

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Фізичний факультет

(повне найменування інституту/факультету)

Кафедра експериментальної фізики

(повна назва кафедри)

Дипломна робота

бакалавра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

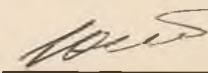
на тему: «**Оптичні і люмінесцентні властивості наночастинок ZnSe:Al**»

«Optical and luminescent properties of ZnSe:Al nanoparticles»

Виконала: студентка денної форми навчання

напряму підготовки 6.040203 - Фізика

Теплякова Ірина Вікторівна

Керівник д.ф.-м.н., проф. Ніцук Ю.А. 

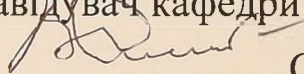
Рецензент к.ф.-м.н., доц. Маслєєва Н.В.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 10 від 06.06.2017 р.

Завідувач кафедри



Сминтина В.А.

(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № 1

протокол № 40 від 26.06.2017 р.

Оцінка відмінно / A / 91

(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ЕК



(підпис)

Калінчак В.В.

ЗМІСТ

Зміст.....	2
Вступ.....	3
1. Синтез напівпровідникових кристалів.....	4
1.1. Класифікація методів синтезу.....	4
1.2. Колоїдний (хімічний) синтез нанокристалів.....	5
1.3. Оптичні властивості нанокристалів ZnSe.....	6
1.4. Синтез легованих квантових точок халькогенідів цинку та їх оптичні властивості.....	13
2. Дослідження оптичних та люмінесцентних властивостей нанокристалів ZnSe та ZnSe:Al.....	18
2.1. Синтез нанокристалів.....	18
2.2. Методика оптичних та люмінесцентних вимірювань	19
2.3. Дослідження спектрів оптичного поглинання нанокристалів ZnSe та ZnSe:Al.....	22
2.4. Дослідження спектрів фотолюмінесценції нанокристалів ZnSe та ZnSe:Al.....	25
Висновки.....	29
Література.....	31

ВСТУП

Отримання, дослідження властивостей та використання напівпровідникових наноматеріалів – один з перспективних сучасних наукових напрямів, цікавість до якого викликана квантово-розмірним ефектом, суть якого полягає у зміні фізичних властивостей кристала, коли хоча б один з його геометричних розмірів стає порівняним з електронною довжиною хвилі де Бройля.

Селенід цинку – широкозонний напівпровідниковий матеріал групи A_2B_6 , який активно використовується в області фотоелектроніки та медичного маркування. Легування ZnSe дозволяє реалізовувати люмінесцентне випромінювання в ближньому ІЧ-діапазоні довжин хвиль. Основна перевага використання нанокристалів ZnSe полягає у можливості змінювати люмінесцентні властивості матеріалу, регулюючи розміри синтезованих частинок.

На сьогоднішній день описано багато способів синтезу напівпровідникових нанокристалів, менше – ефективних способів їх легування. Успішно були отримані нанокристали ZnSe, леговані такими перехідними елементами, як Cu, Mn, Co, у той самий час відсутня будь-яка інформація про легування ZnSe донорними елементами III групи (Al, In, Ga). Дослідження фотолюмінесценції об'ємних кристалів показали, що в селеніді цинку домішка Al є ефективним активатором випромінювання у видимому діапазоні. У зв'язку з цим, отримання та дослідження люмінесцентних властивостей нанокристалів ZnSe:Al вважаємо актуальними.

Метою даної роботи є розробка ефективного методу синтезу нанокристалів ZnSe:Al, вивчення їх оптичних та люмінесцентних властивостей, а також встановлення природи випромінювальних переходів в цих нанокристалах, порівняння отриманих результатів з вже відомими характеристиками об'ємних кристалів ZnSe и ZnSe:Al.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У ході роботи були синтезовані та досліджені нанокристали ZnSe та ZnSe:Al з середнім розміром частинки близько 4 нм. Було показано, що легування домішками незначно впливає на розміри частинки (зміна становила 0,05-0,1 нм).

Розроблено «зелену» методику синтезу, що дозволяє отримувати нанокристали ZnSe та ZnSe:Al із середнім радіусом до 4 нм. Використану методику вважаємо ефективною, оскільки вона дає змогу вирощувати нанокристали заданого розміру за умов низьких температур синтезу. Але і досі відкритим питанням залишається пошук якісної полімерної матриці, що дала б змогу провести більш точний та якісний аналіз структурно-морфологічних особливостей та спектральних властивостей нанокристалів..

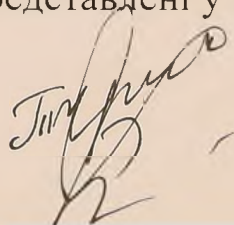
Дослідження спектрів оптичної густини підтвердило наявність квантово-розмірного ефекту. Край поглинання зміщується у довгохвильову область спектру. Легування алюмінієм призводить до зсуву краю фундаментального поглинання в область менших енергій, що пояснюється міждомішковою кулонівською взаємодією.

Встановлена природа оптичних переходів в нанокристалах ZnSe та ZnSe:Al . Експериментально підтверджено, що при переході від об'ємних кристалів до нанорозмірів не відбувається зсув ліній випромінювання на донорно-акцепторних парах.

Схожість спектрів люмінесценції об'ємних та нанокристалів дозволяють припустити і схожість спектрів фотопровідності, що актуалізує подальше вивчення фотоелектричних властивостей нанокристалів ZnSe:Al , як перспективного матеріалу для створення, наприклад, нового покоління ефективних фотоперетворювачів, біологічних маркерів тощо.

Результати зазначених досліджень доповідалися на Міжнародній конференції молодих науковців [29] та представлені у вигляді публікації [30].

Теплякова І.В.



РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У ході роботи були синтезовані та досліджені нанокристали ZnSe та ZnSe:Al з середнім розміром частинки близько 8 нм. Було показано, що легування домішками незначно впливає на розміри частинки (зміна становила 0,05-0,1 нм).

Розроблена «зелена» методика синтезу, що дозволяє отримувати нанокристали ZnSe та ZnSe:Al із середнім радіусом до 4 нм. Використану методику вважаємо ефективною, оскільки вона дає змогу вирощувати нанокристали заданого розміру за умов низьких температур синтезу. Але і досі відкритим питанням залишається пошук якісної полімерної матриці, що дала б змогу провести більш точний та якісний аналіз структурно-морфологічних особливостей та спектральних властивостей нанокристалів..

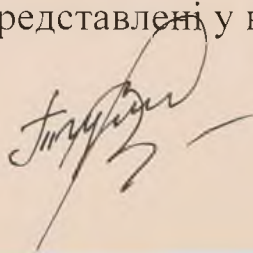
Дослідження спектрів оптичної густини підтвердило наявність квантово-розмірного ефекту. Край поглинання зміщується у довгохвильову область спектру. Легування алюмінієм призводить до зсуву краю фундаментального поглинання в область менших енергій, що пояснюється міждомішковою кулонівською взаємодією.

Встановлена природа оптичних переходів в нанокристалах ZnSe та ZnSe:Al . Експериментально підтверджено, що при переході від об'ємних кристалів до нанорозмірів не відбувається зсув ліній випромінювання на донорно-акцепторних парах.

Схожість спектрів люмінесценції об'ємних та нанокристалів дозволяють припустити і схожість спектрів фотопровідності, що актуалізує подальше вивчення фотоелектричних властивостей нанокристалів ZnSe:Al , як перспективного матеріалу для створення, наприклад, нового покоління ефективних фотоперетворювачів, біологічних маркерів тощо.

Результати зазначених досліджень доповідалися на Міжнародній конференції молодих науковців [29] та представлені у вигляді публікації [30].

Теплякова І.В.



ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова О.А., Галиева Д.М., Дробинцева А. О, Кветной И. М, Крылова Ю. С Наночастицы, наносистемы и их применение. Ч.1. Коллоидные квантовые точки / под ред. В. А. Мошникова, О. А//Уфа – Аетерна 2015 -236с.
2. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites //Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Т. 115. – №. 19. – С. 8706-8715.
3. Hines M. A., Guyot-Sionnest P. Bright UV-blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – Т. 102. – №. 19. – С. 3655-3657
4. Qu L., Peng X. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth //Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Т. 124. – №. 9. – С. 2049-2055.
5. Jing L. et al. Magnetically engineered semiconductor quantum dots as multimodal imaging probes //Advanced Materials. – 2014. – Т. 26. – №. 37. – С. 6367-6386.
6. Bhargava R. N. et al. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS//Physical Review Letters. – 1994. – Т. 72. – №. 3. – С. 416 – 419.
7. Седова И.В. Полупроводниковые наноструктуры CdSe/ZnSe, полученные методом молекулярно-пучковой эпитаксии: самоформирование, свойства и применение в оптоэлектронике // Дис. канд. физ.-мат. наук. СПб, 2006. – 177 с.
8. Ежовский Ю.К., Денисова О.В. Физико-химические основы технологии п/п материалов // Учеб. пособие. СПб.: СЗТУ, 2005 – 80с.

9. Волкова Е.К. . Синтез и оптические характеристики полупроводниковых наночастиц для биологических применений //2013
- 10.X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, “Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, no. 30, pp. 7019–7029, 1997.
- 11.B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec et al., “(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 46, pp. 9463–9475, 1997.
12. D Han, C. Song X. Li. Synthesis and Fluorescence Property of Mn-Doped ZnSe Nanowires // *J. Nanomaterials*. – 2010. - P.1-4.
- 13.Vaksman Yu.F., Nitsuk Yu.A., Purtov Yu.N. and Shapkin P.V. Native and Impurity Defects in ZnSe:In Single Crystals Prepared by Free Growth//*Semiconductors*. – 2001. – V.35, №8. – P. 920-926
14. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М:Физматлит. – 2000. – 224с.
15. Serdyuk V.V., Korneva N.N., Vaksman Yu.F. Studies of Long-Wave Luminescence of Zinc Selenide Monocrystals // *Phys. Stat. Sol.(a)*.- 1985.- V.91. - P. 173-183.
16. Ваксман Ю.Ф., Игнатенко С.А., Пуртов Ю.Н., Шапкин П.В. Люминесценция и электропроводность монокристаллов ZnSe:In// *Фотоэлектроника*.-1999. - №8. - С.77-79.
17. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева.//*Тр.ФИАН СССР*.-1972-Т.59-С.3-24.
- 18.Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. Флуоресцирующие полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине// *Рос. Нанотел*. – 2007. – Т.2, №1-2. – С. 160-176.

19. Irvine S. E. et al. Direct Light-Driven Modulation of Luminescence from Mn-Doped ZnSe Quantum Dots // *Angewandte Chemie*. - 2008. - T. 120. - №. 14. - C. 2725-2728.
20. Pradhan N., Peng X. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry // *Journal of the American Chemical Society*. - 2007. - T. 129. - №. 11. - C. 3339-3347.
21. Gul S. et al. Synthesis, optical and structural properties, and charge carrier dynamics of Cu-doped ZnSe nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2011. - T. 115. - №. 43. - C. 20864-20875
Cooper J. K. et al. Tunable Photoluminescent Core/Shell Cu⁺-Doped ZnSe/ZnS Quantum Dots Codoped with Al³⁺, Ga³⁺, or In³⁺ // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. - 2015. - T. 7. - №. 18. - C. 10055-10066.
22. Gul S. et al. Effect of Al³⁺ Co-doping on the Dopant Local Structure, Optical Properties, and Exciton Dynamics in Cu⁺-Doped ZnSe Nanocrystals // *ACS nano*. - 2013. - T. 7. - №. 10. - C. 8680-8692.
23. Li J. et al. Origin of the doping bottleneck in semiconductor quantum dots: A first-principles study // *Physical Review B*. - 2008. - T. 77. - №. 11. - C. 113304.
24. Fang Z. et al. Synthesis of highly luminescent Mn: ZnSe/ZnS nanocrystals in aqueous media // *Nanotechnology*. - 2010. - T. 21. - №. 30. - C. 305604.
25. Aboulaich A. et al. Water-based route to colloidal Mn-doped ZnSe and core/shell ZnSe/ZnS quantum dots // *Inorganic chemistry*. - 2010. - T. 49. - №. 23. - C. 10940-10948.
26. Acharya S. et al. An alternate route to high-quality ZnSe and Mn-doped ZnSe nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2009. - T. 1. - №. 2. - C. 485-488.
27. Wang C. et al. Aqueous synthesis of multilayer Mn: ZnSe/Cu: ZnS quantum dots with white light emission // *Journal of Materials Chemistry C*. - 2014. - T. 2. - №. 4. - C. 660-666.

28. Jana S. et al. Tuning the Emission Colors of Semiconductor Nanocrystals Beyond their Bandgap Tunability: All in the Dope //Small. - 2013. - T. 9. - №. 22. - C. 3753-3758.
29. International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2017
30. Yu.A. Nitsuk, I.V. Tepliakova Synthesis and Luminescence Properties of ZnSe:Al Nanoparticles//Photoelectronics-2017.