

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Химический факультет

Кафедра неорганической химии

***Определение коэффициентов экстинкции
квантовых точек CdTe***

Курсовая работа
по аналитической химии
студентки 202 группы
Романовой А.В.

Научный руководитель:
студент 1-ого года
магистратуры
Кочергинская П.Б.

Преподаватель группы:
канд. хим. наук
Торочешникова И.И.

Оглавление

1.	Введение.....	5
2.	Обзор литературы.....	7
2.1.	Полупроводниковые свойства квантовых точек CdTe.....	7
2.2.	Основные подходы к синтезу КТ.....	8
2.3.	Зародышеобразование и рост частиц.....	10
2.4.	Применение квантовых точек.....	11
2.5.	Методы определения концентрации квантовых точек.....	13
2.5.1.	Масс-спектрометрия.....	13
2.5.2.	Оптическая спектроскопия.....	14
3.	Экспериментальная часть.....	16
4.	Обсуждение результатов.....	18
4.1.	Оптические свойства.....	18
4.2.	Методика очистки суспензий КТ.....	19
4.3.	Определение коэффициентов экстинкции.....	21
4.3.1.	Расчет концентрации КТ в стандартных образцах.....	21
4.3.2.	Определение оптических плотностей.....	22
4.3.3.	Расчет коэффициентов экстинкции.....	23
5.	Выводы.....	25
6.	Литература.....	26

1. Введение

Квантовые точки, КТ, – полупроводниковые нанокристаллы, являются перспективным объектом для биологических и медицинских применений благодаря их уникальным оптическим, химическим и физическим свойствам. Одна КТ может состоять из нескольких сотен атомов, поэтому квантовые точки занимают промежуточное место между твердыми телами и отдельными атомами. Благодаря эффекту квантового пространственного ограничения, оптические свойства квантовых точек зависят от размеров нанокристаллов [1]. Поэтому, меняя их размеры и химический состав, можно получить спектры излучения квантовых точек в широкой области длин волн: весь видимый диапазон, иногда инфракрасную и ультрафиолетовую области.

Благодаря своим уникальным характеристикам, квантовые точки являются альтернативой традиционным люминофорам на основе органических красителей, активно применяющимся в медико-биологическом анализе [2]. Использование КТ может значительно повысить эффективность существующих методик исследования, диагностики и лечения [2]. Квантовые точки могут также найти применение в оптоэлектронных системах, таких как светоизлучающие диоды, ячейки солнечных батарей [3], полупроводниковые лазеры [1]. Массовому распространению КТ в науке и технике препятствует сложность определения концентраций нанокристаллов в суспензиях. Существующие на сегодняшний день методики определения концентрации квантовых точек зачастую требуют либо использования дорогостоящего оборудования [4], либо сложных математических расчетов [5], либо калибровочных зависимостей. Однако ни одна из этих методик не является универсальной и не дает информацию о КТ различного состава и различного размера.

Поэтому целью данной работы стало разработка методики нахождения концентраций водных суспензий квантовых точек CdTe, основанной на определении коэффициентов экстинкции. В ходе работы решались следующие задачи:

- а) оптимизация методики синтеза и получение водных суспензий квантовых точек CdTe, стабилизированных 2-меркаптоэтиламино, различного размера;
- б) определение концентрации КТ в полученных суспензиях с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой;
- в) определение коэффициентов экстинкции полученных суспензий, основанное на использовании оптической спектроскопии поглощения в УФ и видимой области;

г) построение калибровочных зависимостей, позволяющих быстро и просто определять концентрации водных растворов КТ CdTe, стабилизированных 2-меркаптоэтиламином.

2. Обзор литературы

2.1. Полупроводниковые свойства квантовых точек CdTe

Свойства полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек, КТ) резко отличаются от свойств объемного материала того же состава. В КТ наблюдается квантово-размерный эффект, выражающийся в зависимости электронных и оптических свойств от линейных размеров объекта.

Одна из основных черт объемных полупроводников – это наличие энергетического зазора – запрещенной зоны, разделяющего зону проводимости и валентную зону (рис. 1(а)). В объемных полупроводниках ширина запрещенной зоны – фиксированный параметр, определяемый материалом. Разрешенные состояния в зоне проводимости и валентной зоне непрерывны. Однако при уменьшении размера частицы полупроводника до нескольких нанометров, появляется набор дискретных уровней как в валентной зоне, так и в зоне проводимости (проявление квантово-размерного эффекта). Эффективная ширина запрещенной зоны при этом увеличивается (рис. 1(б)).

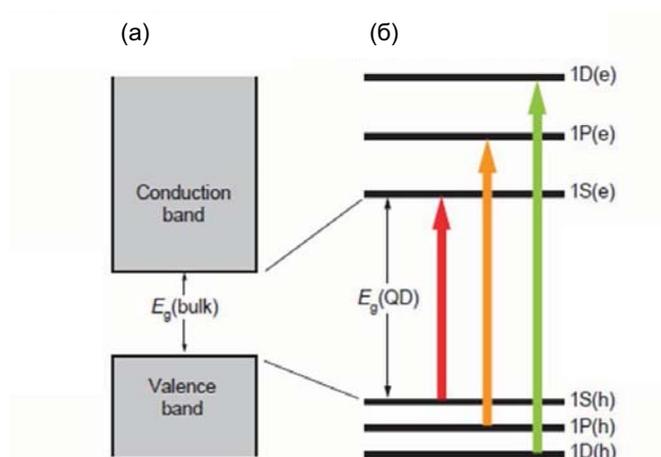


Рис. 1. Квантовые точки (КТ) (а) Макро-полупроводник, такой как CdSe имеет непрерывные проводящую и валентную зоны, разделенные запрещенной зоной фиксированной ширины, $E_g(\text{bulk})$. (б) КТ (на рис. – CdSe) характеризуется дискретной структурой проводящей и валентной зон и шириной запрещенной зоны, зависящей от размера КТ [1]

В первом приближении, этот эффект может быть объяснен с помощью модели потенциального ящика, в которой движение электрона ограничено непроницаемыми стенками по всем трем пространственным координатам. Согласно этой модели, для сферических КТ с радиусом R зависимость ширины запрещенной зоны пропорциональна $1/R^2$, т.е. с увеличением размера квантовых точек происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. Таким образом, меняя размер КТ можно управлять их длинами волн поглощения и эмиссии.

Особый интерес представляют фотолуминесцирующие квантовые точки, в которых в результате поглощения фотона образуется экситон, а рекомбинация электрона и дырки вызывает флуоресценцию (рис. 2.) Исчезновение пары электрон проводимости - дырка происходит в результате перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону.

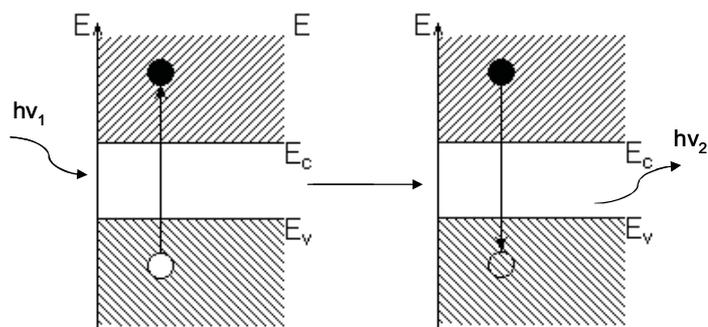


Рис. 2. Схема образования электрон-дырочной пары и ее рекомбинации

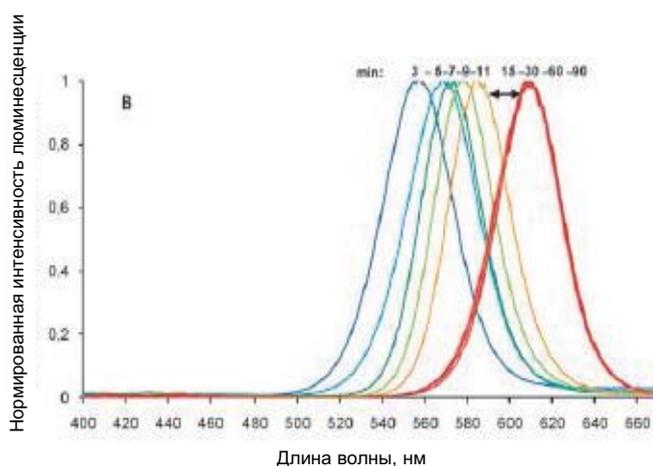


Рис. 3. Спектры люминесценции квантовых точек CdSe, полученных в разные временные промежутки [5]

Такие квантовые точки обладают узким и симметричным пиком флуоресценции, положение которого определяется их размером. Так, в зависимости от размера и состава, КТ могут иметь флуоресценцию в УФ, видимой или ИК - области спектра (рис. 3).

2.2. Основные подходы к синтезу КТ

Квантовые точки – это полупроводниковые наночастицы с размерами в несколько нанометров. Коллоидные КТ – это нанокристаллы, покрытые стабилизатором. Квантовые точки высокого качества отличаются узким распределением по размерам (монодисперсностью), стабильностью суспензии во времени. Синтез квантовых точек осуществляется физическими и химическими методами. К физическим методам относится

молекулярно-лучевая эпитаксия – это процесс выращивания плёнок на монокристаллической подложке в сверхвысоком вакууме [6]. Физические методы обеспечивают высокую степень контроля параметров системы, но сложны и требуют громоздкого оборудования. Химические методы более просты. К ним относится коллоидный синтез КТ (рост наночастиц в присутствии стабилизатора) [7-11]. Химические методы предполагают использовать стабилизатор для предотвращения агрегации частиц. К стабилизатору предъявляется ряд требований: он должен образовывать прочную связь с поверхностью нанокристалла и обладать сродством к растворителю. В основном для синтеза КТ в качестве стабилизатора используют длинные органические молекулы, такие как триоктилфосфинсоединение, олеиновая кислота и др., что обеспечивает их растворимость в органических растворителях. Для получения водорастворимых КТ, в некоторых случаях используют различные модификаторы, такие как полиэтиленгликоль, полисахара и др., либо получают КТ непосредственно в водном растворе. В последнем случае в качестве стабилизаторов используют бифункциональные молекулы, такие как тиогликолевая кислота, 2-меркаптоэтиламин, цистеин и т.д., при этом стабилизация частиц осуществляется не за счет образования структурно-механического барьера на поверхности КТ, а вследствие появления заряда на поверхности кристаллов, препятствующего их сближению друг к другу и агрегации [10-11].

Коллоидный синтез реализуется в нескольких вариантах: при высокой или комнатной температуре, в инертной атмосфере в среде органических растворителей или в водном растворе, с использованием или без металлоорганических предшественников, с использованием или без молекулярных кластеров, облегчающих зародышеобразование. Особенностью химических методов является возможность получения огромного числа КТ за один цикл (порядка 10^{18} - 10^{20} штук).

Размер квантовых точек в химических методах получения может контролироваться временем синтеза и температурой. При постоянной температуре, увеличение времени синтеза приводит к росту частиц. Аналогично, при постоянном времени синтеза, чем выше температура, тем больше размер частиц. Увеличение размера квантовых точек проявляется в их спектрах поглощения и люминесценции: происходит сдвиг характерных длин волн в красную область спектра.

Помимо сферических квантовых точек в коллоидном синтезе можно получить вытянутые КТ – нанопалочки. Это достигается введением в реакционную среду специфических ПАВ. Например, в случае CdSe это додецилфосфорная кислота. Добавление ПАВ приводит к преимущественному росту одной из кристаллографических

граней. Вытянутые наночастицы могут быть интересны, например, из-за поляризованной люминесценции [12].

2.3. Зародышеобразование и рост частиц

В основе коллоидного синтеза КТ лежат представления классической теории нуклеации. Энергия нанокристалла складывается из объемной энергии, пропорциональной R^3 ($G = -4/3\pi r^3 \Delta G_V$) и поверхностной энергии, пропорциональной R^2 ($G = 4\pi\sigma r^2$, σ – поверхностное натяжение) [13]. Таким образом, существует критический

размер нанокристалла, $r_{кр} = \frac{2\sigma V}{RT \ln S}$, такой что кристаллы, размер которых меньше критического, растворяются, а те, что больше – продолжают расти (рис.4).

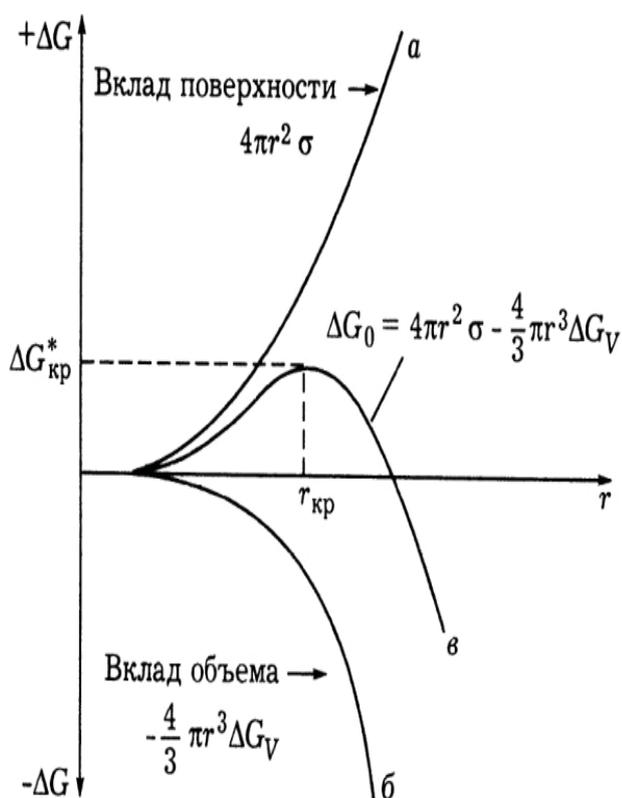


Рис. 4. График зависимости энергии нанокристалла от его размера

В формулу для критического размера нанокристалла входит пересыщение (S) – отношение фактической концентрации компонента к его равновесной концентрации над плоской поверхностью. На рисунке 5 представлена кинетическая кривая роста наночастиц. На стадии I происходит накопление концентрации ростового компонента в результате химической реакции. Когда его концентрация достигнет определенного значения, c_{min} , соответствующего порогу нуклеации в заданных условиях, начнется стадия образования и роста стабильных зародышей (стадия II). Ростовый компонент будет

расходиться на эти процессы, в результате чего его концентрация пройдет через максимум, c_{max} , и начнет уменьшаться. Как только концентрация достигнет c_{min} , нуклеация прекратится и нанокристаллы будут расти (стадия III).

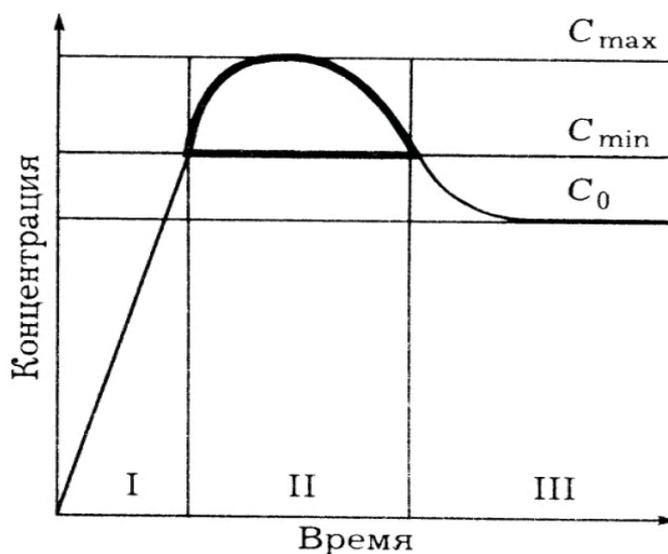


Рис. 5. Кинетическая кривая роста наночастиц

Этот этап будет продолжаться до достижения некоторой концентрации c_0 , отвечающей равновесной концентрации компонента. Если стадия II растянута по времени, то образуются зародыши разного размера, и получившаяся система будет полидисперсной. Для получения монодисперсной системы необходимо минимизировать продолжительность стадии II и одновременно достичь максимального пересыщения на этой стадии. Такие условия выполняются в импульсном режиме нуклеации.

2.4. Применение квантовых точек

Квантовые точки могут применяться в лазерах [1]. В существующих лазерных средах длина волны люминесценции является фундаментальной характеристикой среды, и возможности ее варьирования ограничены. Использование квантовых точек в лазерах позволяет варьировать длину волны люминесценции в зависимости от их размера, что дает принципиальное преимущество для создания новых лазеров. Основной трудностью для создания лазерных сред является малое время жизни возбужденного состояния в КТ и побочный процесс оже-рекомбинации. Оже-рекомбинация — механизм рекомбинации в полупроводниках, при котором лишняя энергия передаётся другому электронному возбуждению. Оже-рекомбинация уменьшает квантовый выход возбуждённого кристалла.

Еще одна область применения квантовых точек – светодиоды [14,15]. Возможность варьирования длины волны люминесценции и легкость создания тонких слоев на основе КТ предоставляет большие возможности для создания светоизлучающих устройств с

электрическим возбуждением – светодиодам. Более того, особый интерес представляет создание панелей плоских экранов [2, 16, 17], что весьма актуально для современной электроники. Для создания светоизлучающего диода монослой квантовых точек помещают между слоями, имеющими проводимость p и n типов. Приложенное напряжение приводит к инжекции электронов и дырок в квантовых точках, их последующей рекомбинации и излучению фотона.

Также квантовые точки могут применяться при создании солнечных батарей [18]. На настоящий момент наиболее высоким коэффициентом преобразования обладают традиционные батареи на кремнии. Однако они достаточно дороги и существующие технологии не позволяют создавать батареи большой площади. В 1992 году Грацель предложил подход к созданию солнечных батарей, основанный на использовании материалов с большой удельной поверхностью, например, нанокристаллического диоксида титана. Активация к видимому диапазону спектра достигается добавлением фотосенсибилизатора – органического красителя. Квантовые точки могут выступать в качестве фотосенсибилизатора, т.к. позволяют управлять положением полосы поглощения. Другими достоинствами квантовых точек являются высокий коэффициент экстинкции (порядка $10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и высокая фотостабильность, присущая неорганическому ядру.

Весьма перспективной областью является создание флуоресцентных биологических меток на основе квантовых точек [2, 18]. Можно выделить следующие преимущества КТ перед традиционными органическими красителями: это возможность контроля длины волны люминесценции; высокий коэффициент экстинкции; стабильность люминесценции к действию окружающей среды; высокая фотостабильность. Следует отметить возможность химической и биохимической модификации поверхности КТ, что позволяет осуществить селективное связывание с биологическими объектами. Такой подход позволяет создать неразрушающие методы диагностики заболевания, например, метод оптической томографии.

Для практического использования КТ необходимо уметь точно и просто определять их концентрацию в растворе. В настоящее время существует несколько подходов к определению концентраций КТ, о которых речь пойдет в следующем разделе.

2.5. Методы определения концентрации квантовых точек

2.5.1. Масс-спектрометрия

Авторы [4] проводили анализ суспензий КТ CdSe масс-спектрометрией с целью определения элементного состава нанокристаллов. По результатам исследований были получены следующие данные:

Таблица 1. Элементное содержание и молекулярные свойства, наблюдаемые для КТ, полученных при различных условиях синтеза

Размер, нм	Количество атомов Cd	Количество атомов Se	Общее число атомов	Концентрация КТ, мМ
2,91	57±9	46±7	104±16	0,57±0,09
3,72	131±21	102±16	233±37	0,12±0,09
3,28	95±15	76±12	171±27	0,13±0,02
3,26	83±13	66±11	149±24	0,23±0,04
3,24	76±12	65±10	141±22	0,11±0,02

Масс-спектрометрическое определение концентрации имеет ряд преимуществ, таких, как высокая чувствительность определения, универсальность – возможность анализа широкого круга объектов от элементов до сложных белковых молекул, а также высокая селективность [19, 20]. Для определения концентрации Cd в квантовых точках применяют метод ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой). Точность ИСП-МС составляет 5% ($s_r \sim 0,05$), чувствительность зависит от определяемого элемента (так, для Cd предел обнаружения составляет 0,0011 мкг/л). Поскольку частицы распыленного образца попадают в центральный канал ИСП, они испаряются, как и частицы, прежде растворенные в нём, и распадаются на атомы. При температуре ИСП значительное количество атомов многих химических элементов ионизуется, при этом атомы теряют наименее связанный электрон, переходя в состояние однозарядного иона. Ионы из плазмы через серию конусов попадают в масс-спектрометр, обычно квадрупольный. Ионы разделяются на основании отношения массы к заряду, и детектор получает сигнал, пропорциональный концентрации частиц с таким соотношением. Концентрация может быть определена путём калибровки с использованием элементных стандартов. ИСП-МС также позволяет количественно определять изотопный состав.

Недостатком масс-спектрометрического метода определения концентраций является достаточно сложная пробоподготовка а также высокая стоимость приборов для масс-спектрометрического анализа.

2.5.2. Оптическая спектроскопия

Определение концентрации квантовых точек в исследуемом растворе при помощи оптической спектроскопии основано на использовании известных коэффициентов экстинкции. Концентрация КТ при этом определяется из уравнения Бугера-Ламберта-Бера: $A_{\max \text{ abs}} = c_M \times \varepsilon \times l$, где c_M – концентрация квантовых точек (в М, М – моль/литр = 6.3×10^{23} штук/см³), $A_{\max \text{ abs}}$ – величина оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения раствора квантовых точек, ε – коэффициент экстинкции (в М⁻¹×см⁻¹), l – толщина слоя (в см). Коэффициенты экстинкции можно определить несколькими способами.

В работе [10] коэффициенты экстинкции были определены в результате анализа оптической спектроскопией поглощения серий стандартных растворов наночастиц, полученных разбавлением исходных суспензий КТ.

В результате были получены следующие зависимости коэффициентов экстинкции от размера наночастиц:

$$\text{CdTe: } \varepsilon = 10043 \times (D)^{2.12}, \quad \text{CdSe: } \varepsilon = 5857 \times (D)^{2.65}, \quad \text{CdS: } \varepsilon = 21536 \times (D)^{2.3},$$

где ε – коэффициент экстинкции (М⁻¹×см⁻¹), D – размер нанокристаллов (нм).

Данная методика позволяет определять молярные коэффициенты экстинкции для квантовых точек CdTe размером от 3,5 до 7 нм, для КТ CdSe размером от 1 до 6,2 нм и для КТ CdS размером от 1,6 до 5,6 нм, синтезированных с использованием длинноцепочечных молекул и в высококипящем растворителе.

В работе [10] коэффициенты экстинкции были рассчитаны экспериментально. Расчетный способ определения коэффициента экстинкции КТ основан на следующей

формуле [5]: $\varepsilon_{1st} = A \frac{1}{E_{1st}} \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta E_{1st}}}$, $A = \frac{\pi N_A e^2 E_p a_p h}{2 \ln(10) m_0 c n_r \varepsilon_0}$. В данном выражении a_p –

усреднение по направлениям световой поляризации, h – постоянная Планка, деленная на 2π , e – заряд электрона, E_p – ширина запрещенной зоны для объемного полупроводника, m_0 – масса электрона, c – скорость света в вакууме, n_r – коэффициент преломления материала КТ, который меняется с длиной волны, ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме, E_{1st} и ΔE_{1st} – энергия первого пика поглощения и ширина этого пика.

Метрологические характеристики спектрофотометрического анализа таковы: минимальные значения концентраций, определяемых спектрофотометрическим методом, составляют 10^{-7} М (в большинстве случаев измеряют концентрации $10^{-6} - 10^{-4}$ М, или $10^{-1} - 10^1$ мкг/мл), т.е. спектрофотометрический метод относится к среднечувствительным [19]. Квантово-механическими расчетами показано, что для молекул в растворах максимальная величина ε составляет порядка 10^5 (на практике обычно $10^3 - 10^4$). Минимальное значение оптической плотности, которое можно измерить с необходимой точностью ($s_r < 0,33$), составляет порядка 0,01.

Погрешность результатов спектрофотометрического анализа складывается из погрешностей измерения оптической плотности и погрешностей, вносимых на стадии пробоподготовки, а также погрешностей, обусловленных другими факторами. Оптимальный диапазон оптических плотностей составляет 0,1 – 1,2 единиц оптической плотности. Относительное стандартное отклонение оптических плотностей в оптимальном диапазоне $s_r(A) \leq 0,025$.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия – один из старейших методов химического анализа. Данный метод является одним из важных методов определения как неорганических, так и органических веществ. Метод достаточно широко применяется благодаря доступности оборудования и простоте.

3. Экспериментальная часть

Для синтеза квантовых точек CdTe был приготовлен прекурсор растворением $0,9850 \pm 0,0002$ г перхлората кадмия в 125,00 мл воды с последующим добавлением 2-меркаптоэтиламина ($0,4400 \pm 0,0002$ г, предварительно растворенного в минимальном количестве воды (~1,5 мл)). Прекурсор для синтеза квантовых точек CdTe получали путем пропускания газообразного H_2Te в перемешиваемый раствор $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (Aldrich, чистота 99.999+), содержащий 2-меркаптоэтиламин при pH раствора ~5. Теллуридоводород получали электролизом с теллуридовым электродом, в качестве электролита использовали 50% серную кислоту. Электрод изготавливали из стеклянной запаянной трубки, в которой расплавляли порошок теллура при 500°C . Затем в расплав помещали платиновую проволоку и осторожно остужали трубку. Далее отрезали запаянный конец трубки и с другой стороны герметизировали трубку с помощью силиконового герметика. Используемый источник постоянного тока работал в режиме стабилизации по току. Электролиз производили при токе 300 мА. Получаемый таким образом теллуридоводород переносился в реакционную трехгорлую колбу газом носителем, в качестве которого использовался осушенный серной кислотой и P_2O_5 азот. Для контроля скорости потока газа использовали лабораторный анализатор потока газов (Cole-Parmer).

Образование квантовых точек происходило при последующем кипячении раствора прекурсора с обратным холодильником. В результате была получена серия стандартных образцов КТ CdTe, стабилизированных 2-меркаптоэтиламином, различного размера. Полученные суспензии были очищены и исследовались при помощи масс-спектрометрии с ИСП и оптической спектроскопии поглощения с целью определения их концентрации и коэффициентов экстинкции.

Очистку квантовых точек от избытка реагентов проводили диализом при помощи диализной целлюлозной мембраны (Aldrich, средняя толщина 33 мм), пропускающей не больше 10% молекул (молекулярный вес 12,4 кДа) в раствор в течение 5 часов. Электропроводность растворителя после диализа определяли при помощи датчика сопротивления Эконикс Эксперт 002.

Стандартные растворы CdTe для масс-спектрометрического анализа были приготовлены в результате растворения монокристалла CdTe в минимальном количестве HNO_3 (конц) (очищенной в аппарате для получения сверхчистых кислот DistillAcid из кислоты марки «осч») и последующего разбавления этого раствора до получения стандартов с необходимой концентрацией CdTe.

Содержание Cd и Te в пробах определяли по данным масс-спектрометрии (масс-спектрометр с возбуждением индуктивно-связанной плазмой Perkin-Elmer ELAN DRC II). Для масс-спектрометрического анализа использовали свежеприготовленные стандарты CdTe с концентрациями 0,4; 1; 5; 20; 50 мг/л.

Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрометре LS 55 (Perkin Elmer), спектры пропускания растворов – на спектрометре Lambda 95 (Perkin Elmer). Для измерения оптических плотностей для каждого образца была приготовлена серия растворов с различными концентрациями квантовых точек. В кювету толщиной 10 мм помещали 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл раствора квантовых точек и 2,9; 2,8; 2,7; 2,6; 2,5 мл воды соответственно. Для каждого состава готовили по три раствора и снимали их спектры поглощения.

4. Обсуждение результатов

4.1. Оптические свойства

При пропускании H_2Te через перемешиваемый раствор $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, содержащий стабилизатор (2-меркаптоэтиламин), цвет раствора менялся: раствор из бесцветного становился желтым. В последующем процессе кипячения раствора его цвет также менялся. Так, после кипячения в течение 10 минут раствор квантовых точек был желтым, при кипячении в течение 3 часов – оранжевым, а при кипячении в течение 15,5 часов – красным. При облучении образцов с помощью УФ-лампы наблюдалась люминесценция разного цвета. Так, образцы, полученные при кипячении в течение 10 минут, флуоресцировали светло-зеленым цветом, образцы, полученные при кипячении в течение 3 часов, – желтым, а образцы, полученные при кипячении в течение 15,5 часов, – оранжево-красным. Оптические свойства полученных нанокристаллов исследовали с помощью люминесцентной спектроскопии и спектроскопии поглощения в УФ и видимой области. Результаты исследований представлены на рис. 6, 7 и в таблице 2.

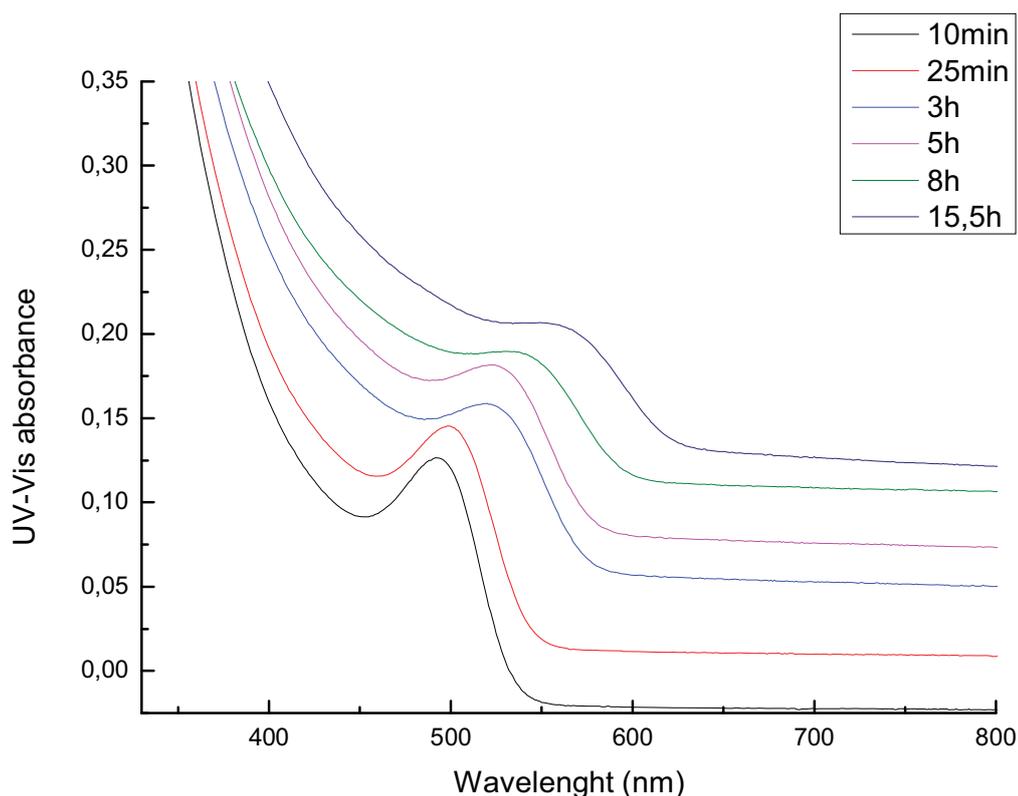


Рис. 6. Спектры поглощения образцов квантовых точек CdTe. Спектры расположены один над другим по увеличению времени кипячения образцов.

На рис. 6 видно, что максимумы спектров поглощения в соответствующих спектрах, отвечающие первому экситонному переходу, сдвигаются в длинноволновую область с увеличением времени синтеза наночастиц. Сдвиг полосы поглощения в

длинноволновую область является непосредственным проявлением квантово-размерного эффекта и свидетельствует о росте кристаллов в процессе синтеза. Так, для точек, полученных через 10 минут после начала кипения, т.е. для точек наименьшего размера, λ_{\max} поглощения составила 492 нм, а для точек, полученных через 15,5 часов после начала кипения, λ_{\max} поглощения равна 549 нм.

Таблица 2. λ_{\max} спектров поглощения квантовых точек CdTe в зависимости от их размеров

Образец	CdTe_10min	CdTe_25min	CdTe_3h	CdTe_5h	CdTe_8h	CdTe_15,5h
λ_{\max} , нм	492	498	523	529	535	549
D*, нм	2,1	2,3	2,9	3,0	3,1	3,2

* Для расчета размера КТ использовали формулу:

$$D = (9.8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1.0064)\lambda - 194.84 \quad [10]$$

В спектрах люминесценции наблюдается аналогичная тенденция сдвига люминесцентного максимума в красную область спектра (Рис. 7.)

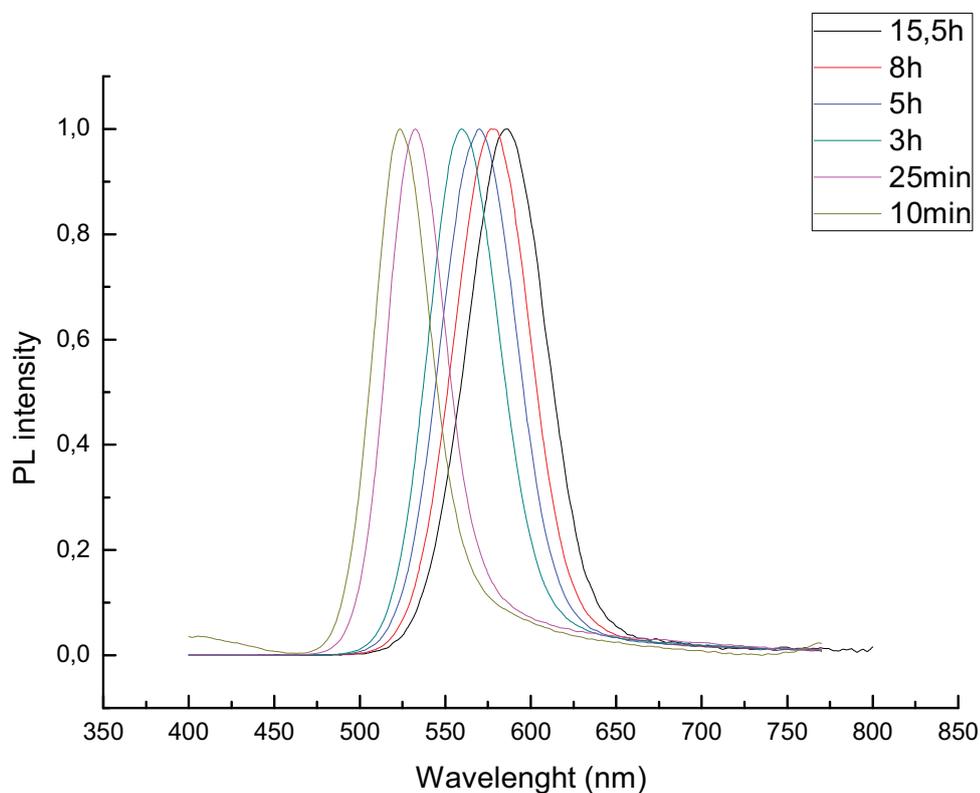


Рис.7. Спектры люминесценции образцов квантовых точек CdTe

Данная методика синтеза позволяет получать КТ размером от 2,1 нм до 3,2 нм, люминесцирующие от 523 нм и до 586 нм.

4.2. Методика очистки суспензий КТ

Для очистки квантовых точек от избытка реагентов проводили диализ при помощи диализной целлюлозной мембраны в течение 5 часов относительно чистого растворителя

(воды). Размер пор в мембране подбирали таким образом, чтобы ионы примеси свободно проходили через мембрану, а КТ задерживались внутри нее. О миграции ионов примеси из суспензии КТ судили по росту электропроводности чистой воды в процессе диализа (рис.8).

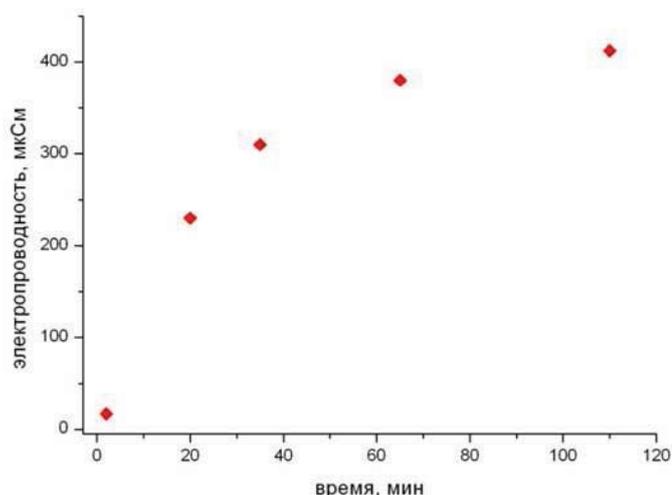


Рис. 8. Рост электропроводности промывных вод в процессе диализа

Диализ прекращали в том случае, если электропроводность воды не менялась в течение получаса. При проведении диализа более долгое время (10 часов), наблюдалось помутнение суспензий КТ, агломерация частиц, ухудшение их оптических характеристик, что может быть связано с вымыванием стабилизатора.

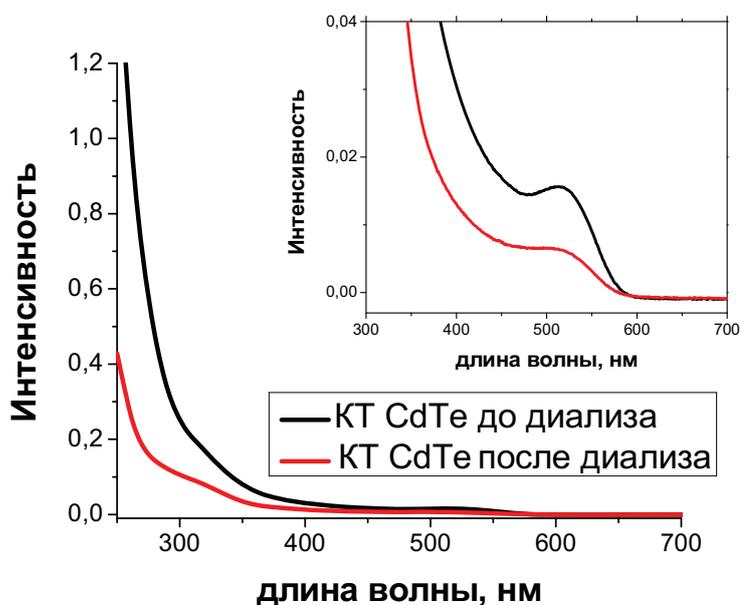


Рис. 9. Поглощение суспензий квантовых точек CdTe до и после диализа

4.3. Определение коэффициентов экстинкции

В литературе [10] представлены коэффициенты экстинкции для точек CdTe, полученных органометаллическим методом, размером от 3,5 нм до 7 нм. Поэтому указанными в литературе значениями коэффициентов экстинкции в случае КТ, синтезированных в ходе данной работы, пользоваться нельзя. Расчет коэффициента экстинкции проводили, исходя из основного закона светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера):

$$A = \varepsilon lc$$

$$\varepsilon = \frac{A}{lc},$$

где A – оптическая плотность, ε – коэффициент экстинкции, л·моль⁻¹·см⁻¹, l – толщина поглощающего слоя, см. Оптическая плотность была измерена на спектрометре Lambda 95 (Perkin Elmer). Результаты измерений оптической плотности в максимуме поглощения представлены в табл. 2. Длина поглощающего слоя равна длине кюветы (10 мм).

Для определения коэффициентов экстинкции были исследованы серии стандартных растворов КТ различного размера, полученных в результате разбавления исходных суспензий.

4.3.1. Расчет концентрации КТ в стандартных образцах

Расчет концентрации КТ в водных суспензиях проводили с использованием следующих предположений:

- ✓ предположительно синтезированные КТ имеют форму сферы
- ✓ в результате синтеза кристаллизуются частицы состава CdTe, кубической модификации сфалерит, причем соотношение Cd к Te составляет 1:1
- ✓ использование диализа позволяет полностью очистить суспензии КТ от избытка ионов Cd²⁺. Т.е. весь кадмий сосредоточен в нанокристаллах.

Зная размер КТ, число атомов Cd в одной квантовой точке рассчитывали по

следующей формуле:
$$N = \frac{m_{КТ}}{8m_{эл.ячейки}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{8V_{ячейки} \rho} = \frac{\frac{4}{3}\pi (\frac{D}{2})^3}{8a^3}$$
 Т.к. элементарная ячейка CdTe

– кубическая, то $V = a^3$, где a – это параметр элементарной ячейки, для CdTe $a = 0,648$ нм. Концентрации квантовых точек рассчитывали как отношение концентрации Cd в образце (c_{Cd} , М), полученное из масс-спектрометрического анализа, к числу атомов Cd в одной

частице:
$$C_{кт} = \frac{C_{Cd}}{N}.$$

Результаты вычисления необходимых параметров для расчета коэффициента экстинкции представлены в таблице 3.

Табл. 3. Некоторые характеристики квантовых точек CdTe

Образец	D, нм	N	c_{Cd} , М	$c_{КТ}$, М
CdTe_10min	2,1	36	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$4,92 \cdot 10^{-6}$
CdTe_25min	2,3	46	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-6}$
CdTe_3h	2,9	90	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$
CdTe_5h	3,0	100	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$
CdTe_8h	3,1	110	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-6}$
CdTe_15,5h	3,2	130	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$

4.3.2. Определение оптических плотностей

Для измерения оптических плотностей для каждого образца была приготовлена серия растворов с различными концентрациями квантовых точек. В кювету помещали 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл раствора квантовых точек и общий объем растворов доводили до 3 мл добавлением воды. Концентрацию квантовых точек для каждого из этих образцов

пересчитывали по следующей формуле: $C = \frac{V_{КТ} \cdot C_{КТ}}{V_{общ}}$, где $V_{кт}$ – объем раствора КТ (0,1 –

0,5 мл), $V_{общ}$ – общий объем раствора в кювете (3 мл), $c_{КТ}$ – концентрации квантовых точек в стандартных образцах. Полученные данные представлены в таблице 4.

Табл. 4. Пересчет концентраций квантовых точек CdTe для каждого образца, М

Образец $V_{кт}$, мл	10 минут	25 минут	3 часа	5 часов	8 часов	15,5 часов
0,1	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$7,22 \cdot 10^{-8}$	$6,29 \cdot 10^{-8}$	$5,73 \cdot 10^{-8}$	$3,70 \cdot 10^{-8}$
0,2	$3,28 \cdot 10^{-7}$	$2,28 \cdot 10^{-7}$	$1,44 \cdot 10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$7,40 \cdot 10^{-8}$
0,3	$4,92 \cdot 10^{-7}$	$3,43 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$1,89 \cdot 10^{-7}$	$1,72 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$
0,4	$6,56 \cdot 10^{-7}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$	$2,89 \cdot 10^{-7}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$2,29 \cdot 10^{-7}$	$1,48 \cdot 10^{-7}$
0,5	$8,20 \cdot 10^{-7}$	$5,72 \cdot 10^{-7}$	$3,61 \cdot 10^{-7}$	$3,15 \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-7}$

Для определения коэффициентов экстинкции полученные растворы были охарактеризованы спектроскопией поглощения в УФ и видимой области. Для точного нахождения значения оптической плотности спектры описывали гауссовским распределением: участок спектра поглощения от положения максимума зеркально отражали и полученную кривую описывали гауссовской функцией. Если кривая

достаточно точно описывалась с помощью гауссовского распределения, значит, положение максимума было найдено верно (рис. 10.).

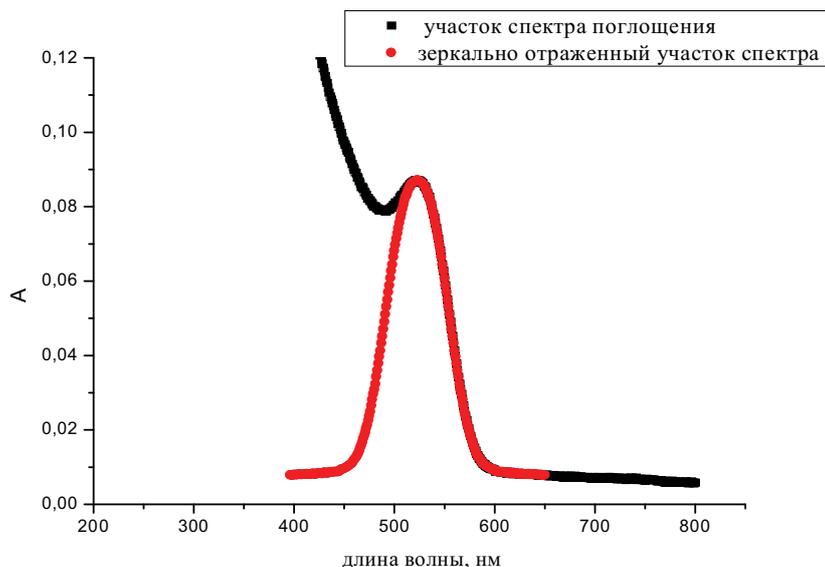


Рис. 10. Спектр поглощения КТ CdTe, полученных кипячением в течение 3 часов, с концентрацией КТ $2,89 \cdot 10^{-7}$ М. Красная линия – аппроксимация пика гауссовским распределением

4.3.3. Расчет коэффициентов экстинкции

Полученные значения интегральной величины оптической плотности наносили на графики в зависимости от концентрации квантовых точек, выраженной в моль/л и аппроксимировали линейной функцией. Искомый коэффициент экстинкции находили как тангенс угла наклона графика градуировочной зависимости (рис. 11.).

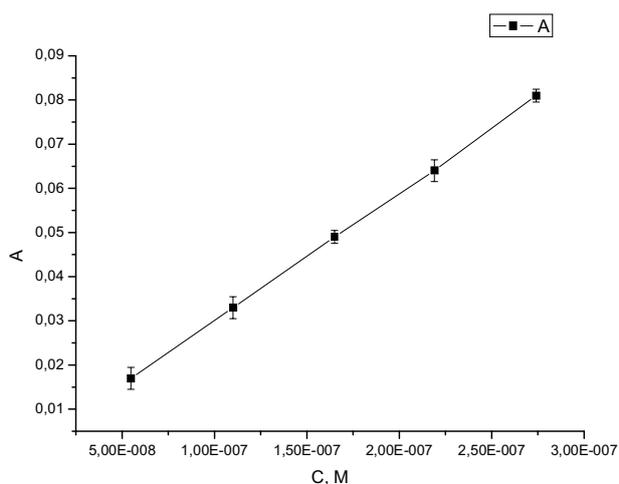


Рис. 11. Зависимость оптической плотности от концентрации КТ для образца CdTe_8h.
Уравнение зависимости: $y = (294578 \pm 6604)x$

Доверительные интервалы рассчитывали по следующей формуле:

$$\bar{\varepsilon} \pm \frac{t(P, f) \cdot S(\varepsilon)}{\sqrt{n}}, \text{ где } \bar{\varepsilon} - \text{среднее значение коэффициента экстинкции: } \bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon}{n}, S(\varepsilon) -$$

$$\text{стандартное отклонение: } S(\varepsilon) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})^2}{n-1}}, t(P, f) - \text{коэффициент Стьюдента, } n -$$

количество полученных значений коэффициента экстинкции для каждого образца. В данной работе для каждого образца было получено по 3 значения коэффициента экстинкции, т.е. $n=3$, $t(P=0,95; f=2)=4,30$. Полученные данные представлены в таблице 5.

Табл. 5. Коэффициенты экстинкции квантовых точек CdTe различного размера (P=0,95; f=2)

Время синтеза	r, нм	$\varepsilon \pm \Delta\varepsilon, 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,
10 минут	2,1	188,4±3,4
25 минут	2,3	242,6±8,4
3 часа	2,9	294,8±6,2
5 часов	3,0	285,5±2,5
8 часов	3,1	294,6±6,6
15,5 часов	3,2	424,4±2,8

По полученным данным можно сделать вывод, что коэффициенты экстинкции возрастают с увеличением размера квантовых точек. Полученные коэффициенты экстинкции можно использовать для построения калибровочных зависимостей, позволяющих быстро и просто определять концентрации водных растворов КТ CdTe, стабилизированных 2-меркаптоэтиламинол. Значения коэффициентов экстинкции представляют собой величину порядка $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Данных в литературе для точек таких размеров (от 2,1 до 3, 2 нм) нет, однако порядок величины коэффициента экстинкции для точек, полученных в данной работе, и точек большего размера (от 3,5 до 7 нм), совпадает.

Вероятность поглощения фотона меняется с ростом частиц. Чем меньше частица, тем больше у нее соотношение площади поверхности к объему. Поверхность обладает дефектами, соответственно, влияние дефектов, принимающих участие в рассеивании фотонов, для маленькой частицы значительнее, чем для больших. Значит, для частиц меньшего размера уменьшается вероятность поглощения, поэтому коэффициенты экстинкции для маленьких частиц меньше, чем для больших.

5. Выводы

- Оптимизирована методика синтеза и получения водных суспензий квантовых точек CdTe, стабилизированных 2-меркаптоэтиламиноом, размером от 2,1 до 3,2 нм. Данная методика позволяет получать КТ с максимумом люминесценции в диапазоне от 523 нм и до 586 нм;
- Определена концентрация КТ в полученных суспензиях с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Концентрация КТ в полученных образцах составила порядка 10^{-6} М;
- Определены коэффициенты экстинкции полученных суспензий (величина порядка 10^5 М⁻¹·см⁻¹). Определение коэффициентов экстинкции проводили с использованием оптической спектроскопии поглощения в УФ и видимой области. КТ, полученные в ходе данной работы, обладали максимумом поглощения в диапазоне от 492 до 549 нм;
- Полученные коэффициенты экстинкции можно использовать для построения калибровочных зависимостей, позволяющих быстро и просто определять концентрации водных растворов КТ CdTe, стабилизированных 2-меркаптоэтиламиноом.

6. Литература

1. V.I. Klimov. Nanocrystal quantum dots. From fundamental photophysics to multicolor lasing// Los Alamos Sc., 2003, V. 28, p.214-220.
2. S.W. Lee, C. Mao, C.E. Flynn. Ordering of quantum dots using genetically engineered viruses// Science, 2002, V. 296, P. 982-895.
3. R.B.Vasiliev, S.G.Dorofeev, D.N.Dirin, D.A.Belov, T.A.Kuznetsova. Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid// Mend, Comm., 2004, 14(4), 169-171.
4. Antonio R. Montoro Bustos, Jorge Ruiz Encinar, Maríra T. Fernar ndez-ArguÉ elles, Joser M. Costa-Fernandez and Alfredo Sanz-Medel. Elemental mass spectrometry: a powerful tool for an accurate characterisation at elemental level of quantum dots// Chem. Commun., 2009, 3107–3109.
5. Jinjun Sun, Ewa M.Goldys. Linear Absorption and Molar Extinction Coefficients in Direct Semiconductor Quantum Dots// J. Phys. Chem. C 2008, 112, 9261-9266.
6. http://www.portalnano.ru?read/tezaurus?definitions?molecular_beam_epitaxy.
7. P.N. Tananaev, S.G. Dorofeev, R. B. Vasil'ev, T.A. Kuznetsova. Preparation of copper-doped CdSe nanocrystals// Inorg. Mat., 2009, V. 45, P. 347-351.
8. C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices // IBM J. Res. & Dev., 2001, V. 45 No. 1, P. 47-56.
9. C.B.Murray, D.J.Norris, M.G.Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites// J. Am. Chem. Soc., 1993, V. 115 P. 8706-8715.
10. W. William, L. Qu, W. Guo. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals// Chem. Mater., 2003, V. 15, P. 2854-2860.
11. N.Gaponik, D. Talapin, A. Rogach, K. Hoppe, E. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmu1ller, H. Weller. Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes //J. Phys. Chem. B 2002, 106, 7177-7185.
12. В.А.Олейников, А.В.Суханова, И.П.Набиев. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине// Российские нанотехнологии, том 2, №1-2, 2007, 166.
13. В.Е.Борисенко, А.И.Воробьева. Нанoeлектроника, часть 2, Нанотехнология, Мн: БГУИР, 2003, 34-35.
14. http://www.nanometer.ru/2008/11/21/guantum_dots_54571.html.
15. M. Jo Ishida, N. Yasuhara, K. Kawamoto. A Si-based quantum dot light-emitting diode// Appl. Phys. Lett., 2005, V. 86, Issue 10.
16. В. Дмитриев. OLED-дисплеи// Компоненты и технологии, №6, 2003.
17. T.R. Hebner, C.C. Wu, D. Marcy, Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices// Appl. Phys. Letter., 1998, V. 72, P. 519-521.
18. http://www.rusnanonet.ru/rosnano/quantum_dots_project/articles/28860.
19. Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др. Основы аналитической химии/ кн. 2, М.: Высш. шк., 2004, 360-369, 273-328.

20. http://ru.wikipedia.org/wiki/Индуктивно_связанная_плазма_в_масспектрометрии