

Sinteza și proprietățile optice ale soluțiilor coloidale de nanocristalele de PbS

Anatolie MITIOGLU, Anatolie GAVRILUȚA, Renata LASCOVA, Cornel GHERMAN
Institute of Applied Physics, Academy of Science of Moldova
anatol.mitioglu@phys.asm.md

Abstract — The peculiarities of photoluminescence (PL) and optical absorption spectra of PbS nanocrystals (NC) were investigated. The PbS NCs were obtained in chloroform as well as aqueous colloidal solutions using different technologic conditions. PL spectrum consists of relatively narrow excitonic band with maximum located at 0.85 – 1.3 eV in dependence on the NCs size. It was shown that the Stokes shift in PL and optical absorption spectra increases from 30 meV to 225 meV at decreasing of NCs size from 5.1 nm to 2.9 nm.

Index Terms — nanocrystal, colloidal solution, photoluminescence, absorption, Stokes shift.

I. INTRODUCERE

Necesitățile progresului tehnico-științific în domeniul optoelectronicii, pe de o parte, și succesele culminante ale nanotehnologiilor în ultimele două decenii, pe de altă parte, au atras o atenție deosebită a comunității științifice asupra acestor domenii de cercetare, ceea ce se poate observa din numărul publicațiilor științifice și a proiectelor de cercetare dedicate găsirii și producerii în cantități industriale a unor materiale multifuncționale principial noi, cu calități deosebite, inclusiv a celor în baza punctelor cuantice.

Există diverse modalități de obținere a nanocristalelor (NC) semiconductoare (punctelor cuantice) cu controlul mărimii și formelor lor, însă doar chimia coloidală oferă metode fizico-chimice simple și reproductibile ce permit dirijarea proprietăților optice, electronice și chimice a materialelor [3]. În viitor, se așteaptă mari speranțe în așa domenii ca micro(nano) electronica, cu precădere în fabricarea componentelor pentru calculatoare, optoelectronică și telecomunicații.

Nanocristalele coloidale din materiale semiconductoare (QDs) de tip A^{IV}B^{VI} sintetizate prin metode chimice simple prezintă un interes deosebit pentru cercetările fundamentale a structurilor zero-dimensionale deoarece posedă proprietăți remarcabile și pot fi aplicate în diverse domenii.

Din punctul de vedere al aplicațiilor în optoelectronică și fonică, în particular al conversiei fotovoltaice a energiei solare, un interes special îl reprezintă nanocristalele coloidale mono-disperse din calcogenizi de plumb PbE (E= S, Se, Te) cu dimensiuni controlabile de cca 2-20 nm [3]. În cazul sulfurii de plumb (PbS) acestor dimensiuni le corespund domeniul spectral de lungimi de undă acordabile în roșu (vis), infraroșu apropiat (NIR) și infraroșu mediu a luminescenței nanocristalelor date.

În lucrare sunt prezentate proprietățile optice ale nanoparticulelor coloidale de PbS solubile în cloroform și apă. Se arată că poziția maximului spectrelor de fotoluminescență (FL) pentru nanocristalele sintetizate se plasează în domeniul 960 – 1470 nm. De asemenea, deoarece între dimensiunile NC și maximul spectrelor de FL există o corelație univocă, s-a determinat în mod indirect estimarea dimensiunea nanoparticulelor date.

Nanocristale de PbS solubile în cloroform și apă au fost obținute prin metodele descrise în lucrările [7, 10].

II. TEHNOLOGIA DE OBȚINERE ȘI TEHNICI DE CARACTERIZARE

Reactive și materiale. Pentru sinteza nanocristalelor de PbS au fost utilizate următoarele substanțe: oxid de plumb (II) (PbO, 99.99+%), acid oleic (OA, pur. tehn. 90%), 1-octadecenă (ODE, pur. tehn. 90%), bis(trimetilsilil)sulfură (C₈H₁₆SSi, p.p.a) procurate de la Aldrich; cloroform (CHCl₃, 99%), hidroxid de sodiu, metanol, acetona pur pentru analiză (p.p.a) procurate de la Riedel-de Haën.

Procedura de sinteza a NC de PbS.

Într-un balon cu trei gâturi dotat cu termometru, agitator mecanic, tub pentru barbotare cu Ar, se ia 0,89 g de PbO (4 mmol), se adaugă 10 g OA (35,5 mmol), apoi amestecul dat se încălzește pînă la 150 °C și se menține la această temperatură timp de 30 min. Concomitent, într-un balon conic ajustat cu tub pentru barbotare cu Ar, se toarnă 5 g ODE, apoi se adaugă 0,42 ml de bis(trimetilsilil)sulfură (2 mmol), și se omogenizează.

Nanoparticulele de PbS se obțin la injectarea amestecului de bis(trimetilsilil)sulfură în ODE la soluția de oleiat de plumb. Soluția coloidală de PbS se purifică cu metanol și se dispersează în cloroform.

Procedura de substituie a solventului nepolar NC de PbS cu apa. Într-un balon conic dotat cu tub pentru barbotare cu Ar, s-a luat 20 ml de NaOH (0,1 mol/l) la care s-a adăugat 1 ml de nanoparticule de PbS în cloroform cu concentrația de 1mg/ml. Amestecul dat s-a încălzit la temperatura de ~ 55 °C timp de 30 min cu agitare continuă asigurat de agitatorul magnetic. Pentru evaporarea cloroformului, amestecul a fost adus și încălzit timp de 10 min la temperatura ~ 75 °C. Soluția apoasă de PbS obținută se centrifughează și se supune studiului.

Caracterizări optice.

Măsurarea spectrelor de FL au fost efectuate cu ajutorul instalației în baza unui monocromator cu dispersia liniară de 4 nm/mm dotat cu o rețea de difracție. Luînd în

considerație faptul, că spectrul de emisie a NC de PbS este plasat în regiunea lungimilor de undă infraroşie apropiată [4], pentru pompaj optic s-au utilizat laserele He-Ne cu $\lambda_{L1}=632,8$ nm și armonica II-a a laserului YAG:Nd ($\lambda_{L2}=532$ nm). Pentru suprimarea liniilor spectrale prezente în iradierea laserelor la $\lambda \geq 900$ nm au fost utilizate filtre optice. Cu ajutorul unei lentile convexe fuxul s-a focalizat pe proba cercetată. Pompajul optic a fost modulată cu frecvența de 17Hz, iar radiația emisă de probă a fost colectată de condensor, și analizată cu ajutorul fotomultiplicatorului tip ФЭУ-62 ($\lambda < 1100$ nm) sau a fotodiodei InGaAs ($1000 < \lambda < 1600$ nm). Semnalele de la ieșirea fotodetectorului, amplificate de un nano-voltmetru selectiv de tip Unipan-232/233, erau înscrise într-un fișier textual.

Spectrele de absorbție optică s-au înregistrat cu ajutorul unui spectrofotometru Shimadzu UV-3600.

III. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Sinteza NC de PbS.

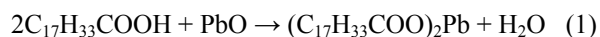
Metoda de sinteză coloidală în fază lichidă permite obținerea nanoparticulelor de formă și mărimi diferite ce pot fi dispersate în solvenți polari și nepolari.

Sinteza dirijată a nanocristalelor de PbS poate fi redată în câteva etape esențiale:

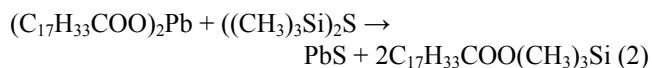
- *formarea germenului* inițial după injectarea precursorului de sulf;
- *nucleerea nanocristalului* prin alipirea multiplă a germenilor;
- *stabilizarea punctelor cuantice* de PbS cu suprafețe active în prezența agenților tensioactivi.

Asemănător metodei [7], au fost obținute nanoparticule de PbS prin utilizarea în calitate de precursori a oleiatului de plumb și bis(trimetilsilil)sulfurii.

Reacția dintre PbO și OA (1) este un proces endoterm cu viteză mică, de aceea formarea oleiatului de plumb are loc la temperatura de circa 150 °C [10]:



Sinteza nanocristalelor de PbS s-a realizat prin injectarea bis(trimetilsilil)sulfurii în ODE la amestecul de oleiat de plumb la diferite temperaturi:



Viteza de formare a germenilor de PbS și nucleerea acestora este funcție de temperatură. În domeniul de temperaturi 60÷150 °C s-a observat că dimensiunea nanoparticulelor de PbS cresc de la 2,6 nm până la 5,1nm (Fig. 1). Odată cu mărirea temperaturii are loc creșterea concentrației germenilor de PbS care mai apoi alipindu-se conduc la formarea nanoparticulelor de dimensiuni mai mari.

Sinteza NC de PbS solubile în apă.

Obținerea QD de PbS în apă a fost realizată prin tratarea soluției de PbS în cloroform, obținută după metoda descrisă mai sus, cu soluție de bază alcalină.

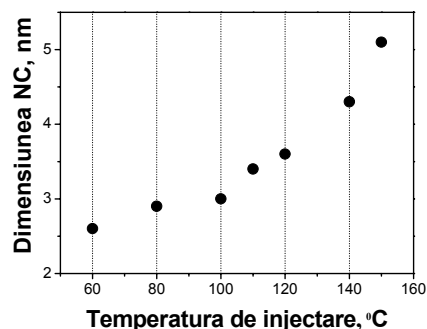
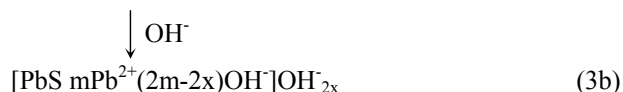


FIG. 1. Dependenta dimensiunii NC de PbS de T_{inj} .

Mecanismul acestui proces poate fi redat astfel:



În micela nanoparticulei are loc substituirea grupărilor carboxilice din anionul de oleiat cu cele de hidroxid provenite din baza alcalină. Nanoparticulele de PbS sunt stabile în domeniul de valori al pH-ului 13÷7. La valori de pH<7 are loc modificarea sarcinii micelii în rezultatul căruia se coagulează particulele de PbS, însă la pH>13 distrugerea nanoparticulelor se realizează pe contul efectului de salinitate impus de ionii de hidroxil.

Proprietățile optice.

Pentru studiul spectrului energetic al nanocristalelor coloidale de PbS s-a utilizat FL și absorbția optică. Deoarece, odată cu variația temperaturii de injectare a precursorilor de sulf are loc schimbarea parametrilor soluției coloidale, în lucrare s-a efectuat studiul FL nanoparticulelor obținute la diferite temperaturi în domeniul 60 ÷ 150 °C (tabelul 1).

În Fig. 2 sunt prezentate spectrele de FL a nanoparticulelor de PbS sintetizate la diferite temperaturi de injectare. În conformitate cu [9], benzile spectrale relativ înguste sunt atribuite recombinării radiative a excitonilor în nanocristale. Poziția maximului spectrului de FL excitonică este determinat de raza medie a NC și odată cu creșterea dimensiunilor are loc deplasarea maximului spre lungimi de undă mai mari.

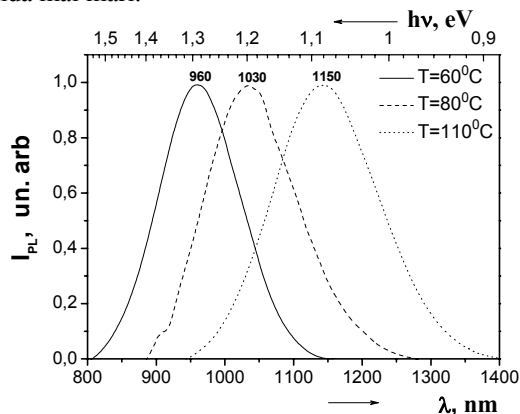


FIG. 2. FL nanoparticulelor de PbS sintetizate la diferite T .

Limită maximă de temperatură la care poate avea loc sinteza este determinată de punctul de fierbere a bis(trimetil)il sulfurii (~164 °C) iar cea minimă – de temperatura la care este posibilă formarea germeilor și nucleerea. Sinteza la temperaturi mai mici de 60 °C conduce la lărgirea spectrului FL excitonic atinge valori a lărgimii liniei la jumătate din valoarea maximă (FWHM) de cca 230 meV la $T \sim 50$ °C.

Deoarece între poziția maximului spectrelor de FL și dimensiunile NC există o corelație univocă [12], în cadrul lucrării această dependență s-a folosit pentru determinarea în mod indirect a dimensiunilor nanoparticulelor. În Tabelul 1 sunt expuși parametrii de bază a spectrelor de FL excitonică a probelor de nanoparticule de PbS sintetizate la diferite temperaturi și dimensiunilor lor estimate conform rezultatelor lucrării [14].

TABELUL 1

Nr.	Temp, °C	Maximul de FL, nm	FWHM, nm	Dim. QDs (ref. EviDots), nm
1	60	962	170	2,6
2	80	1035	153	2,9
3	100	1054	144	3,1
4	110	1145	180	3,4
5	120	1174	328	3,6
6	140	1300	180	4,3
7	150	1470	145	5,1

În Fig. 3 sunt prezentate spectrul de absorbție optică (în dreapta) și de FL (în stânga) pentru NC de PbS obținute la $T=150$ °C. Valoarea relativ mică a semilății benzii spectrale de luminescență permite de a presupune, că în soluțiile date dispersie dimensiunilor nanoparticulelor este și ea redusă. Pentru a justifica aceste idei probele au fost supuse suplimentar analizei DLS (Dinamic Light Scattering). Rezultatele obținute privind distribuția după mărime a nanoparticulelor de PbS sunt prezentate în Fig. 4.

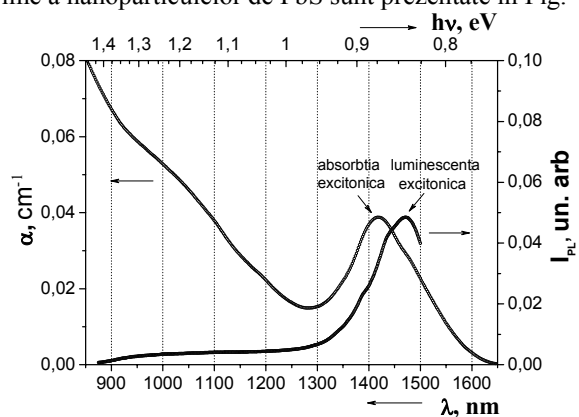


FIG. 3. Spectrele de FL și absorbție optică pentru NC de PbS la temperatura de injectare 150 °C.

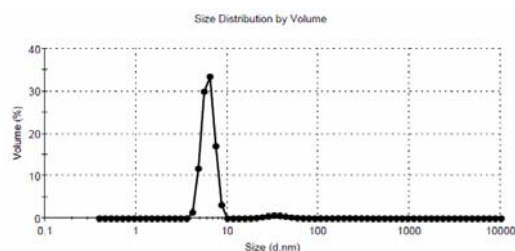


FIG. 4. Distribuția după mărime a nanoparticulelor de PbS.

Din analiza rezultatelor distribuției după mărime a nanoparticulelor (Fig. 4) reiese, că pe lângă punctele cuantice în soluție există și unele fragmente mai mari, ceea ce nu se confirmă prin celelalte metode de cercetare (PL, absorbția optică). Aceasta ne permite să presupunem, că datele DLS, care s-ar atribui unor fragmente de dimensiuni mai mari, sunt de fapt niște erori ale metodei cauzate de impuritatea solventului, sau de alte artefacte. Supunerea probelor unor proceduri uzuale de separare a particulelor de diferite dimensiuni, cum ar fi centrifugarea și redispersarea în solvent a nanocristalelor de asemenea nu au avut nici efect asupra rezultatelor obținute.

Din spectrele de FL și absorbție optică a nanocristalelor de PbS s-a determinat deplasarea Stokes în dependență de dimensiunea lor (Fig. 5). La micșorarea mărimilor nanoparticulelor de la 5,1 nm pînă la 2,9 nm se observă o creștere a deplasării Stokes de la 30 meV pînă la cca 230 meV similar cu [13]. Conform lucrării [17] această creștere ar putea fi determinată de interacțiunea exciton-fonon.

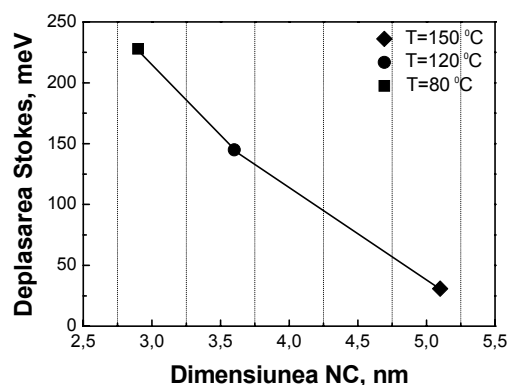


FIG. 5. Dependența deplasării Stokes de dimensiunea NC de PbS.

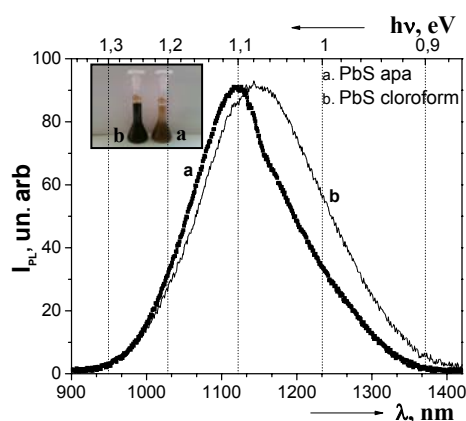


FIG. 6. Spectrele de FL pentru nanoparticulele de PbS dispersate în cloroform și apă.

La trecerea nanoparticulelor în apă după metoda descrisă anterior, are loc o deplasare a poziției maximului spectrului FL excitonic de la 1140 nm (~1.08 eV) spre 1120 nm (~1.10 eV) (Fig. 6). Acesta poate fi explicată printr-o schimbare neesențială a distribuției de nanoparticule datorită vitezei și echilibrului procesului chimic de trecere a PbS din solvent nepolar în polar. De asemenea, semilățimea FWHM liniei FL excitonică pentru NC

solubile în apă este puțin mai îngustă ceea ce eventual demonstrează o dispersie dimensională mai scăzută a nanoparticulelor în acest caz.

IV. CONCLUZII

În lucrare este descrisă obținerea, modificarea, studiul nanocristalelor coloidale de PbS de diferite dimensiuni, dispersate în cloroform și apă. Au fost estimate dimensiunile nanoparticulelor sintetizate reieșind din studiul spectrelor de emisie.

S-a observat creșterea deplasării Stokes în spectrele de emisie și absorbție la micșorarea dimensiunilor nanoparticulelor.

Lucrarea a fost efectuată cu suportul financiar al CSSDT în cadrul proiectului "Obținerea nanocristalelor semiconductoare coloidale pentru dispozitive fotoelectrice în domeniul spectral IR".

BIBLIOGRAFIE

- [1] A. Gokarna, Jun Ki-Won, P. Khanna, Baeg Jin-Ook, and Sang Il Seok, „Colloidal synthesis of octahedral shaped PbSe nanocrystals from lead oleate and Se: temperature effect”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, No. 26 pp.1803-1805, 2005.
- [2] Lu Weigang, Fang Jiye, L. Stokes Kevin and Lin Jun, „Shape evolution and self assembly of monodisperse PbTe nanocrystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, No. 126, pp. 11789-11799, 2004.
- [3] Victor I. Klimov, “Nanocrystal Quantum Dots - From fundamental photophysics to multicolor lasing”, *Los Alamos Science*, No. 28, 2003.
- [4] S. Zhang, P. W. Cyr, S. A. McDonald, G. Konstantatos, Edward. H. Sargent, “Enhanced Infrared Photovoltaic Efficiency in PbS Nanocrystal/Semiconducting Polymer Composites: 600-fold Increase in Maximum Power Output via Control of the Ligand Barrier”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, pp. 233101, 2005.
- [5] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, V. Kamat, „Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe”, *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 2385-93, 2006.
- [6] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev and A. L. Efros “Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots”, *Nano Lett.* 5, pp. 865–871, 2005.
- [7] C. Paquet et al., *Advanced Functional Materials*, No. 16 1892-1896, 2006.
- [8] A. Gavriluta, C. Gherman, R. Lascova, A. Mitioglu, M. Revenco, L. Kulyuk, “Size dependence of the PbS nanocrystal on synthesis temperature”, *Int. Conf. of Chemistry*, 2009.
- [9] S. V. Gaponenko, “Optical properties of semiconductor nanocrystals” – Cambridge University Press, 1998.
- [10] G. Konstantatos, J. Clifford, L. Levina and E. H. Sargent, “Sensitive solution-processed visible-wavelength photodetectors”, *Letters*, vol. 1, pp. 531-534, 2007.
- [11] A. Maria, P. W. Cyr, E. J. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, “Solution-processed Infrared Photovoltaic Devices with >10% Monochromatic Internal Quantum Efficiency”, *Appl. Phys. Lett.* 87, pp. 213112, 2005.
- [12] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, “Solution-processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics”, *Nat. Mater.* 4, pp. 1-5, 2005.
- [13] Arthur J. Nozik and Mary D. Archer, “Nanostructured And Photoelectrochemical Systems For Solar Photon Conversion, Series on Photoconversion of Solar Energy — Vol. 3”, *Imperial College Press*, pp. 166, 2008.
- [14] <http://www.evidenttech.com>
- [15] L. Bakueva, I. Gorelenkov, S. Musukhin, Xu Zao Sheng, Edward H. Sargent, “PbS quantum dots with stable efficient luminescence in the near-IR spectral range”, *Adv. Mat.* 16, No. 11, pp. 926-929, 2004.
- [16] Chang Frederick Tung-Wah, S. Musikhin, L. Bakueva, L. Levina, M. A. Hines, P. W. Cyr, and E. H. Sargent, “Efficient excitation transfer from polymer to nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 4295-4297, 2004.
- [17] Andrey L. Rogach, „Semiconductor nanocrystal quantum dots – synthesis, assembly, spectroscopy and applications”, *SpringerWienNewYork*, pp. 217-256, 2008.