratul nanocompozit de CdSe/ZnS/PVP depusă din soluție era de culoare roșie și grosimea 1 μm.

III. REZULTATE.

Microstructura mostrelor a fost investigată prin difracția a razelor X folosind XD8 Advance Bruker Diffractometer cu radiația CuKα λ = 1.5406°. Spectrele de fotoluminescență, spectrele de absorbție al acestor mostre au fost registrate la temperatura camerei de Fluorolog FL3-22, HP340-LP370. Compoziția prafului de nanoparticule de CdSe/ZnS și straturilor nanocompozite a fost confirmată prin metoda difracției razelor XRD, FT-IR spectroscopiei și fotoluminescenței. Dimensiunea cristalelilor de CdSe/ZnS core shell au fost calculate conform formulei Debye-Scherrer:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

unde K – factor de formă adimensional, λ – lungimea de undă a razei X, β – lățimea totală la jumătate de maximum la picului de difracție, θ – unghiul de difracție Bragg. Datele calculului respective sunt reprezentate în Tabel.1 Folosind indicii Miller, am stabilit că în nanocristalele de CdSe/ZnS au picuri de difracție, care aparțin atât simetriei cubice F43m cât și simetriei hexagonale P6₃mc, ceea ce confirmă prezența ambelor faze de CdSe și ZnS. Astfel, ne-am convins de formarea structurii core-shell CdSe/ZnS.

Tabel 1. Parametrii cristalografici ai punctelor cuantice CdSe/ZnS

N/O	2θ	d, Å	Indicii Miller	a, Å	D, nm
1.	32	3,53	(1 1 1)	6.11	2.02
2.	36	3,12	(1 1 1)	6.08	
3.	54	2,15	(2 2 0)	6.06	
4.	64	1,83	(3 1 1)	6.05	
5.	84	1,45	(2 2 2)	5.42	
6.	88	1,39	(3 3 1)	5.40	
7.	105	1,213	(4 2 0)	5.04	

În spectrele IR (Fig. 1.) ale poli-N-vinilpirolidon și nanocompozitului CdSe/ZnS/PVP obținut prin interacțiunea poli-N-vinilpirolidon și nanoparticulelor de CdSe/ZnS. Spectrele IR au arătat prezența benzilor de absorbție caracteristice în domeniul 650 – 4000 cm⁻¹. În ambele spectre maximele de absorbție la 2905 cm⁻¹, 2951 cm⁻¹ și 2986 cm⁻¹ sunt asociate cu oscilațiile asimetrice v_{as}CH– și simetrice v_sCH–, iar benzile de absorbție la 3679 cm⁻¹, care se referă la grupa OH– al H₂O, practice nu suferă schimbări. În ambele spectre, de asemenea, este prezentă banda puternică de absorbție în domeniul 1646 cm⁻¹ care se atribuie la oscilațiile simetrice ale grupei carbonil pentru poli-N-vinilpirolidon curat la 1638cm⁻¹, iar pentru nanocompozit CdSe/ZnS /PVP se observă deplasarea maximumului la 1646 cm⁻¹. Benzile caracteristice la 1463 cm⁻¹ și 1423 cm⁻¹ conform datelor din literatură se atribuie la oscilațiile azotului ternar din inelul pirolic, menționăm că aceste picuri se deplasează relativ în nanocompozit CdSe/ZnS/PVP. O deplasare semnificativă se observă în regiunea legăturii C–N de la 1116 cm⁻¹ în poli-N-vinilpirolidon pur la 1064 cm⁻¹ în spectrul IR al CdSe/ZnS /PVP. În acest fel, schimbările care au loc pentru

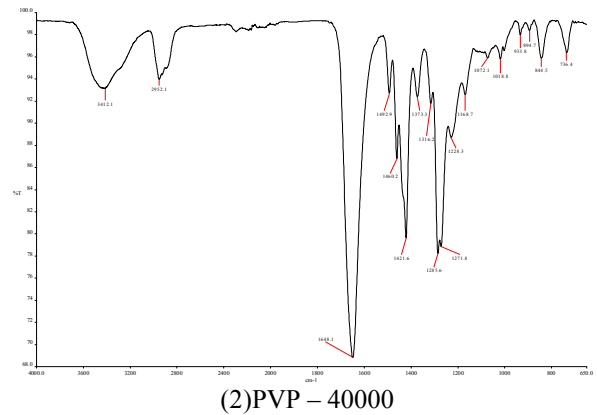
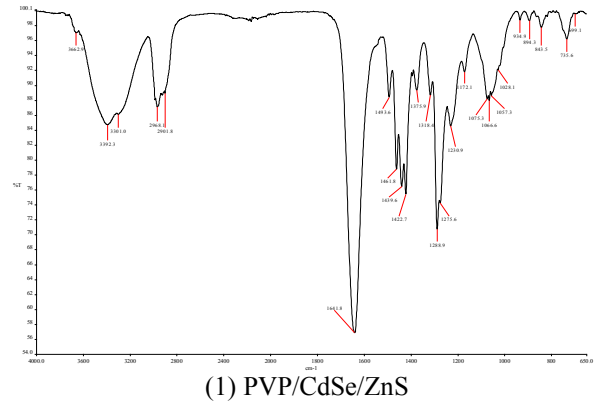


Fig. 1 Spectrul FT-IR al CdSe/ZnS /PVP (1), PVP (2).

legăturile C=O și C–N din fragmentul pirolic, care conține perechi de electroni neseparați pe atomii azotului și oxigenului, participă la formarea nanocompozitului. În acest mod, putem face concluzia, că în timpul formării nanocompozitului nanoparticulele de CdSe/ZnS interacționează cu moleculele de poli – N – vinilpirolidon.

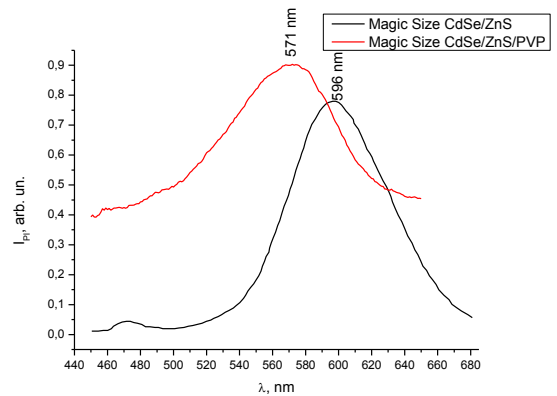


Fig.2 Distribuția spectrală a intensității fotoluminescenței a nanocompozitelor de CdSe/ZnS/PVP și CdSe/ZnS

Pentru a observa influența concentrației PVP asupra proceselor optice în mostre, a fost măsurate spectrele de fotoluminescență în probe cu diferite concentrații ale PVP: M-PVP(5 : 0), M-PVP (5 : 1), M-PVP (5 : 2), M-PVP (5 : 3), and M-PVP(5 : 4), cu lungimea de undă de excitare de 325 nm (Fig. 2.). S-a despistat că, maximumul luminiscentei rămâne fixat, însă picul intensității se deplasează proporțional cu concentrația PVP de la (5 : 0) la (5 : 4).

IV. CONCLUZII.

Studiul spectrelor de fotoluminescență a nanoparticulelor de CdSe/ZnS/PVP, au demonstrat că, la $T= 300$ K, maximul de fotoluminescență se găsește la $E = 2,17$ eV ($\lambda=571$ nm). În acest mod, rezultate obținute că, straturile obținute de nanocompozite sunt transparente și au proprietăți luminescente.

REFERENCES

- [1] RM Brevet 4380.16-12.2014
- [2] Seung Whan Lee, Htay Hlaing, Ioannis Kymissi, Irving P.Herman, Electrophoretic Deposition of Quantum Dots for Photovoltaic Applications, ECS Transactions, 58 (42),11-17, 2014.
- [3] Qingling Zhang, Ting Xu, et al.. Controlled placement of CdSe nanoparticles in diblock copolymer templates by electrophoretic deposition. Nano Lett., 5 (2), 357–361, 2005.
- [4] Song, K. W., Costi, R. and Bulović, V. Electrophoretic Deposition of CdSe/ZnS Quantum Dots for Light-Emitting Devices, Advanced Materials, 25(10) 1420–1423, 2013.