

DISS. ETH NO. 29262

Multinary Chalcogenide Nanocrystals: Synthesis, Characterisation and Electronic Structure Modelling

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Annina Madleina Moser

MSc. ETH in Interdisciplinary Sciences

born on 5. October 1992

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Vanessa C. Wood, examiner

Prof. Dr. Maria Ibáñez, co-examiner

Prof. Dr. Mathieu M. Luisier, co-examiner

2023

Abstract

Semiconductor chalcogenide nanocrystals have been in the limelight of material research since the 1990s. Diverse fields such as thermoelectrics, photovoltaics, photodetection or biomedical imaging benefit from the extensive library of nanomaterials and their particular physical and chemical properties. Containing a few 100s to 10'000s of atoms, these particles exhibit unique size-dependent properties due to quantum confinement. Initially focused on binary materials such as cadmium selenide and lead sulfide, synthesis protocols rapidly expanded to diverse types of nanocrystals containing multiple elements with composition, shape and surface control. Earth-abundant and low-toxic elements replace cadmium, lead and mercury for increased sustainability and heterogeneous structures such as inorganic shells further diversify achievable properties.

Chalcogenide nanocrystals typically display a periodic arrangement of various positively charged metal cations and negatively charged anions (sulphur, selenium and tellurium), forming a crystal lattice. The lattice type depends on various factors such as composition and temperature. Within a solid solution, the relative atomic concentration changes while lattice symmetry is preserved. The crystal may contain an array of disorder and defects, which may significantly impact electronic, optical and thermal properties. While the structure is non-trivial to investigate due to the small crystallite

size, advanced measurement and modelling techniques such as electron microscopy and X-ray spectroscopy reveal structure-property relations. Combining complementary methods enables detailed insight into the structure of homogeneous and heterogeneous particles as well as dynamic processes.

The aim of this thesis is to extend the scope of nanocrystal synthesis, investigate composition dependent properties, as well as understand the nature of atomic ordering in the nanocrystal lattice and implications for measurable optical properties. Resulting precisely designed, uniform nanocrystals will enable the bottom-up fabrication of highly functional devices for a variety of applications.

The synthesis development of multinary nanocrystals requires rigorous balancing of precursor reactivity. Relevant synthesis parameters were evaluated to produce stoichiometric silver-antimony-telluride (AgSbTe_2) nanocrystals with small sizes and narrow size distributions. Composition control was achieved through adjusting the cation precursor ratio. A significantly larger solid solution range than known in bulk Ag-Sb-Te was enabled due to nanoscaling. This increased composition tunability may further enhance thermoelectric properties previously measured in AgSbTe_2 .

The detailed study of synthesis parameters and resulting nanocrystal properties reveals elaborate details on synthesis dynamics. The elemental composition of copper-antimony-selenide nanocrystals depends on time, temperature and precursor concentrations. Studying these trends illuminates the growth mechanism and permits predictable synthesis of highly uniform, stoichiometric Cu_3SbSe_4 and off-stoichiometric nanocrystals. The defect tolerance is increased compared to bulk, leading to a larger composition range without phase separation. With tight-binding computational modelling the resulting trend is correlated with an increased presence of copper vacancies. This combined study of experiment and electronic structure modelling provides the basis for future development of Cu_3SbSe_4 for

mid-infrared absorption and thermoelectric devices.

Ordered Vacancy Compounds within the silver-indium-selenide solid solution (such as $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$) are promising materials for biomedical imaging and energy harvesting and exhibit a periodic arrangement of vacancies and different cations. Tight-binding statistics reveal superior optical properties for a homogeneous distribution of cations in the crystal lattice. Inorganic zinc selenide shell growth synthesis significantly increases photoluminescence. Maximum values are measured up to two days of room temperature storage after shell growth. This phenomenon is linked to slow cation rearrangement with simulations and time-dependent photoluminescence measurements.

These results promise widespread possibilities for developing novel chalcogenide nanocrystals. The understanding and control of lattice ordering is crucial for device performance and should be diligently studied in relevant nanomaterials. An interdisciplinary approach integrating experimental and computational methods will fuel the development of tailored nanomaterials, enabling desperately sought for technological advances for a more sustainable society.

Zusammenfassung

Chalkogenid-Halbleiternanokristalle stehen seit den 1990er Jahren im Rampenlicht der Materialforschung. Diverse Bereiche wie Thermoelektrik, Photovoltaik, Photodetektion oder biomedizinische Bildgebung profitieren von der umfangreichen Bibliothek von Nanomaterialien und ihren besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Diese Teilchen, die nur wenige 100 bis 10'000 Atome enthalten, weisen aufgrund des Quanten-Confinement Effekts einzigartige grössenabhängige Eigenschaften auf. Während man sich anfänglich auf binäre Materialien wie Cadmiumselenid und Bleisulfid beschränkte, wurden die Syntheseprotokolle rasch auf Nanokristalle aus drei und mehr Elementen ausgeweitet, deren Zusammensetzung, Form und Oberflächenstruktur gesteuert werden können. Kostengünstige und ungiftige Elemente ersetzen Cadmium, Blei und Quecksilber für eine verbesserte Nachhaltigkeit, und heterogene Strukturen wie anorganische Schalen erweitern die erzielbaren Eigenschaften weiter.

Chalkogenid-Nanokristalle weisen typischerweise eine periodische Anordnung von diversen positiv geladenen Metallkationen und negativ geladenen Anionen (Schwefel, Selen und Tellur) auf, die ein Kristallgitter bilden. Die Symmetrie des Gitters hängt von verschiedenen Faktoren wie Zusammensetzung und Temperatur ab. In einem Mischkristall ändert sich die relative Atomkonzentration, während die Gittersymmetrie erhalten bleibt. Das Kristallgitter kann eine Reihe

von Fehlstellen enthalten, die sich erheblich auf die elektronischen, optischen und thermischen Eigenschaften auswirken können. Während die Struktur aufgrund der geringen Kristallitgrösse nicht trivial zu untersuchen ist, zeigen fortschrittliche Mess- und Modellierungsverfahren wie Elektronenmikroskopie und Röntgenspektroskopie die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften auf. Die Kombination komplementärer Methoden ermöglicht detaillierte Einblicke in die Struktur homogener und heterogener Partikel sowie in dynamische Prozesse.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Möglichkeiten der Nanokristallsynthese zu erweitern, die von der Zusammensetzung abhängigen Eigenschaften zu untersuchen sowie die Art der atomaren Ordnung im Nanokristallgitter und die Auswirkungen auf messbare optische Eigenschaften zu verstehen. Die daraus resultierenden präzise entworfenen, einheitlichen Nanokristalle werden die Bottom-up-Fertigung hochfunktioneller Applikationen für eine Vielzahl von Anwendungen ermöglichen.

Die Entwicklung der Synthese von multinären Nanokristallen erfordert eine sorgfältige Abwägung der Reaktivität der Ausgangsstoffe. Die relevanten Syntheseparameter wurden evaluiert, um kleine stöchiometrische Silber-Antimon-Tellurid (AgSbTe_2) Nanokristalle mit schmalen Grössenverteilungen herzustellen. Die Kontrolle der Zusammensetzung wurde durch die Anpassung des Kationenvorläuferverhältnisses erreicht. Durch die Nanoskalierung wurde ein deutlich grösserer Mischkristallbereich als bei makroskopischem Ag-Sb-Te möglich. Diese erweiterte Variabilität der Zusammensetzung könnte die thermoelektrischen Eigenschaften weiter verbessern, die zuvor in AgSbTe_2 gemessen wurden.

Die detaillierte Untersuchung der Syntheseparameter und der sich daraus ergebenden Nanokristalleigenschaften offenbart ausführliche Details zur Synthesedynamik. Die elementare Zusammensetzung der Kupfer-Antimon-Selenid-Nanokristalle hängt von der Zeit, der Temperatur und den Konzentrationen der Ausgangsstoffe ab. Die Untersuchung dieser Trends gibt Aufschluss über den

Wachstumsmechanismus und ermöglicht eine vorhersagbare Synthese hochgradig einheitlicher, stöchiometrischer Cu_3SbSe_4 und nicht-stöchiometrischer Nanokristalle. Die Fehlstellentoleranz ist im Vergleich zu makroskopischen Materialien erhöht, was zu einem grösseren Zusammensetzungsbereich ohne Phasentrennung führt. Mit Hilfe von Tight-Binding Simulationen wird der resultierende Trend mit einer erhöhten Präsenz von Kupfer-Leerstellen korreliert. Diese kombinierte Studie von Experiment und elektronischer Strukturmodellierung bildet die Grundlage für die künftige Entwicklung von Cu_3SbSe_4 für Absorptionsgeräte im mittleren Infrarotbereich sowie für thermoelektrische Anwendungen.

Geordnete Leerstellenverbindungen im Silber-Indium-Selenid- Mischkristall (wie etwa $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$) sind vielversprechende Materialien für die biomedizinische Bildgebung und Energiegewinnung und weisen eine periodische Anordnung von Leerstellen und verschiedenen Kationen auf. Statistische Tight-Binding Simulationen zeigen, wie eine homogene Verteilung der Kationen im Kristallgitter zu besseren optischen Eigenschaften führt. Die Synthese einer anorganische Zinkselenid-Schale erhöht die Photolumineszenz erheblich. Maximalwerte werden bis zu zwei Tagen nach dem Schalenwachstum und Lagerung bei Raumtemperatur gemessen. Dieses Phänomen wird durch Simulationen und zeitabhängige Photolumineszenzmessungen mit einer langsamen Kationenumstrukturierung in Verbindung gebracht.

Diese Ergebnisse versprechen weitreichende Möglichkeiten für die Entwicklung neuartiger Chalkogenid-Nanokristalle. Das Verständnis und die Kontrolle der Gitterordnung sind entscheidend für die Leistung von Applikationen und sollten in relevanten Nanomaterialien sorgfältig untersucht werden. Ein interdisziplinärer Ansatz, der experimentelle und rechnerische Methoden integriert, wird die Entwicklung von massgeschneiderten Nanomaterialien vorantreiben und den dringend benötigten technologischen Fortschritt für eine nachhaltigere Gesellschaft ermöglichen.