

# Отчет о выполнении лабораторной работы «Изучение кинетики образования коллоидных квантовых точек $ZnO$ »

выполнили Лим Владимир, Розраенко Кирилл, группа Б04-202

## Цель работы

Изучить кинетику образования ККТ  $ZnO$ , а именно продемонстрировать рост размера точек с течением времени от начала химической реакции. Построить график зависимости размера ККТ от времени.

## Теоретическая справка

Коллоидные квантовые точки – полупроводниковые нанокристаллы с диаметром полупроводникового ядра от 2 до 20 нм, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов  $CdSe$ ,  $CuInS_2$ ,  $InP$ ,  $PbS$ ,  $PbSe$ ,  $HgTe$  и т.д. В состав точек входит от нескольких тысяч до сотен тысяч атомов. Для придания долговременной коллоидной стабильности коллоидные квантовые точки покрыты монослоем стабилизатора («шубой» из органических молекул-лигандов).

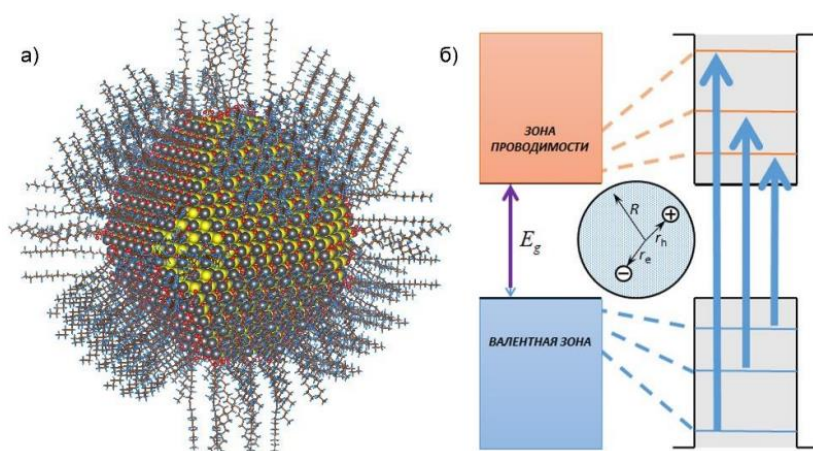
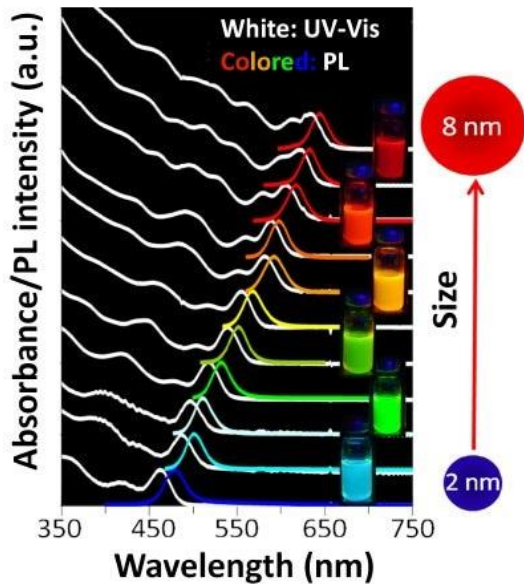


рис. 1. а) Квантовая точка, покрытая лигандным слоем из молекул олеиновой кислоты. б) зонная структура полупроводника.

Квантовые точки по своим размерам намного больше молекул люминофоров или молекулярных кластеров. Коллоидные квантовые точки объединяют физические и химические свойства молекул с оптоэлектронными свойствами полупроводников.

Принципиальное отличие квантовых точек от объемного полупроводника состоит в том, что их энергетический спектр дискретен. Электрон в нанокристалле ведет себя, как в трехмерной потенциальной яме. Имеется несколько стационарных уровней энергии для электрона и дырки с

характерным расстоянием между ними  $\frac{\hbar^2}{2md^2}$ , где  $d$  – это диаметр нанокристалла (квантовой точки). Следовательно, размер квантовой точки определяет ее энергетический спектр. При переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в квантовой точке излучается или поглощается фотон, в этом она ведет себя аналогично атому. Таким образом, меняя размер КТ, мы сможем управлять ее спектром поглощения/люминесценции.



граф. 1. Наглядный вид зависимости спектра фотолюминесценции ККТ CdSe от их размера.

В данном эксперименте квантовые точки будут образовываться и находиться в виде так называемого коллоидного раствора (среда - изопропанол). Способность ККТ находиться в виде таких растворов – одно из важнейших их свойств, применяемых на практике.

Увеличение эффективной ширины запрещенной зоны  $E_g$  у ККТ является одним из проявлений квантово-размерного эффекта. Такое поведение электрон-дырочной пары в наночастице сводится к задаче частицы в потенциальной яме из квантовой механики и описывается формулой Брюса:

$$E_g = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2}{2d^2} \left( \frac{1}{m_e m_e^*} + \frac{1}{m_e m_h^*} \right) - \frac{3,6e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} - \frac{4,895e^4}{(4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar)^2} \left( \frac{1}{m_e m_e^*} + \frac{1}{m_e m_h^*} \right)^{-1} \quad (1)$$

Здесь  $E_g^{bulk}$  – ширина запрещенной зоны ZnO как макроскопического материала,  $\hbar$  - постоянная Планка,  $d$  – размер наночастицы,  $m_e^*$  и  $m_h^*$  – эффективные массы электрона и дырки соответственно,  $m_e$  и  $e$  – соответственно масса и заряд свободного электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды. Второй член обусловлен увеличением энергии в

потенциальной яме за счет локализации, а третий – кулоновским взаимодействием дырки и электрона.

Для материала  $ZnO$  известно:

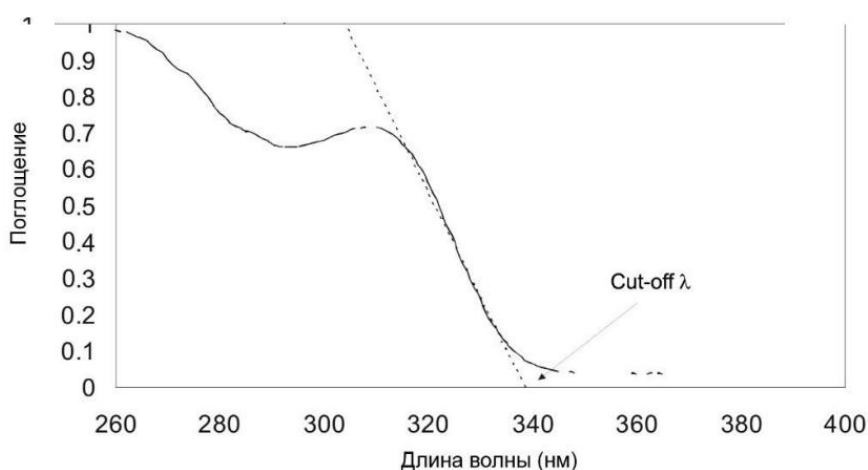
$$E_g^{bulk} = 3,4 \text{ эВ}$$

$$m_e^* = 0,24$$

$$m_h^* = 0,45$$

$$\varepsilon = 3,7$$

Пример спектра поглощения ККТ  $ZnO$  выглядит следующим образом:



граф. 2. Спектр

поглощения ККТ  $ZnO$  некоторого размера.

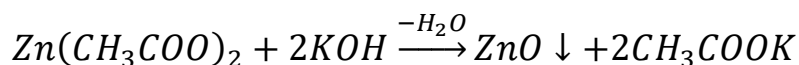
Для определения пороговой длины волны  $\lambda_c$  ( $E_g = \frac{hc}{\lambda_c}$  (2)) необходимо провести касательную к линейной части кривой спектра и найти точку ее пересечения с горизонтальной осью  $\lambda$ .

### Описание установки и хода эксперимента

Оборудование и материалы: гидроксид калия (х.ч.), ацетат цинка дигидрат (х.ч.), изопропанол (х.ч.), колба на 50 мл – 2 шт, колба на 100 мл – 1 шт, шприцы на 5 мл – 2 шт, аналитические весы, мерный цилиндр, секундомер, ёмкость с ледяной баней, спектрофотометр, кюветы толщиной 1 см – 2 шт.

Для начала, приготовим раствор, состоящий из 0,02 ммоль  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  и 16 мл изопропанола. Раствор готовим в колбе на 50 мл на водяной бане при температуре  $t^\circ = 65^\circ C$ . 8 мл получившегося раствора переносим в колбу на 100 мл и добавляем 84 мл изопропанола. Полученную смесь

охлаждаем на ледяной бане до  $t^{\circ} = 0^{\circ}\text{C}$ . Далее, приготовим 30 мл 0,02 М раствора  $\text{KOH}$  в изопропанолe. Для растворения  $\text{KOH}$  используем ультразвуковую ванну. 8 мл получившегося раствора добавляем к раствору  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , засекаем время на секундомере и начинаем греть на водяной бане при  $t^{\circ} = 65^{\circ}\text{C}$ . С этого момента начинается реакция образования и роста коллоидных наночастиц  $\text{ZnO}$ :

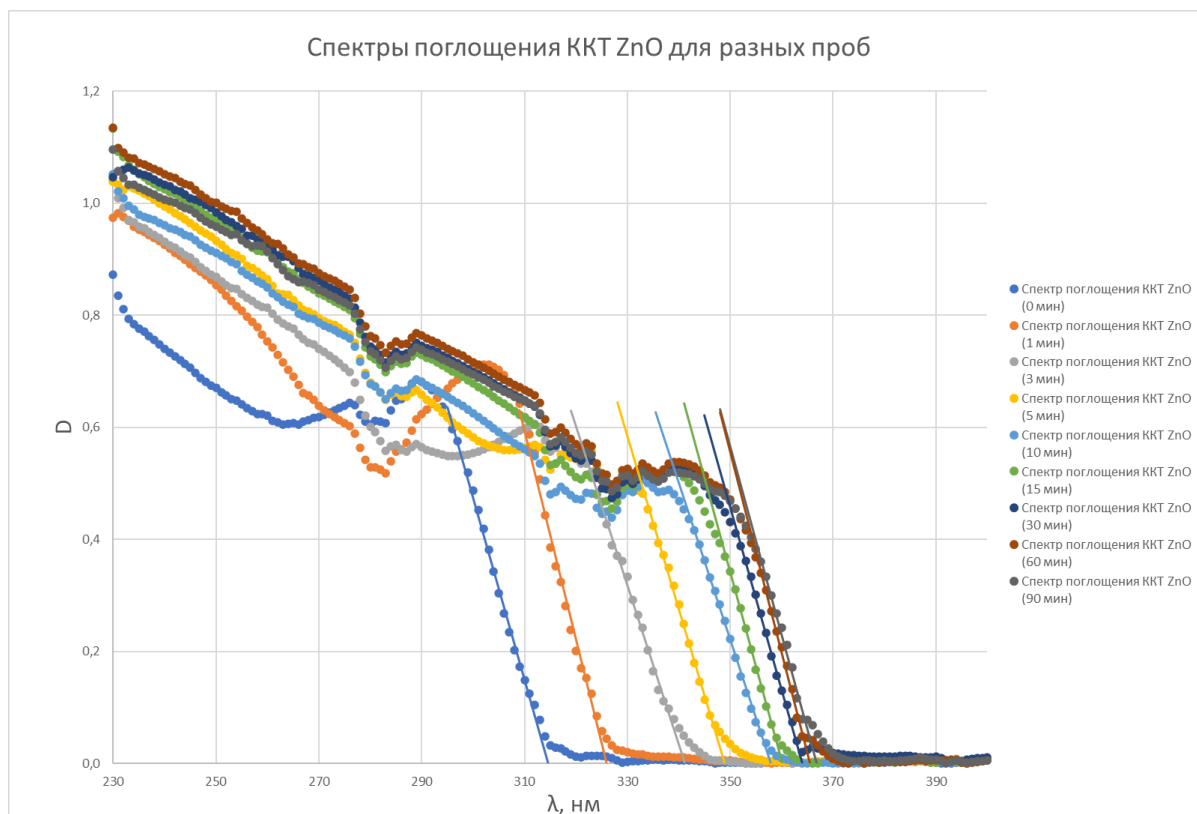


$n\text{ZnO} = (\text{ZnO})_n \downarrow$  (здесь также играет роль наличие в растворе избытка лигандов, а именно молекул изопропанола)

С помощью шприца будем отбирать пробы объемом 2 мл в кюветы спустя 0, 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60 и 90 мин от начала реакции. Кюветы предварительно необходимо промыть изопропанолом с помощью второго шприца.

Кювету с пробой необходимо своевременно поместить в спектрофотометр и измерить спектр поглощения смеси в ней в диапазоне длин волн 230–400 нм (ноль спектральной линии предварительно установим на чистом изопропанолe).

В результате получим следующие спектры для всех проб:



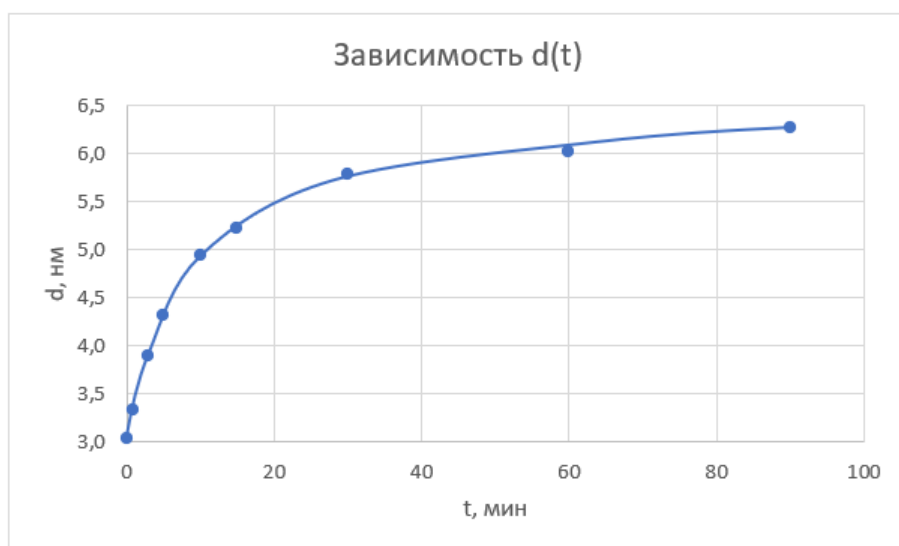
граф. 3.

На линейных участках получившихся спектров построим аппроксимирующие прямые и найдем точки их пересечения с осью  $\lambda$  (значения  $\lambda_c$ ). Зная значения  $\lambda_c$  для каждой пробы, определим соответствующие значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  и размера наночастиц  $d$  (формулы (1) и (2)):

t, мин	$\lambda_c$ , нм	$E_g$ , эВ	d, нм
0	315,03	3,936	3,05
1	325,81	3,806	3,33
3	341,17	3,635	3,89
5	349,03	3,553	4,31
10	357,30	3,470	4,95
15	360,00	3,444	5,23
30	364,12	3,405	5,79
60	365,43	3,393	6,02
90	366,69	3,382	6,28

табл. 1. Экспериментальные и расчетные данные.

Построим график зависимости  $d(t)$ :



граф. 4.

## Вывод

В ходе работы нам удалось провести синтез ККТ  $ZnO$ , а также измерить спектры проб, взятых в разные моменты времени, в УФ диапазоне длин волн. Спектры на графике 3 наглядно демонстрируют наличие квантово-размерного эффекта, а именно зависимость оптических свойств наночастиц от их размера. Используя метод графика Тауца для поиска ширины запрещенной зоны полупроводника и формулу Брюса, нам удалось получить зависимость усредненного размера наночастиц  $d$  от времени  $t$  с начала реакции. Характер зависимости, видимый на графике 4, показывает, что размер наночастиц со временем асимптотически приближается к некоторому постоянному значению. Это можно объяснить тем, что по мере роста

наночастиц, им становится все труднее агрегировать друг с другом, за счет того, что лигандная оболочка из молекул изопропанола все надежнее экранирует наночастицы друг от друга. При  $t \rightarrow +\infty$  процесс агрегации практически прекращается. К тому же, значительное уменьшение температуры смеси до около  $0^{\circ}\text{C}$  также способно почти полностью остановить рост ККТ, что является важным фактором для хранения и последующего использования таких коллоидных растворов.