

На правах рукописи



Мордвинова Наталья Евгеньевна

**КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ФОСФИДА ИНДИЯ,
ЛЕГИРОВАННЫЕ ЦИНКОМ**

(Специальность 02.00.01 – неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва

2017

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель: **Кузнецова Татьяна Александровна**
кандидат химических наук
доцент

Официальные оппоненты: **Бричкин Сергей Борисович**
доктор химических наук
ст. научный сотрудник
(ИПХФ РАН)

Кононов Николай Николаевич
кандидат физико-математических наук
ст. научный сотрудник
(ИОФ РАН имени А.М.Прохорова)

Ведущая организация: Физический институт им. П.Н. Лебедева
РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится 03 марта 2017 года в 15 час. 00 мин. на заседании Диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119991, Москва, Ленинские горы д. 1, стр. 11, кафедра химической технологии и новых материалов, ауд. 208.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2016 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета кандидат химических наук



Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последнее время сильно вырос интерес к квантовым точкам (КТ) – наночастицам полупроводника, размер которых по всем трем пространственным координатам меньше удвоенного Боровского радиуса экситона в данном материале. Трехмерное ограничение движения носителей заряда в КТ приводит к появлению квантовых размерных эффектов, благодаря которым оптические и электронные свойства КТ зависят не только от их химического состава, но и от размера нанокристаллов. Зависимость оптоэлектронных свойств КТ от размера дает большой потенциал для их практического применения.

КТ могут быть синтезированы для различных групп полупроводниковых материалов, однако практическое применение большинства КТ затруднено из-за наличия в них токсичных элементов (CdSe, CdS) или из-за очень большой величины E_g (халькогениды цинка). Квантовые точки фосфида индия выгодно отличаются от других КТ отсутствием в них токсичных элементов, оптимальной величиной E_g , а также большим Боровским радиусом экситона, что позволяет изменять их оптические свойства в более широком диапазоне по сравнению с другими КТ. Несмотря на высокую привлекательность для практического применения КТ InP, их синтез на данный момент является довольно сложным и длительным процессом, в котором используются дорогостоящие, ядовитые и огнеопасные источники фосфора, такие как трис(триметилсилил)фосфин ($P(TMS)_3$). Поиск альтернативных источников фосфора и разработка методов синтеза с их использованием является актуальной задачей. Одним из альтернативных источников фосфора может служить газообразный фосфин.

Легирование нанокристаллов существенно влияет на электронные, магнитные и оптические свойства КТ, что расширяет область их применения в различных сферах. В результате синтетических трудностей на данный момент известно небольшое число работ, посвященных легированию КТ InP: марганцем, медью и европием. В то же время известно, что для модификации свойств

объемного InP проводят легирование цинком. Добавление цинка к КТ InP упоминалось в литературе в контексте наращивания оболочки более широкозонного полупроводника ZnSe или ZnS для увеличения интенсивности люминесценции. Легирование цинком КТ InP и влияние примеси на их энергетическую структуру в литературе не рассматривалось.

Таким образом, **целью данной работы** являлась разработка методики синтеза коллоидных квантовых точек фосфида индия, легированных цинком, и исследование влияния легирующей примеси на свойства синтезированных КТ.

В качестве **метода синтеза** КТ использовали инъекцию прекурсоров в горячий высококипящий органический растворитель.

В качестве **методов исследования** использовали рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), в том числе и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР), а также темнопольную просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПРЭМ), полученную в электронах с большим углом рассеяния, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию с возбуждением электронным пучком на ПЭМ (EDX), масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), оптические методы: спектроскопию поглощения, ИК-спектроскопию, люминесцентную спектроскопию, в том числе времяразрешенную спектроскопию и люминесцентную спектроскопию при пониженной температуре (77.4 К).

Научная новизна работы. В работе разработана методика синтеза легированных цинком квантовых точек In(Zn)P с использованием фосфина в качестве источника фосфора, который не применяли ранее для легирования КТ InP. Впервые определено влияние примеси цинка на энергетическую структуру

КТ InP, выявлены зависимости оптических свойств КТ от количества вводимой примеси в широком диапазоне содержания примеси, $M=n_{Zn}:n_{In}$ от 0 до 1. Определено радиальное распределение примеси в объеме КТ.

Практическая значимость работы. Существенное число текущих исследований нацелено на использование КТ в светоизлучающих устройствах и биологических маркерах, а также солнечных батареях, сенсорах и лазерах. КТ InP представляют большой интерес для практического применения, поскольку не содержат в своем составе токсичных соединений и отличаются высокой стабильностью. Большое значение для практического применения имеет взаимное расположение энергетических уровней КТ InP, величина Боровского радиуса экситона. Предложенный в данной работе подход, который заключается в использовании фосфина в качестве источника фосфора, имеет большое практическое значение и подходит для масштабирования, поскольку не требует применения сложного оборудования. Газообразное состояние фосфина значительно облегчает его дозирование при синтезе. Кроме того, фосфин является недорогим и доступным источником фосфора. Разработанный метод синтеза КТ обеспечивает контролируемый рост КТ и узкое распределение по размерам наночастиц. Легирование КТ фосфида индия цинком существенно влияет на электронные и оптические свойства, что расширяет область их применения в различных сферах.

На защиту выносятся следующие результаты и положения:

1) Разработана методика синтеза КТ InP с использованием фосфина в качестве источника фосфора, определена зависимость свойств КТ InP от условий синтеза.

2) Разработана методика синтеза легированных цинком КТ In(Zn)P с использованием фосфина в качестве источника фосфора, выявлена зависимость оптических свойств легированных КТ In(Zn)P от количества вводимой примеси.

3) Определен состав, распределение частиц по размерам, положение атомов примеси цинка в структуре легированных КТ In(Zn)P.

4) Разработана методика наращивания оболочки более широкозонных полупроводников ZnSe и ZnS на легированные КТ In(Zn)P в условиях синтеза с использованием фосфина для увеличения стабильности синтезированных КТ.

Апробация работы. По результатам настоящей работы представлены доклады на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2013», «Ломоносов 2014», «Ломоносов 2015», «Ломоносов 2016» (Москва, 2013, 2014, 2015, 2016 гг.), XII Международной конференции наноструктурированных материалов «NANO 2014» (Москва, 2014 г.), Международной конференции по нанотехнологиям «Nanotech France 2015» (Париж, 2015 г.), 13 Международной конференции нанонаук и нанотехнологий «NN16» (Салоники, 2016 г.).

Публикации. Содержание работы представлено в текстах трех научных статей в реферируемых, высокорейтинговых зарубежных журналах, а также в тезисах семи докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 158 страницах, содержит 98 рисунков, 11 таблиц, 129 ссылок на литературные источники и 7 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, цель исследований, обозначены основные подходы и методы исследования, показана научная новизна и значимость работы.

В обзоре литературы приводятся общие сведения о коллоидных КТ, включая теоретическое описание квантово-размерных эффектов, особенности оптических свойств КТ, сведения о методах синтеза нанокристаллов в растворе. Особое внимание уделено условиям получения нанокристаллов с узким распределением по размерам, подробно рассмотрен вопрос стабилизации поверхности КТ. Выявлены характерные особенности коллоидного синтеза КТ АЗВ5, отмечено, что реакции дегалосилилирования являются на данный момент самыми распространенными для получения КТ InP, однако имеют ряд существенных недостатков, в связи с чем активно ведется поиск альтернативных источников фосфора. Отдельно рассмотрен вопрос постсинтетической обработки, включающей размерно-селективное осаждение, фотохимическое травление, наращивание полупроводниковой оболочки, перевод в водную фазу, легирование. Постсинтетическая обработка позволяет существенно модифицировать исходные свойства синтезированных образцов: уменьшить распределение по размерам, увеличить интенсивность люминесценции, «настроить» длину волны люминесценции и поглощения за счет изменения среднего размера частиц или введения оптически-активной примеси. Раздел, посвященный легированию, включает общие сведения о влиянии легирования на оптоэлектронные свойства КТ и о методах синтеза легированных КТ. Стоит отметить, что процесс легирования КТ можно отнести к постсинтетической обработке условно, поскольку большая часть методов получения легированных КТ подразумевает введение примеси на начальных этапах синтеза. Легирование КТ фосфида индия освещено в литературе мало. В работе приведен обзор по легированию КТ InP марганцем, медью и европием. В основе этих работ лежит реакция дегалосилилирования. В завершение обзора литературы сформулирована постановка задачи, в которой подробно описаны принцип выбора объектов исследования, основные направления работы и подходы, применяемые для достижения целей, поставленных в работе.

Экспериментальная часть. В качестве исходных реагентов использовали серу (осч), селен (осч), аргон высокой чистоты, основной карбонат индия (хч), ледяную уксусную кислоту (хч), уксусный ангидрид (чда), ацетат цинка дигидрат (хч), фосфин (смесь с аргонем 1:1 марка 1, содержание PH_3 50.4 %), три-н-октилфосфин оксид (ТОРО, 90 %), три-н-октилфосфин (ТОР, 97 %), миристиновую кислоту (98 %), олеиновая кислота (90 %). В качестве растворителей и осадителей использовали гексан (чда), толуол (хч), хлороформ (хч), ацетон (хч), октадецен (ODE, 90 %), ацетонитрил (99.9 %), спирт этиловый (96.5 %). При травлении использовали раствор плавиковой кислоты HF (40 % водный раствор, чда), бутанол (ч). Для определения квантового выхода люминесценции использовали родамин 6Ж (чда).

Прекурсоры, содержащие индий (безводный ацетат индия) и халькогены (2 М растворы TOPSe и TOPS в TOP), приготовили заранее. Ацетат индия получали из основного карбоната индия и смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида при кипячении. Растворы TOPSe и TOPS готовили из порошка селена или серы и триоктилфосфина при перемешивании и нагревании (TOPSe) или без нагревания (TOPS).

В работе использовали метод инъекции в горячий высококипящий органический растворитель. Все синтезы КТ проводили в кварцевой колбе на 15 мл при перемешивании в атмосфере аргона. В основе синтеза КТ InP лежит следующая схема: $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + \text{лиганд} + \text{PH}_3 \rightarrow \text{КТ InP-лиганд} + \text{CH}_3\text{COOH}\uparrow$

Навеску ацетата индия и лиганда (точность взвешивания ± 0.5 мг) в ODE нагревали до заданной температуры (колебания показаний температуры составляли не более ± 1 °C) и выдерживали в течение 1 часа для удаления уксусной кислоты из реакционной массы, затем пропускали избыток фосфина двумя контролируемыми порциями по одной секунде. После пропускания фосфина реакционную массу либо сразу охлаждали до комнатной температуры (проводили закаливание), либо выдерживали в течение 15 минут при температуре синтеза и затем охлаждали. В ходе синтеза нелегированных КТ

варьировали температуру синтеза (от 160 °С до 300 °С) и тип стабилизатора (миристиновая, олеиновая кислоты или смесь ТОР/ТОРО).

Синтез легированных образцов проводили аналогично синтезу нелегированных КТ при температуре 230° С с той разницей, что навеску ацетата цинка помещали в колбу вместе с остальными прекурсорами в начале синтеза. В процессе синтеза варьировали мольное соотношение $n_{\text{Zn}}:n_{\text{In}}$ (M_0) в реакционной массе (от 0.5 до 5) и тип стабилизатора.

Наращивание оболочки из ZnX ($\text{X}=\text{Se}, \text{S}$) на легированные КТ с различным содержанием цинка проводили без выделения КТ из реакционной массы. После завершения синтеза ядер $\text{In}(\text{Zn})\text{P}$ при 230° С, через 15 минут после пропускания фосфина, в раствор вводили эквимольное цинку количество ТОРХ. Затем температуру повышали до 300 °С и при этой температуре выдерживали образец в течение 1 часа. После завершения синтеза колбу охлаждали до комнатной температуры и проводили очистку образца.

Для очистки образцов от непрореагировавших прекурсоров и побочных продуктов использовали методику многократного переосаждения из неполярного растворителя полярными осадителями (ацетоном, ацетонитрилом). После добавления осадителя образец центрифугировали, раствор декантировали, а получившийся осадок КТ растворяли в гексане или толуоле. Также в работе использовали альтернативный способ очистки образцов – электрофорез. Электрофорез проводили в ацетоне, с электродами в виде пластинок из нержавеющей стали, осаждение проходило на аноде при напряжении 1 кВ в течение ~1 минуты. Осадок с анода смывали гексаном или толуолом. Потери образца при таком методе очистки незначительны.

Травление плавиковой кислотой проводили на воздухе. Для травления в золь КТ в бутаноле, добавляли небольшое количество ТОРО, после чего вносили раствор HF в бутаноле (1:10). Образцы травили в темноте и при дневном освещении в течение нескольких дней, а также с облучением ксеноновой лампой. Продолжительность травления с облучением не превышала 10 минут.

Для исследования синтезированных образцов использовали следующие методы:

1) Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 на $\text{Cu K}\alpha$ излучении ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$) на монокристаллических $\text{Si } \langle 100 \rangle$ подложках.

2) Определение содержания примеси выполняли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре Mistral M1 (Bruker), при анодном напряжении 50 кВ с молибденовым фильтром.

3) Элементный состав образцов определяли с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе Optima 4300 DV (Perkin Elmer).

4) Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) образцов выполняли на микроскопе LEO912 AB OMEGA при 100 кэВ. ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) выполняли на микроскопе Tecnai G2 30 UT (LaB6) при 300 кэВ. Темнопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ), полученная в электронах с большим углом рассеяния (HAADF-STEM), а также EDX-картирование, были выполнены на микроскопе JEM ARM200F cold FEG при 80 кэВ. Часть образцов исследовали на FEI Titan 80-300 при 200 кэВ в режиме HAADF-STEM.

5) Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary 50 Varian в диапазоне 200-1100 нм.

6) Для записи спектров люминесценции использовали оптоволоконный спектрометр USB 4000 (Ocean Optics) в диапазоне длин волн 450-1000 нм с откалиброванной по вольфрамовой лампе спектральной зависимостью чувствительности. Образец возбуждали непрерывным полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм мощностью 40 мВт с диаметром пучка 1 мм. В пределах каждой серии образцов графики спектров люминесценции нормировали на одинаковую оптическую плотность на 405 нм. Квантовые выходы люминесценции измеряли относительно образца сравнения (спиртового

раствора родамина 6Ж с оптической плотностью в диапазоне 0.05-0.1 на 405 нм). Люминесцентную спектроскопию при низкой температуре (77.4 К) выполняли в кварцевом дюаре с тройными стенками. Пространство между средними и внутренними стенками заполняли жидким азотом, во внутреннюю камеру помещали образец КТ, нанесенный на кремниевую пластинку.

7) Время-разрешенную спектроскопию использовали для изучения затухания экситонной люминесценции в диапазоне 550-650 нм и примесной люминесценции в диапазоне 650-750 нм. Люминесценцию возбуждали импульсным криптоновым лазером (337.5 нм, 1 мДж, 20 нс, 15 Гц). Излучение образца, после дифракционного монохроматора (МДР-23), регистрировали фотоумножителем ФЭУ62, сигнал с которого согласованным кабелем передавался на вход цифрового осциллографа DSO1202B (Hunttek) (200 МГц).

8) ИК-спектры записывали на Фурье спектрометре Frontier (Perkin-Elmer) с приставкой диффузного отражения (Pike) на воздухе при комнатной температуре в интервале $4000-400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} на одноразовых золотых зеркалах.

Результаты и обсуждение. Перед тем как исследовать влияние легирующей примеси на свойства КТ, необходимо определить влияние основных параметров синтеза на свойства нелегированных КТ и определить оптимальные условия синтеза легированных КТ In(Zn)P.

Нелегированные КТ InP. В процессе работы варьировали следующие параметры: температура и продолжительность синтеза, тип стабилизатора, мольное соотношение In:стабилизатор. Температура синтеза – важнейший параметр, влияющий на многие свойства КТ. Так, например, установили, что при низких температурах синтеза ($160-220\text{ °C}$) скорость реакции невысокая, и большая часть прекурсоров не успевает прореагировать. В результате этого, после завершения синтеза образцы оказываются загрязнены побочными продуктами, такими как миристан или олеат индия. Большое количество

побочных продуктов делает раствор вязким, часто гелеобразным. Это существенно затрудняет очистку образцов классической методикой осаждения полярными осадителями: в результате повышенной вязкости растворов уменьшается скорость осаждения КТ, кроме того, при осаждении наблюдается захват побочных продуктов в осадок вместе с КТ и их слипание, которое затрудняет последующее переведение образца в неполярный растворитель. Все это приводит к потерям КТ, особенно КТ с меньшим размером. В работе предложили альтернативный метод очистки КТ: электрофорез, который позволяет количественно выделить синтезированные КТ из реакционной массы, в том числе из вязких растворов.

Избыток мирилата или олеата индия в образцах, синтезированных при низких температурах синтеза (до 220 °С) подвергается гидролизу в процессе очистки (как методом осаждения, так и методом электрофореза) с образованием примеси гидроксида индия (рисунок 1 (а)). При повышенных температурах синтеза (выше 220 °С) скорость реакции достаточно высокая для того, чтобы прекурсоры прореагировали полностью, образование второй фазы не наблюдается. Также, образование примеси гидроксида индия нехарактерно для КТ, стабилизированных ТОР/ТОРО (рисунок 1 (б)), поскольку он образует прочные In-ТОРО комплексы, что препятствует гидролизу на поверхности КТ.

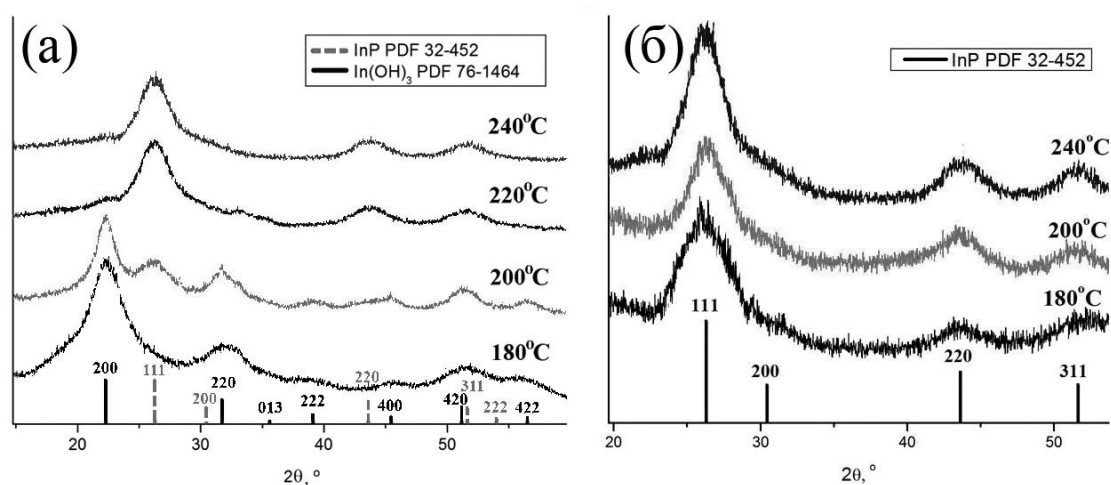


Рисунок 1 - Дифрактограммы образцов, синтезированных при различных температурах и стабилизированных (а) миристиновой кислотой, (б) ТОР/ТОРО

Увеличение температуры синтеза, в общем случае, приводит к увеличению среднего размера частиц, что проявляется в смещении полос экситонного поглощения в сторону больших длин волн (рисунок 2 (а - в)). Тип стабилизатора сильно влияет на размер КТ. Чем сильнее стабилизатор связан с поверхностью КТ, тем медленнее происходит рост кристалла. Так как ТОР/ТОРО является более сильным лигандом по сравнению с миристиновой или олеиновой кислотой, размер КТ, стабилизированных ТОР/ТОРО существенно меньше, чем размер КТ, стабилизированных органической кислотой. Стоит отметить, что полосы на спектрах поглощения не имеют ярко-выраженной формы, скорее напоминают плечо, что говорит о достаточно широком распределении частиц по размерам. Полидисперсность частиц увеличивается с ростом температуры синтеза в результате Оствальдовского созревания. Широкое распределение по размерам частиц, синтезированных при низких температурах, можно объяснить тем, что рост КТ происходит через стадию формирования кластеров с «магическим» размером (особо устойчивых структурно завершенных конфигураций кластеров). Обнаружить кластеры с «магическим» размером удалось в результате синтеза при низкой температуре (160-200 °С) с закаливанием (рисунок 2 (г)). Кластеры «магического размера» отличаются узким распределением по размерам, максимум экситонной полосы поглощения находится на ~400 нм, что соответствует, согласно литературным данным, кластерам $[\text{InP}]_{65}$ с диаметром 1.86 нм.

В процессе работы, построили калибровочную зависимость положения экситонной полосы поглощения от размера КТ, полученную сопоставлением данных спектроскопии поглощения и ПЭМ (рисунок 3). Несмотря на то, что эта зависимость получена в ограниченном диапазоне диаметров (3-4.5 нм), она имеет большое практическое значение, поскольку позволяет определять размер частиц, не прибегая к ПЭМ, что существенно облегчает исследование образцов.

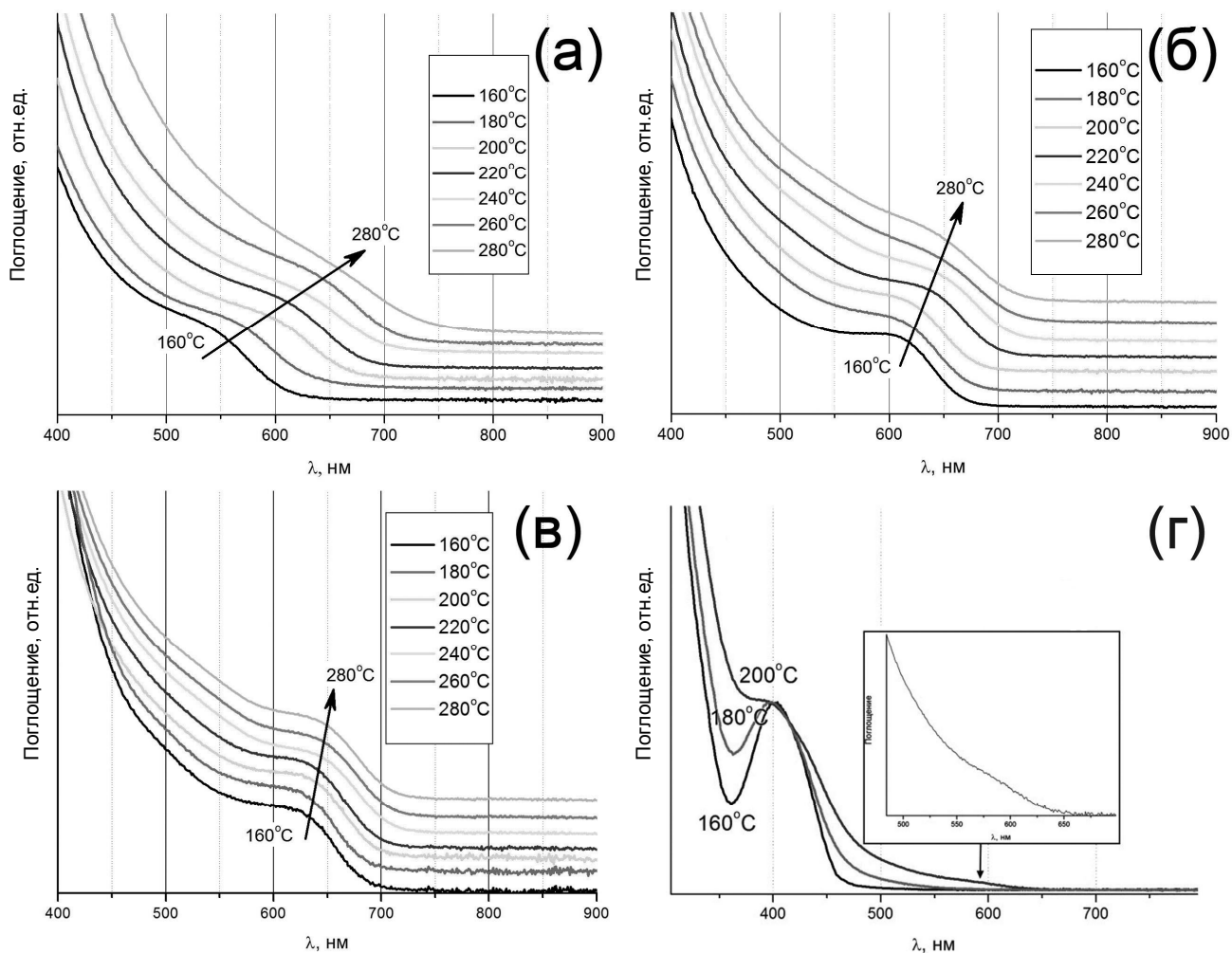


Рисунок 2 - Спектры поглощения незакаленных образцов, стабилизированных различными стабилизаторами: (а) ТОР/ТОРО, (б) миристиновой кислотой, (в) олеиновой кислотой. (г) Спектры поглощения закаленных образцов, синтезированных при различных температурах

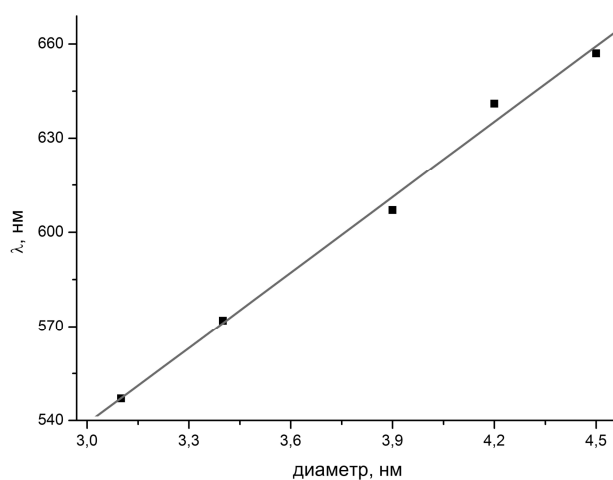


Рисунок 3 – Калибровочная зависимость длины волны максимума экситонного поглощения от диаметра частиц

На рисунке 4 представлен спектр люминесценции образца КТ сразу после синтеза. Максимум на спектрах люминесценции сдвинут на 30-50 нм в область больших длин волн по отношению к экситонной полосе на спектре поглощения - наблюдается так называемый нерезонансный стоксов сдвиг. Как правило, сразу после синтеза интенсивность люминесценции КТ InP очень низкая (квантовый выход $KB < 0.5\%$). Спустя некоторое время, из-за окисления поверхности интенсивность люминесценции немного увеличивается ($KB \sim 1\%$). Низкую интенсивность люминесценции связывают с наличием оборванных связей фосфора на поверхности КТ. Напротив, оборванные связи индия не оказывают существенного влияния на интенсивность экситонной люминесценции. Оборванным связям индия на поверхности КТ соответствует широкая полоса люминесценции с максимумом на 700-900 нм. Интенсивность этой полосы уменьшалась при увеличении количества стабилизатора в образце. Однако увеличения интенсивности экситонной люминесценции при этом не наблюдалось.

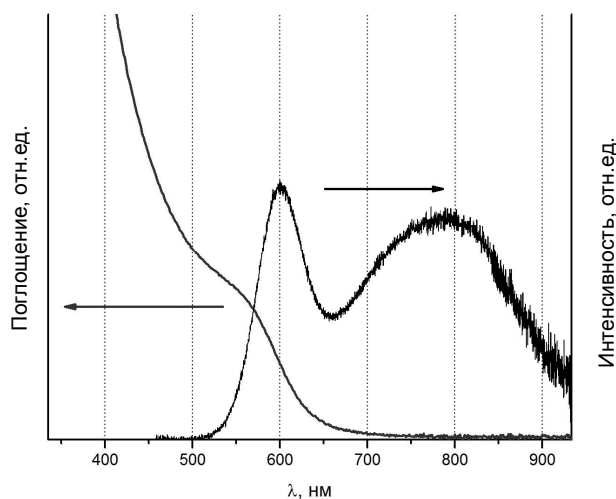


Рисунок 4 - Спектры поглощения и люминесценции образца T180 сразу после синтеза

Увеличить интенсивность экситонной люминесценции КТ InP можно с помощью постсинтетической обработки, например, фотохимического травления с использованием плавиковой кислоты (рисунок 5). В процессе фототравления происходит удаление поверхностных атомов фосфора, что приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции. Травление

поверхности имеет фотохимическую природу и происходит только при интенсивном облучении КТ. КВ люминесценции КТ при фототравлении с облучением ксеноновой лампой достигал 20 %. В случае, когда интенсивность облучения невелика, например, при естественном дневном освещении, КВ не превышал 10 %, а при травлении в полной темноте КВ составлял всего ~1-2 %. При большой продолжительности процесса (несколько дней) наблюдается постепенное растворение КТ под воздействием кислоты, в результате которого уменьшается размер КТ и наблюдается сдвиг полос на спектрах люминесценции в более коротковолновую область. Величина сдвига достигала 50-100 нм за 4 дня в зависимости от количества травителя. В работе получены зависимости интенсивности и длины волны люминесценции от количества травителя и от продолжительности процесса фототравления при естественном дневном освещении и облучении ксеноновой лампой.

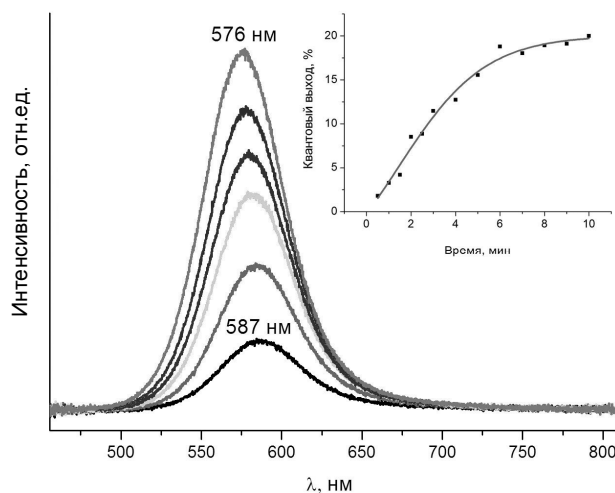


Рисунок 5 – Изменение спектра люминесценции в процессе фототравления с облучением ксеноновой лампой

Легированные КТ. Исходя из анализа влияния условий синтеза на свойства нелегированных образцов, для синтеза легированных КТ выбрали оптимальную температуру 230 °С, поскольку при этой температуре синтезированные образцы практически не содержат непрореагировавших прекурсоров в реакционной массе и, как следствие, примеси гидроксида индия после очистки. Кроме того,

при данной температуре стадия Оствальдовского созревания не вносит существенного вклада в распределение частиц по размерам и полосы на спектрах поглощения менее уширенные.

Выбор стабилизатора играет существенную роль при легировании КТ, поскольку прочность связи стабилизатора с поверхностью КТ определяет, насколько хорошо легирующая примесь может адсорбироваться на поверхности растущего кристалла. Если время, которое примесь находится в адсорбированном состоянии на поверхности КТ, сопоставимо со скоростью роста КТ, то примесь оказывается включенной в структуру нанокристалла. В результате исследования особенностей синтеза нелегированных образцов установили, что ТОР/ТОРО является сильным лигандом, который прочно связан с поверхностью КТ. Это мешает адсорбции примеси цинка на поверхности КТ. В то же время миристиновая, и еще в большей степени олеиновая, кислота слабее связана с поверхностью КТ и не препятствует адсорбции примеси. Таким образом, для исследования зависимости свойств от количества вводимой примеси были выбраны КТ, стабилизированные миристиновой кислотой. Зависимость оптических свойств от количества примеси также получили для образцов, стабилизированных олеиновой кислотой.

В работе показано, что введение в реакционную массу цинка приводит к существенному изменению оптических свойств легированных КТ по сравнению с нелегированными КТ: наблюдается увеличение интенсивности люминесценции (рисунок 6 (а, б)) и смещение максимумов экситонных полос на спектрах поглощения и люминесценции в область меньших длин волн (рисунок 6 (а, в)). Увеличение интенсивности люминесценции происходит в результате адсорбции миристана цинка на поверхности КТ и компенсации оборванных связей фосфора. Смещение в область меньших длин волн связано с уменьшением размера синтезированных КТ, которое вызвано адсорбцией миристана цинка на поверхности зародышей, затрудняющей рост нанокристаллов. Согласно результатам РФЛА, интенсивность и длина волны

люминесценции коррелируют с числом цинка, реально присутствующим в образце ($M=n_{Zn}:n_{In}$). Содержание цинка в образце постепенно увеличивается по мере увеличения количества цинка в реакционной массе (но всегда меньше, $M < M_0$) до значения $M=0.9$ при $M_0=2$, начиная с которого происходит насыщение КТ цинком (рисунок 6 (г)). Дальнейшее увеличение количества цинка в реакционной массе не приводит к увеличению содержания цинка в образце и изменению оптических свойств. Миристат цинка держится на поверхности КТ непрочно – со временем наблюдается выпадение его в осадок. При этом падает содержание цинка в образце (M) и интенсивность люминесценции.

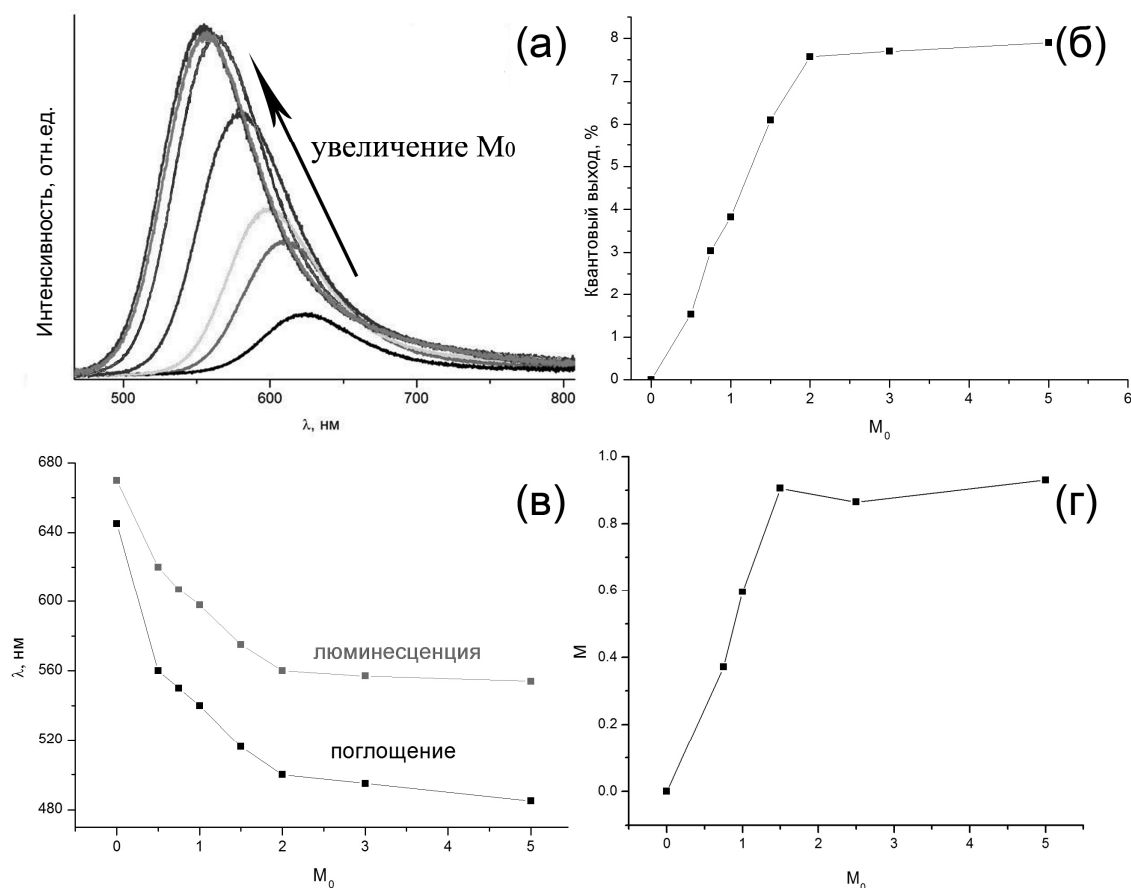


Рисунок 6 – (а) Спектры люминесценции легированных образцов с разным количеством цинка. Зависимости (б) квантового выхода люминесценции, (в) положения максимума экситонных полос на спектрах поглощения и люминесценции, (г) реального содержания цинка в образце (M) от количества цинка в реакционной массе M_0 .

Большая часть работы посвящена подтверждению гипотезы о том, что примесь цинка присутствует в образце не только в виде адсорбированного на

поверхности миристата индия, но и в виде атомов цинка, вошедших в кристаллическую структуру КТ. С помощью оптической спектроскопии установили, что введение атомов примеси в структуру КТ приводит к появлению в энергетическом спектре КТ уровней примеси, с участием которых происходит рекомбинация экситона. При этом на спектрах люминесценции появляется полоса, максимум которой смещен на 0.2 эВ в низкоэнергетическую область спектра относительно максимума экситонной полосы, независимо от размера КТ (рисунок 7 (а)). Из-за близкого взаимного расположения и относительно низкой интенсивности примесной полосы люминесценции, идентификация ее затруднена – примесная полоса представляет собой плечо, примыкающее к экситонной полосе в низкоэнергетической области спектра. Использование люминесцентной спектроскопии с охлаждением до температуры жидкого азота (77.4 К) позволяет более отчетливо различить примесную полосу, поскольку в результате охлаждения образца изменяется соотношение интенсивностей полос разной природы (рисунок 7 (б)).

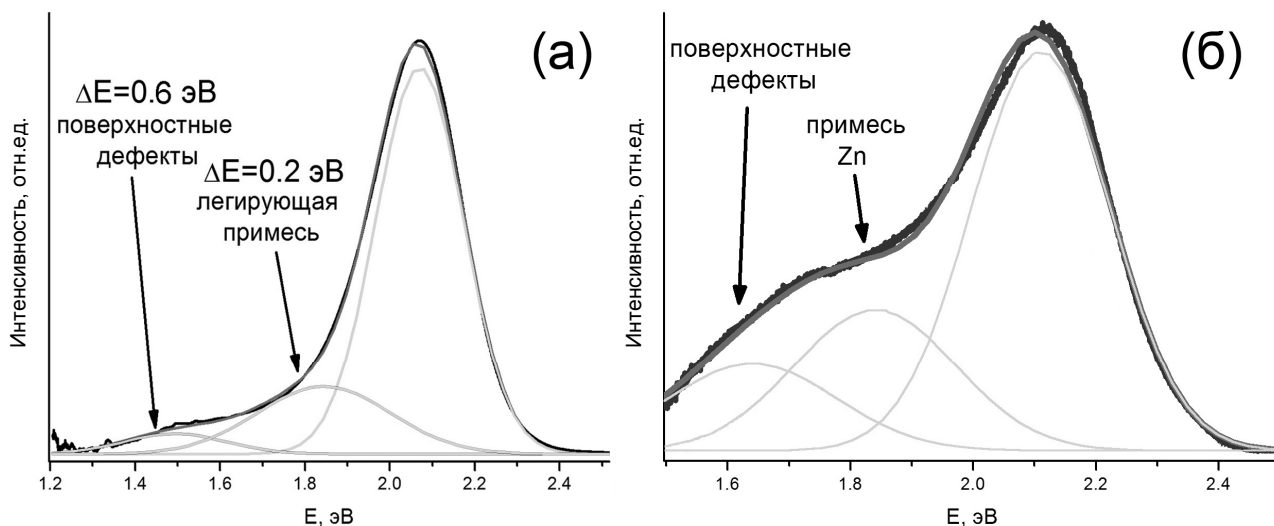


Рисунок 7 - Представление спектров люминесценции, записанных при (а) комнатной температуре и (б) температуре жидкого азота, в виде суммы гауссианов (темно-серым обозначена результирующая сумма гауссианов)

Примесная люминесценция, как правило, отличается большими временами релаксации по сравнению с экситонной. На рисунке 8 представлены результаты время-разрешенной спектроскопии. Время релаксации примесной

люминесценции составляет ~ 0.2 мкс, что более чем на порядок, превышает время релаксации экситонной люминесценции.

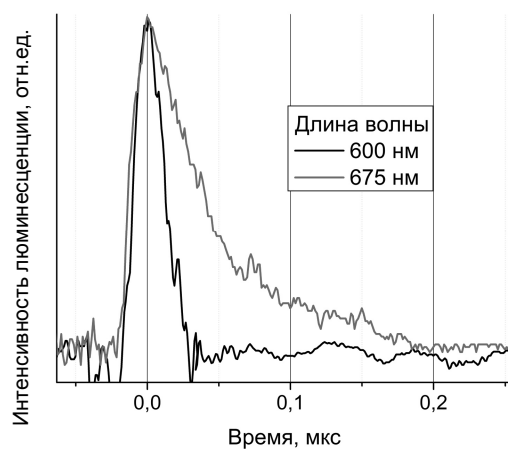


Рисунок 8 – Кинетика экситонной и примесной люминесценции образца КТ In(Zn)P с $M_0=1$

Прямым доказательством нахождения примеси цинка в ядрах КТ стало определение радиального распределения примеси с помощью послойного травления с плавиковой кислотой и измерения концентрации цинка методом РФЛА после каждого этапа травления. Травление плавиковой кислотой показало, что содержание цинка в объеме КТ достаточно велико ($M \sim 0.2$ для образца с $M_0=1$) и что цинк распределен в объеме КТ неравномерно (величина $M = n_{Zn}:n_{In}$ в образце уменьшается по мере удаления от поверхности КТ).

Наращивание оболочки ZnX (X=Se, S) на легированные КТ In(Zn)P. Поскольку легированные КТ нестабильны – содержание цинка в образце постепенно уменьшается, изменяются оптические свойства легированных КТ, – необходима дополнительная стабилизация КТ путем наращивания на них оболочки из более широкозонного полупроводника. Подходящее расположение энергетических уровней для наращивания оболочки на КТ InP имеют ZnSe и ZnS. Кроме того, ZnSe, ZnS и InP кристаллизуются в структуре сфалерита с близкими параметрами элементарных ячеек. Небольшое несоответствие параметров элементарных ячеек уменьшается при формировании твердого раствора In(Zn)P, сопровождающимся изменением параметров элементарной

ячейки КТ, что подтвердили методом РФА – на рентгенограмме наблюдается смещение рефлексов для КТ, синтезированных с большим количеством цинка, $M_0=5$ (рисунок 9).

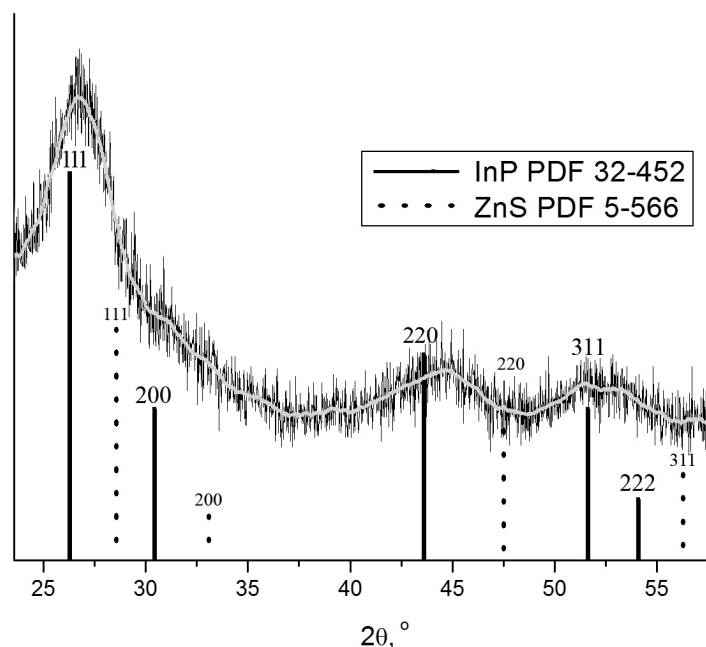


Рисунок 9 - Рентгенограмма образца КТ In(Zn)P/ZnS с $M_0=5$

В результате покрытия легированных КТ In(Zn)P оболочкой ZnSe, ZnS или двойной оболочкой ZnSe/ZnS происходит существенное увеличение интенсивности люминесценции (рисунок 10 (а)). Положение и форма полос люминесценции после наращивания оболочки не меняется – положение полосы совпадает с положением полос легированных образцов, синтезированных в тех же условиях, а форма остается слегка асимметричной, с плечом в длинноволновой области спектра. На рисунке 10 (б) представлена зависимость квантового выхода люминесценции от количества цинка в реакционной массе для образцов с различными оболочками. Квантовый выход люминесценции постепенно увеличивается с увеличением количества вводимой примеси вплоть до значения $M_0=5$, когда большой избыток цинк-содержащего прекурсора перестает растворяться в реакционной массе. Оптические свойства КТ In(Zn)P/ZnX стабильны, интенсивность люминесценции не изменяется со временем. Квантовые выходы люминесценции при этом достигали 48%.

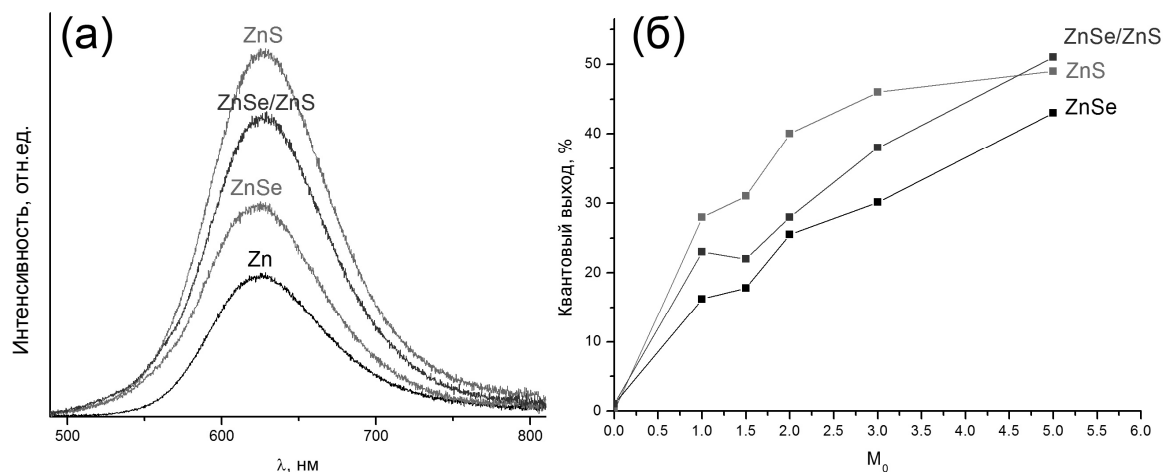


Рисунок 10 – (а) Спектры люминесценции легированного образца ($M_0=1$) без оболочки и с различными оболочками, (б) зависимость квантового выхода люминесценции от M_0 для образцов с различными оболочками

ВЫВОДЫ

1) Разработана методика синтеза КТ InP с использованием фосфина в качестве источника фосфора в неполярном растворителе и с различными стабилизаторами поверхности, позволяющая получать КТ InP со средним диаметром в диапазоне 3-6 нм с дисперсией среднего размера не более 20%, а также кластеры «магического» размера с диаметром ~ 2 нм. Синтезированные образцы с такими размерами имеют максимум экситонной полосы поглощения в диапазоне 550-650 нм для КТ и ~ 400 нм для кластеров «магического» размера, что соответствует люминесценции в диапазоне 600-680 нм для КТ и ~ 520 нм для кластеров.

2) Разработан эффективный метод очистки синтезированных образцов с помощью электрофореза, позволяющий количественно выделять синтезированные нанокристаллы из реакционной массы.

3) Показано, что фотохимическое травление плавиковой кислотой позволяет настраивать длину волны люминесценции КТ InP в диапазоне 450-680 нм, а также увеличивать интенсивность их люминесценции, при этом квантовые выходы люминесценции образцов достигали 10-20%.

4) Разработана методика синтеза легированных цинком квантовых точек In(Zn)P с использованием фосфина в качестве источника фосфора. Содержание цинка в образцах изменялось в диапазоне $M = n_{Zn} \cdot n_{In}$ от 0 до 1. Увеличение количества цинка в образце приводит к уменьшению среднего размера КТ, сдвигу спектров оптического поглощения и люминесценции в более коротковолновую область, а также увеличению интенсивности люминесценции.

5) Установлено, что цинк распределен между объемом и поверхностью КТ. В результате встраивания атомов цинка в кристаллическую структуру в объеме КТ, появляется люминесценция, соответствующая электронным переходам с участием примесного уровня. Примесная люминесценция имеет невысокую интенсивность и проявляется в виде плеча в более длинноволновой области относительно максимума экситонной люминесценции. Цинк на поверхности присутствует в виде аморфного слоя, состоящего из карбоксилата цинка. В результате пассивации поверхности КТ происходит увеличение интенсивности люминесценции. Квантовые выходы люминесценции легированных КТ достигали ~14 %.

6) Показано, что создание структур типа ядро-оболочка In(Zn)P/ZnX, где X=Se, S, приводит к увеличению стабильности легированных КТ, а также к существенному увеличению интенсивности люминесценции – максимальный квантовый выход люминесценции КТ InP, легированных Zn и покрытых двойной оболочкой ZnSe/ZnS, достигал 48%. Установлено, что формирование структур типа ядро-оболочка происходит через стадию формирования твердого раствора In(Zn)P.

Приложения содержат дополнительные рисунки и графики, не вошедшие в основную часть работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. N. Mordvinova, A. Vinokurov, S. Dorofeev, T. Kuznetsova, K. Znamenkov. Phosphine synthetic route features and postsynthetic treatment of InP quantum dots // J. of Alloys and Compounds — 2014. — Vol. 582. — P. 43-49.
2. N. Mordvinova, P. Emelin, A. Vinokurov, S. Dorofeev, A. Abakumov and T. Kuznetsova. Surface processes during purification of InP quantum dots // Beilstein J. Nanotechnol. — 2014. — Vol. 5. — P. 1220–1225.
3. N. Mordvinova, A. Vinokurov, O. Lebedev, T. Kuznetsova and S. Dorofeev. Addition of Zn during the phosphine-based synthesis of indium phosphide quantum dots: doping and surface passivation // Beilstein J. Nanotechnol. — 2015. — Vol. 6. — P. 1237–1246.
4. Н.Е. Мордвинова, А.А. Винокуров, К.О. Знаменков, С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова. Синтез и оптические свойства коллоидных квантовых точек на основе InP с использованием миристиновой кислоты в качестве стабилизатора // XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2013", 08-13 апреля **2013** г., Москва, Россия.
5. N. Mordvinova, A. Vinokurov, S. Dorofeev. Passivation and Treatment of InP Quantum Dots // XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), July 13-18 **2014**, Moscow, Russia.
6. Н.Е. Мордвинова, А.А. Винокуров, С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова. Модифицирование оптических свойств коллоидных квантовых точек фосфида индия путем наращивания оболочек ZnSe и ZnS // XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2014", 07-11 апреля **2014** г., Москва, Россия.
7. Н.Е. Мордвинова, А.А. Винокуров, С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова. Квантовые точки фосфида индия, легированные цинком // XXII Международная

конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2015", 13-17 апреля **2015** г., Москва, Россия.

8. N. Mordvinova, A. Vinokurov, T. Kuznetsova, S. Dorofeev, O. Lebedev. Zinc doped InP colloidal quantum dots // International Nanotechnology Conference Nanotech France 2015, 15-17 June **2016**, Paris, France.

9. N. Mordvinova, T. Kuznetsova, A. Vinokurov, S. Dorofeev, O. Lebedev. The role of Zn in phosphine-based synthesis of InP quantum dots // 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16), 5-8 July **2016**, Thessaloniki, Greece.

10. Н.Е. Мордвинова, А.А. Винокуров, С.Г. Дорофеев, Т.А. Кузнецова. Влияние цинка на оптические свойства коллоидных квантовых точек фосфида индия // XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2016", 11-15 апреля **2016** г., Москва, Россия.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю Т.А. Кузнецовой за постоянную и неоценимую помощь в работе, полезные советы и поддержку. Автор также выражает благодарность С.Г. Дорофееву и А.А. Винокурову за поддержку на протяжении всех этапов исследования, за полезные советы и ценные замечания, тщательное и детальное обсуждение всех полученных результатов. Автор благодарит О.И. Лебедева за помощь в организации и проведении просвечивающей электронной микроскопии в лаборатории CRISMAT, г. Кан, Франция и Т.В. Филиппову за проведение рентгенофазового анализа. Автор выражает искреннюю признательность всему коллективу лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов во главе с проф. А.М. Гаськовым, своим учителям и сотрудникам кафедры, а также всем людям, способствовавшим выполнению работы.