

СЕКЦИЯ 4
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР
SECTION 4
FORMATION OF NANOMATERIALS AND NANOSTRUCTURES

**УЛУЧШЕННЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДВУМЕРНЫХ НАНОПЛАСТИН CdTe**

А. Ахметова, А. Кайнарбай, Б. Юсупбекова, Т.Н. Нурахметов, Д. Дауренбеков
Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
ул. К. Сатпаева 2, 010000 Нур-Султан, Казахстан, aizhan.s.akhmetova@yandex.kz,
a.kainarbay@yandex.kz, bagila7@mail.ru, nurakhmetov_tn@enu.kz, duke-ddx@yandex.kz

Двумерные наноструктуры с толщиной на атомном уровне, как показывают современные исследования, являются перспективными кандидатами для различного практического применения и на сегодняшний день проходят стадию интенсивного изучения и создания разнообразных 2D структур. Коллоидный синтез является удобным инструментом получения наноструктур заданного формата, позволяет разработать функциональные возможности для таких структур. Нами освоен коллоидный синтез нанопластин теллурида кадмия (НПЛ CdTe). Исследованы условия реакции для получения образцов НПЛ лучшего качества для изучения фотофизических свойств. Выявлено, что пропионат кадмия лучший прекурсор, позволяющий получать нанопластины правильной формы, лучше контролировать ход реакции, получать меньшую популяцию иных наноструктур. Исследованы электрооптические свойства тонких пленок на основе НПЛ CdTe. Показана возможность настройки фотоотклика системы.

Ключевые слова: полупроводник; 2D структуры; CdTe; нанопластина; коллоидный синтез; лиганды.

**IMPROVED SYNTHESIS AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES
OF TWO-DIMENSIONAL CdTe NANOPATELETS**

А. Akhmetova, А. Kainarbay, Т.Н. Nurakhmetov, D. Daurenbekov
L.N. Gumilyov Eurasian National University,
2 Satpaev Str., 010000 Nur-Sultan, Kazakhstan, aizhan.s.akhmetova@yandex.kz,
a.kainarbay@yandex.kz, nurakhmetov_tn@enu.kz, duke-ddx@yandex.kz

Modern studies show that two-dimensional nanostructures with atomic-level thickness are promising candidates for various practical applications. Today they are undergoing the stage of intensive study and creation of various 2D structures. Colloidal synthesis is a convenient tool for obtaining nanostructures of a given format and allows the development of functionality for such structures. CdTe, with its low band gap ($E_g \sim 1.5$ eV), is a very interesting material for photovoltaic photodetector applications. We have presented a detailed synthesis protocol for obtaining nanoplatelets. Colloidal synthesis of cadmium telluride nanoplatelets (CdTe NPLs) was mastered. There action conditions for obtaining better quality NPL samples for studying the photophysical properties are investigated. It was revealed that cadmium propionate is the best precursor that allows one to obtain nanoplates of the correct shape, better control the course of the reaction and obtain a smaller population of other nanostructures. The results of a study of the optical and luminescent properties of the synthesized CdTe NPLs samples are presented. For the optical absorption spectrum, we can recognize a long-wavelength sharp peak corresponding to the first exciton transition electron / heavy hole (~ 499 nm), followed by a wider electron / light hole transition (~ 448 nm). The transmission electron microscope image obtained confirms the uniform growth of NPLs. The ligands replacement procedure was performed. Long-chain ligands have been replaced with short-chain ligands for optoelectronic applications to improve carrier transport. The electro-optical properties of thin films based on CdTe NPLs are investigated. The samples obtained by us with short-chain ligands were examined by IR spectrometry. The ability to customize the photoresponse of the system is shown.

Keywords: semiconductor, 2D structure, CdTe, nanoplatelets, colloidal synthesis, ligands.

Введение

Квазидвумерные полупроводниковые нанопластины становятся объектами всевозрастающего интереса вследствие благоприятных физических характеристик и во многом благодаря существенным достижениям коллоидного синтеза наноструктур. Существенным отличием нанопластин, обладающих собственной структурой, является, например, электронная структура, свойственная квантовым ямам. Эти свойства определяются толщиной НПЛ, которая может быть атомной точности. Как видно из обзора исследований [1-5], понимание того факта, что размер, форма и структура наноструктур определяют их оптоэлектронные свойства и возможность практического применения, контроль протекания реакции, условий и параметров синтеза является очень важным. Однако такой строгий контроль требует значительных усилий и в некоторых случаях может быть недостижим, например, при синтезе в промышленных масштабах [6]. В целом наноструктуры синтезируются в инертной атмосфере, в растворе путем реакции прекурсоров кадмия и селена, теллура, серы в присутствии лигандов или ПАВ, которые адсорбируются на богатой кадмием поверхности наночастиц и делает их диспергируемыми в неполярных/ полярных растворителях. Путем подбора температуры, прекурсоров кадмия и металла, лигандов можно варьировать физическими свойствами наночастиц и возможностью получения дисперсии в различных средах [7].

Теллурид кадмия CdTe с $E_g=1.5$ эВ обладает высоким коэффициентом поглощения и является полупроводником типа АПВVI с возможностью легирования как p-, так и n-типа, что предопределило появление тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей на их основе [8]. Однако широкое применение нанопластин на практике сдерживается малостью исследований НПЛ CdTe, несмотря на очевидные преимущества перед квантовыми точками (КТ). Например, узость полосы

фотолюминесценции ~ 7 нм, FWHM ~ 20 нм при комнатной температуре, что очень предпочтительно для улучшения «чистоты цвета» для определенных устройств [6]. В настоящей работе нами предпринята попытка получения совершенных образцов и изучение фотовольтаических свойств образцов НПЛ CdTe после процедур обмена лиганд.

Материалы и методы исследования

Образцы НПЛ CdTe получены по методике авторов [9] с небольшими изменениями. Синтез НПЛ CdTe проводился в кварцевой двугорлой колбе при температуре 180 °C в инертной атмосфере. В роли прекурсора кадмия нами исследованы катионные предшественники как пропионат кадмия ($Cd(prop)_2$). Этот прекурсор выбран, поскольку позволяет получать заданные образцы НПЛ CdTe, с контролируемым ростом. Отдельно приготовленный 130 мг $Cd(prop)_2$ растворен в 80 мкл олеиновой кислоте (ОА) и 10 мл 1-ODE (октодецен), после осушен и дегазирован под вакуумом при 95 °C в течение 2 ч. После нагрет в инертной атмосфере до 180 °C, при этой температуре инжектирован 100 мкл 1М TOP-Te. Цвет раствора быстро меняется и становится желто-коричневым. Реакцию останавливают по истечении 30 мин. К раствору добавляют 1 мл олеиновой кислоты, они же и лиганды. При комнатной температуре к реакционной массе добавляют 3 мл гексана и 4 мл этанола. Очистка проводится центрифугированием 10 мин при 8000 об/мин. С готовых образцов нанопластин получены ПЭМ изображения (для многократно очищенного образца НПЛ CdTe), измерены спектры оптического поглощения и фотолюминесценции при комнатной температуре. Для процедуры обмена лиганд использована методика авторов [10].

Результаты и их обсуждение

Как видно из рисунка 1, для спектра оптического поглощения можем распознать длинноволновый резкий пик,

соответствующий первому экситонному переходу электрон/тяжелая дырка (~499 нм), за которым следует более широкий для перехода электрон/легкая дырка (~448 нм) [11]. Следом измерены спектры фотолюминесценции при возбуждении фотонами с длиной волны 430 нм (рис. 1) при комнатной температуре. Изучаемые образцы обладают характерной для нанопластин узкой полосой фотолюминесценции 506 нм с небольшим стоксовым сдвигом. Широкая длинноволновая полоса фотолюминесценции, по нашему мнению, связана с наличием квантовых точек или других частиц, имеющих наряду с НПЛ CdTe в растворе (их можно заметить на снимке ПЭМ изображения, рис.2). Процесс зародышеобразования из мономеров, формирование и созревание нанопластин приведены на рисунке 3 [9]. Пропионат кадмия выбран нами, поскольку позволяет получать высокий химический выход НПЛ из реакции, нежели стеарат или ацетат кадмия, замечено из собственных исследований. Несмотря на уникальные оптические свойства НПЛ, без достижения высоких показателей транспорта носителей электрического заряда в образцах НПЛ получить высокую эффективность данных устройств будет сложно. Как отмечали авторы [12], транспортные характеристики конденсатов наночастиц определяются наличием и природой молекул ПАВ (лигандов). И как показывают исследования различных авторов, выбор молекул лигандов влияет на электрофизические и оптические свойства наночастиц.

Во второй половине работ мы провели процедуру замены лиганд, т.е. замещение исходных молекул олеиновой кислоты (длина молекул ~ 1.5 нм) на молекулы пропиламина по методике [9, 10], по ним также проведены все подготовительные работы. Факт замещения лигандов проверялся с помощью ИК- спектроскопии. Для измерения транспорта носителей заряда использована решетка из золотых электродов на стеклянной подложке, содер-

жащей 25 пар электродов с длиной 2.5 мм с интервалом 10 мкм.

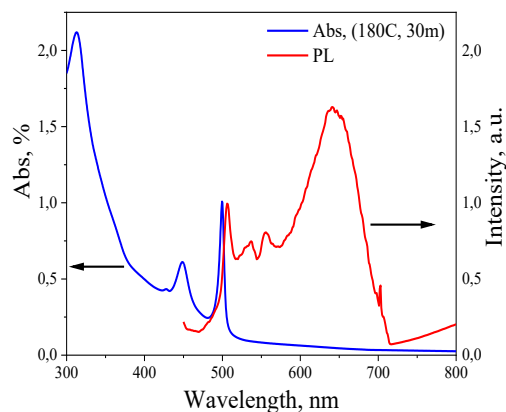


Рис. 1. Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции НПЛ CdTe
Fig. 1. Emission and absorption spectra of CdTe NPLs

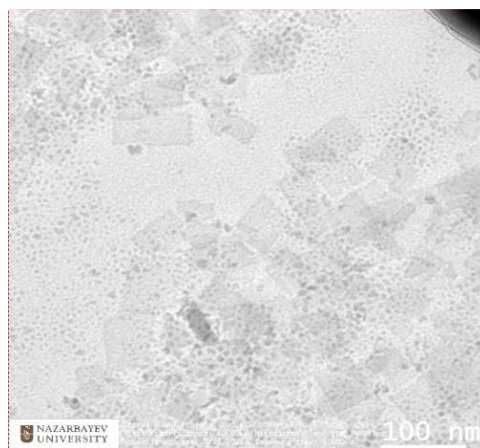


Рис. 2. ПЭМ изображения НПЛ CdTe
Fig. 2. TEM image of CdTe NPL

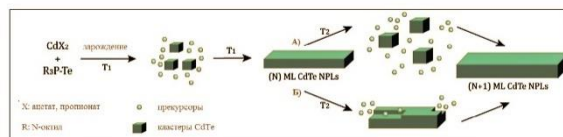


Рис. 3. Возможный механизм формирования НПЛ CdTe
Fig. 3. Possible mechanistic schemes to explain the thickness evolution CdTe NPLs

I-V измерения проводилось на солнечном симуляторе Solar AAA (Newport Corp.), включающем измерительную станцию Oriel PVIV-5A, пикоамперметр Keitley 2440, платформу с температурным контролем PVIV-TC-VAC, регистрация проводилась с помощью электрических зондов PVIV-PROBE-KIT. Как можно видеть из рисунка 4, при осаждении образцов НПЛ CdTe с исходными лигандами

ОА, он не проявляет *измеримой* проводимости. После того, как произошла замена лиганд и образцы были покрыты короткоцепочечными молекулами пропиламина, мы можем наблюдать отчетливое увеличение электрического тока. Этот эффект возможно связан с удалением несвязанных лигандов при погружении образцов НПЛ CdTe раствор пропиламина [9]. Такое различие можно также объяснить спецификой строения и размером наноструктур, как мы знаем, наличие лигандов препятствует протеканию электрического тока.

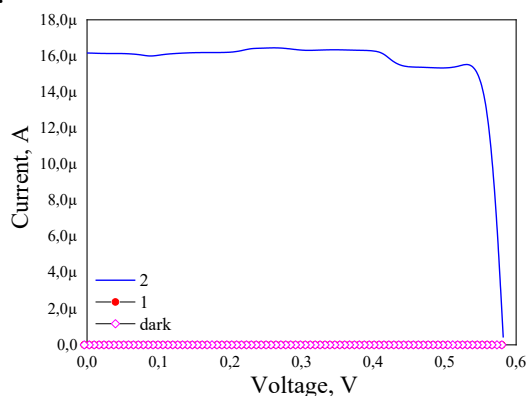


Рис. 4. ВАХ пленки НПЛ CdTe
Fig. 4. I-V curves under illumination of a film of NPLs CdTe

После замены лигандов на короткоцепочечные барьер спадает и значительно больший размер НПЛ чем КТ, например, также способствует уменьшению скачков, необходимых для достижения электродов [12]. Такое поведение НПЛ CdTe позволяет нам считать их перспективными материалами для фото и оптоэлектронных применений. Измерение темнового тока и фотосигнала указывает, что перенос носителей заряда ограничен, как считают авторы [9], отсутствием термически активированных носителей, но не их подвижностью. Мы рассчитываем в будущем провести работы по улучшению проводимости пленок НПЛ CdTe, провести работы по улучшению проводимости пленок с помощью лучшего подбора лиганд, например, электрон-донорных видов.

Заключение

В этой работе мы представляем синтез НПЛ CdTe с высокой степенью однородности по толщине. При оптимизации условия синтеза получены образцы НПЛ CdTe с размерами 70 нм. После проведения поверхностной модификации образцы протестированы на предмет фотопроводимости. Результаты измерений показывают обнадеживающие результаты для практических применений, следовательно, мы считаем их перспективными материалами для фотоэлектрических приложений.

Благодарность

Исследования были финансированы Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант №AP08856436).

Библиографические ссылки

1. Cheng Y., Arinze E.S., Palmquist N. and Thon S.M. Advancing colloidal quantum dot photovoltaic technology. *Nanophotonics* 2016; 5(1): 31-54.
2. Purcell-Milton F., Visheratina A.K., Kuznetsova V.A., Ryan A., Orlova A.O. and Gun'ko Y.K. Impact of Shell Thickness on Photoluminescence and Optical Activity in Chiral CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots. *ACS Nano* 2017; 11(9): 9207-9214.
3. Yu J., Zhang C., Pang G., Sun X.W. and Chen R. Effect of Lateral Size and Surface Passivation on the Near-Band Edge Excitonic Emission from Quasi-Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019; (11): 41821-41827.
4. Litvin A.P., Parfenov P.S., Ushakova E.V., Fedorov A.V., Artemyev M.V., Prudnikau A.V., et al. PbS Quantum Dots in a Porous Matrix: Optical Characterization. *J. Phys. Chem. C* 2013; (117): 12318-12324.
5. Van der Bok J.C., Dekker D.M., Peerlings M.L.J., Salzman B.B.V. and Meijerink A. Luminescence Line Broadening of CdSe Nanoplatelets and Quantum Dots for Application in w-LEDs. *J. Phys. Chem. C* 2020; (124): 12153-12160.
6. Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H. and Dubertret B. Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence. *Adv. Funct. Mater.* 2014; (24): 295-302.
7. Jana S., Phan T.N.T., Bouet C., Tessier M.D., Davidson P., Dubertret B. et al. Stacking and Colloidal

- dal Stability of CdSe Nanoplatelets. *Langmuir* 2015; 31(38): 10532-9.
- Yang J.-H., Yin W.-J., Park J.-S., Burst J., Metzger W.K., Gessert T., et al. Enhanced p-type dopability of P and As in CdTe using non-equilibrium thermal processing. *Journal of Applied Physics* 2015; (118): 025102.
 - Pedetti S., Nadal B., Lhuillier E., Mahler B., Bouet C., Abecassis B., et al. Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films. *Chem. Mater* 2013; (25): 2455-2462.
 - Talpin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M. and Weller H. Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine - Trioctylphosphine Oxide - Trioctylphosphine Mixture. *Nano Letters* 2001; 1(4): 207-211.
 - Vasiliev R.B., Lazareva E.P., Karlova D.A., Garshev A.V., Yao Y., Kuroda T., et al Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange. *Chem. Mater.* 2018; (30): 1710-1717.
 - Звайгзне М.А., Александров А.Е., Гольцяпин Я.В., Лыпенко Д.А., Тамеев А.Р., Никитенко В.Р., и др. Разработка и исследование фотовольтаических структур на основе слоев квантовых точек PbS с различными лигандами. *Письма в ЖТФ* 2018, 44(22): 25-32.
- ### References
- Cheng Y., Arinze E.S., Palmquist N. and Thon S.M. Advancing colloidal quantum dot photovoltaic technology. *Nanophotonics* 2016; 5(1): 31-54.
 - Purcell-Milton F., Visheratina A.K., Kuznetsova V.A., Ryan A., Orlova A.O. and Gun'ko Y.K. Impact of Shell Thickness on Photoluminescence and Optical Activity in Chiral CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots. *ACS Nano* 2017; 11(9): 9207-9214.
 - Yu J., Zhang C., Pang G., Sun X.W. and Chen R. Effect of Lateral Size and Surface Passivation on the Near-Band Edge Excitonic Emission from Quasi-Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019; (11): 41821-41827.
 - Litvin A.P., Parfenov P.S., Ushakova E.V., Fedorov A.V., Artemyev M.V., Prudnikau A.V., et al. PbS Quantum Dots in a Porous Matrix: Optical Characterization. *J. Phys. Chem. C* 2013; (117): 12318-12324.
 - van der Bok J.C., Dekker D.M., Peerlings M.L.J., Salzmann B.B.V. and Meijerink A. Luminescence Line Broadening of CdSe Nanoplatelets and Quantum Dots for Application in w-LEDs. *J. Phys. Chem. C* 2020; (124): 12153-12160.
 - Chen Z., Nadal B., Mahler B., Aubin H. and Dubertret B. Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence. *Adv. Funct. Mater.* 2014; (24): 295-302.
 - Jana S., Phan T.N.T., Bouet C., Tessier M.D., Davidson P., Dubertret B. et al. Stacking and Colloidal Stability of CdSe Nanoplatelets. *Langmuir* 2015; 31(38):10532-9.
 - Yang J.-H., Yin W.-J., Park J.-S., Burst J., Metzger W.K., Gessert T., et al. Enhanced p-type dopability of P and As in CdTe using non-equilibrium thermal processing. *Journal of Applied Physics* 2015; (118): 025102.
 - Pedetti S., Nadal B., Lhuillier E., Mahler B., Bouet C., Abecassis B., et al. Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films. *Chem. Mater* 2013; (25): 2455-2462.
 - Talpin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., Haase M. and Weller H. Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine - Trioctylphosphine Oxide - Trioctylphosphine Mixture. *Nano Letters* 2001; 1(4): 207-211.
 - Vasiliev R.B., Lazareva E.P., Karlova D.A., Garshev A.V., Yao Y., Kuroda T., et al Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange *Chem. Mater.* 2018; (30): 1710-1717.
 - Zvaygzne M.A., Aleksandrov A.E., Gol'tyapin Ya.V., Lypenko D.A., Tameev A.R., Nikitenko V.R., i dr. Razrabotka i issledovanie fotovol'taicheskikh struktur na osnove sloev kvantovykh tochek PbS s razlichnymi ligandami. *Pis'ma ZhTF* 2018, 44(22): 25-32. (In Russian).