

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра загальної фізики і фізики теплоенергетичних та хімічних процесів

(повна назва кафедри)

## Д и п л о м н а р о б о т а

бакалавра

(ступінь вищої освіти)

на тему: «Дослідження квантово – розмірного ефекту в халькогенідах кадмію»

«Investigation of quantum-size effect on cadmium chalcogenides»

Виконала: студентка денної форми навчання

спеціальність: 104 – Фізика та астрономія

Мамойленко Євгенія Олексіївна

Керівник: д.ф.-м.н., проф. Ніцук Ю.А. \_\_\_\_\_

Рецензент: к.ф.-м.н., с.н.с. НДІФ Малушин М.В.

Рекомендовано до захисту

Протокол засідання кафедри

№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 2022 р.

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Смитина В. А.

(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № \_\_\_\_

Протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 2022 р.

Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ЕК

\_\_\_\_\_ Ваксман Ю. Ф.

(підпис)

Одеса – 2022

## Зміст

ВСТУП.....	3
I. ВЛАСТИВОСТІ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КТ ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ.....	5
1.1. Вплив квантово – розмірного ефекту на властивості КТ.....	5
1.2. Властивості халькогенідів кадмію.....	19
1.3. Синтез колоїдних квантових точок халькогенідів кадмію.....	23
1.3.1. Метод гарячої інжекції.....	23
1.3.2. Метод колоїдного синтезу наночастинок у полярних та неполярних середовищах .....	25
1.3.3. Поточний синтез колоїдних квантових точок .....	28
1.3.4. Синтез квантових точок у желатиновій матриці.....	29
1.4. Методи дослідження та визначення розмірів наночастинок халькогенідів кадмію.....	30
II. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КТ ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ .....	37
2.1. Вплив квантово – розмірного ефекту на оптичні властивості КТ халькогенідів кадмію.....	37
2.1.1. Спектри поглинання.....	38
2.1.2. Спекти люмінесценції.....	40
2.1.3. Синій зсув.....	41
2.1.4. Пасткова люмінесценція.....	45
2.1.5. Оптичні властивості КТ CdSe та CdS.....	45
2.2. Дослідження спектрів оптичної густини.....	50
2.2.1. Об'єкти та методи дослідження.....	50
2.2.2. Дослідження спектрів оптичної густини КТ CdSe.....	52
ВИСНОВКИ.....	61
ЛІТЕРАТУРА.....	63

## ВСТУП

Інтерес до унікальних властивостей напівпровідникових квантових точок та структур на їхній основі викликаний як перспективами дослідження ефектів розмірного квантування носіїв у нанокристалах, так і перспективами їхнього використання для вирішення прикладних проблем у багатьох наукових областях, наприклад: біології, медицині, оптоелектроніці, хімії та фізиці. Колоїдні КТ – це напівпровідникові нанокристали, лінійні розміри яких у всіх трьох вимірах порівняні з довжиною хвилі де Бройля, вкриті шаром молекул стабілізатора – поверхнево – активних речовин. Унікальні властивості КТ, які є проміжними між властивостями окремих ізольованих атомів, молекул і властивостями масивного кристала, викликані ефектом розмірного квантування. Використання ефекту розмірного квантування дозволяє синтезувати об'єкти з заздалегідь заданими властивостями. Зокрема, оптичні властивості напівпровідникових КТ, такі як ширина забороненої зони, спектр люмінесценції та коефіцієнт поглинання, залежать від розмірів наночастинок та їх форми. Таким чином стає можлива перебудова оптичних переходів напівпровідникових матеріалів у широкому спектральному діапазоні від ультрафіолетової до інфрачервоної областей шляхом зміни розмірів частинок одного й того ж хімічного складу.

Ефект просторового обмеження носіїв зарядів у КТ призводить до унікальних оптичних та хімічних властивостей, завдяки яким вони і впроваджуються у промисловість:

- Висока фотостабільність. КТ не вицвітають протягом кількох годин і навіть днів, у той час як характерні часи фотознебарвлення звичайних люмінофорів обмежені одиницями хвилин.
- Широкі смуги спектрів поглинання, які зростають у бік УФ області. Завдяки цьому, використовуючи єдине джерело випромінювання, яке має

енергію рівну або більшу за ширину забороненої зони найменшої КТ, можна збуджувати одразу декілька КТ більших розмірів.

- Симетричний та вузький пік люмінесценції спрощує процес отримання різнокольорових міток.
- Яскраве світіння КТ.

Квантові точки з напівпровідникових матеріалів знайшли застосування у дисплеях [1], діодах, лазерах [2], сонячних батареях [3]. Також КТ широко застосовуються у медицині та біоаналізі в якості флуоресцентних міток. Унікальні властивості нульрозмірних напівпровідників, такі як залежність кольору випромінювання від розміру, висока фотостабільність, широкі спектри призводять до поступової заміни традиційних органічних люмінофорів на КТ в медицині та біології, де вони використовуються для надчутливої детекції біологічних об'єктів, візуалізації тканин та відстеження лікарських речовин в організмі [4, 5].

Серед великої різноманітності квантових точок одним з найбільш популярних об'єктів для дослідження та використання є нанокристали халькогенідів металів. Квантові точки на основі халькогенідів кадмію – є найбільш вивченими КТ, які знайшли широке практичне застосування. Діапазони флуоресценції цієї групи наночастинок покривають весь видимий діапазон ближньої ІЧ та УФ-областей спектру залежно від розміру частинок.

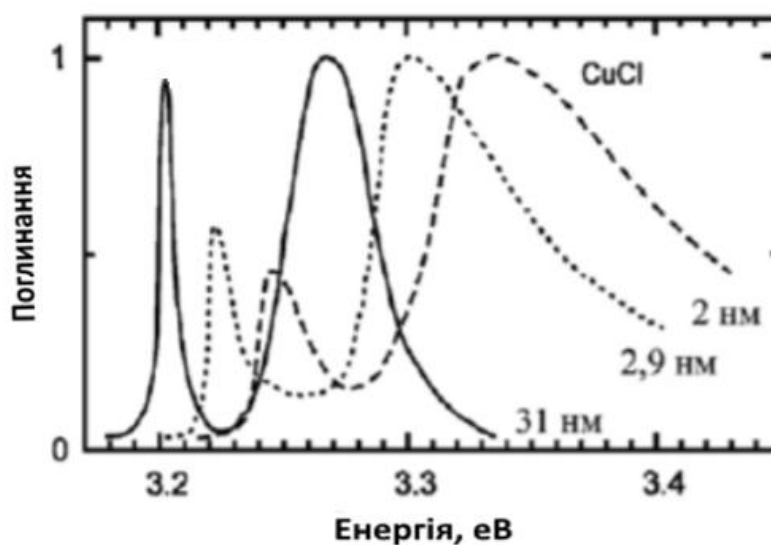
**Мета роботи** полягає в дослідженні впливу квантово – розмірного ефекту на оптичні та люмінесцентні властивості напівпровідникових квантових точок халькогенідів кадмію.

**Актуальність теми** роботи полягає в потенціалі практичного застосування КТ. Незвичайні властивості колоїдних квантових точок можна використати в оптоелектричних системах, лазерах, сонячних батареях, біологічних маркерах та ін.

# I. ВЛАСТИВОСТІ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КТ ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ

## 1.1. Вплив квантово – розмірного ефекту на властивості КТ

За нормальних умов у масивних напівпровідникових кристалах оптичні властивості залежать лише від хімічного складу кристалу. Але дослідниками Л.І. Єкімовій та А.А. Онущенко у роботі [6] 1980 року було відкрито явище просторового обмеження носіїв заряду в напівпровідникових кристалах, які мали розміри десятків нанометрів. Просторове обмеження впливало на властивості матеріалу, а саме була досліджена залежність між довжинами хвиль поглинутих фотонів та розмірами напівпровідникових кристалів CuCl.



*Рис. 1. Спектр поглинання наночастинок CuCl різного радіусу. При зменшенні розмірів мікрочастинок спостерігається значний короткохвильовий зсув екситонних ліній і краю фундаментального поглинання. Це явище пов'язане з розмірним квантуванням вільних носіїв і енергетичних спектрів екситонів у мікрочастинках. [6].*

На основі дослідів нанорозмірних напівпровідників був зроблений висновок про модифікацію електронних рівнів речовини при переході від

об'ємного матеріалу до нанокристалів [7]. Явище зміни властивостей матеріалів при зменшенні їх розмірів отримало назву розмірного ефекту. Якщо розміри твердого тіла по одному, двох або трьох напрямках співмірні або менші, ніж характерний масштаб того чи іншого фізичного явища чи фізичного параметру, який має розмірність довжини, то на відповідних властивостях будуть спостерігатися розмірні ефекти. Тому для оцінки впливу розмірних ефектів можуть використовуватися такі фізичні параметри, як розмір магнітних доменів у феромагнетиках, довжина вільного пробігу електрона, дебройлівська довжина хвилі, розмір екситону в напівпровідниках та інші [8]. Найбільше розмірний ефект проявляє себе у наночастинках. Оскільки квантово-розмірні ефекти в електронних структурах проявляються при зменшенні хоча б одного з геометричних розмірів тіла до розмірів, які порівняні з довжиною хвилі де Бройля для електронів, то в якості характерної довжини квантово – розмірних ефектів обирається саме довжина хвилі де Бройля електронів у даному матеріалі. Таким чином, квантово-розмірні ефекти зумовлюються хвильовою природою електронів.

З квантової механіки відомо, що електрону з імпульсом  $p$  відповідає хвиля з довжиною  $\lambda_B$ . Довжину хвилі де Бройля для електрона, який переміщується в кристалі можна знайти за допомогою рівняння (1):

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{m^*v} = \frac{h}{2m_e^*E_{\text{кін}}}, \quad (1)$$

тут  $h$  – стала Планка,  $m_e^*$  – ефективна маса електрона у кристалі,  $v$  – швидкість електрона в кристалі, та  $E_{\text{кін}}$  – його кінетична енергія [9]. В рівнянні (1) імпульс  $p$  в квазікласичному наближенні представлений як добуток  $m^*v$ . З фізики твердого тіла відомо, що поведінку електронів у напівпровіднику можна описати за допомогою використання величини ефективної маси електрона в кристалі  $m^*$  (а не маси спокою електрона у вакуумі  $m_0$ ). Це зауваження має

особливе значення. Як бачимо, з (1) випливає, що довжина хвилі де Бройля тим більша, чим менша ефективна маса електрона. Для більшості металів ефективна маса електрона майже така ж, як і його маса спокою. За невисоких температур вільними вважаються електрони, що мають енергії порівняні з енергією Фермі ( $E_{\text{кін}} \approx E_F \approx 5 \text{ eV}$ ). Після обчислення отримуємо  $\lambda_b \leq 1 \text{ нм}$ . Ця величина близька до сталої кристалічної ґратки і тому в металах за нормальних умов квантово - розмірні ефекти неможливо спостерігати. За нормальних умов для напівпровідників ефективна маса електрона менша, ніж у металах. Так наприклад, для кремнію за температури 300 К:  $E_{\text{кін}} \approx kT = 0,026 \text{ eV}$ ,  $m^* = 0,9 m_0$ ;  $\lambda_b \approx 10 \text{ нм}$  [9]. Як бачимо, для напівпровідників значення  $\lambda_b$  для електронів має порядок нанометрів, тому в них можна створити умови для протікання квантово – розмірних ефектів.

Напівпровідникові квантові структури можна розділити на три основні групи, які відрізняються розмірами області локалізації вільних носіїв заряду [10]:

1) Квантова яма – двовимірною наноструктура, у якій рух електрона обмежений в одному з напрямків.

2) Квантова нитка – одновимірною наноструктура, у якій рух електронів обмежений у двох напрямках.

3) Квантові точки (КТ) – нульвимірні наноструктури, рух електронів для такого об'єкта обмежений у трьох напрямках.

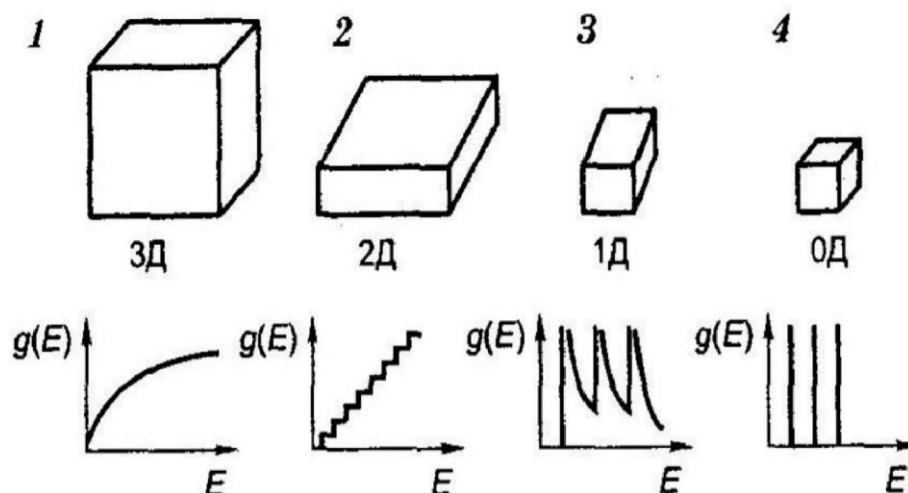


Рис. 2. Схематичне зображення наноструктур, обмежених у просторі своїми розмірами: 1) об'ємний кристал, 2) квантова яма, 3) квантова нитка, 4) квантова точка; та відповідні густини енергетичних станів електронів. [11], ст 139.

Енергетичний спектр характеризує залежність енергії електрону від його імпульсу, або враховуючи зв'язок між імпульсом та хвильовим вектором  $p = \hbar k$ , від хвильового вектора, отримаємо [9]:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2)$$

Якщо енергія квантується, то такий спектр називають дискретним. Якщо енергія може набувати неперервного ряду значень, то суцільним. Також важливою характеристикою є густина енергетичних станів електронів  $g(E)$ , що визначає кількість квантових станів електронів на одиницю об'єму, віднесена до одиничного інтервалу енергій [9]. Тобто густина станів дорівнює кількості можливих станів в інтервалі енергій від  $E$  до  $E+dE$ :

$$g(E) = \frac{dn(E)}{dE} \quad (3)$$

Знаючи густину станів  $g(E)$  та ймовірність їх заповнення  $w(E)$ , ми можемо визначити розподіл електронів за квантовими станами. Ймовірність заповнення електронами квантових станів підпорядковується статистиці Фермі-Дірака, яка ґрунтується на принципі Паулі.

Об'ємний кристал, що має мікронні розміри, з погляду нанофізики вже вважається «нескінченним», оскільки у всіх напрямках він складається з тисяч атомів, що перевищує довжину хвилі де Бройля. Для дослідження поведінки руху електронів у макроскопічних об'єктах використовують наближення електронного газу. Тобто металевий або напівпровідниковий кристал немовби наповнено тривимірним електронним газом, у якому електрони вільно переміщуються в будь-якому напрямку. Велика кількість атомів кристалу напівпровідника, кожен з яких має свої енергетичні рівні, створюють разом квазінеперервний спектр. І для цього випадку, як відомо, залежність  $E(k)$  є квазінеперервною, тому що відстань між сусідніми рівнями енергії в зоні провідності становить порядку  $10^{-22}$  еВ. Кількість рівнів енергії у зоні дорівнює кількості електронів, що утримуються у тривимірному кристалі напівпровідника. Для об'ємного напівпровідника залежність  $E(k)$  поблизу дна зони провідності параболічна:

$$E = \frac{m^* v^2}{2} = \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m^*} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m^*} \quad (4)$$

Опис різних типів обмеження зручно представляти за допомогою квантової моделі частинки в прямокутній потенціальній ямі. В загальному випадку ця модель розглядає довільну частинку всередині прямокутної потенціальної ями з нескінченно високими стінками. Для квантової ями потенціальна яма одновимірна, для нитки – двовимірна, а для КТ – тривимірна. Розглянемо детальніше останній випадок.

Квантова точка представляє з себе фрагмент провідника або напівпровідника (наприклад,  $ZnS$ ,  $CdTe$ ,  $CdSe$ ), носії заряду якого обмежені у просторі по всім трьом напрямкам.

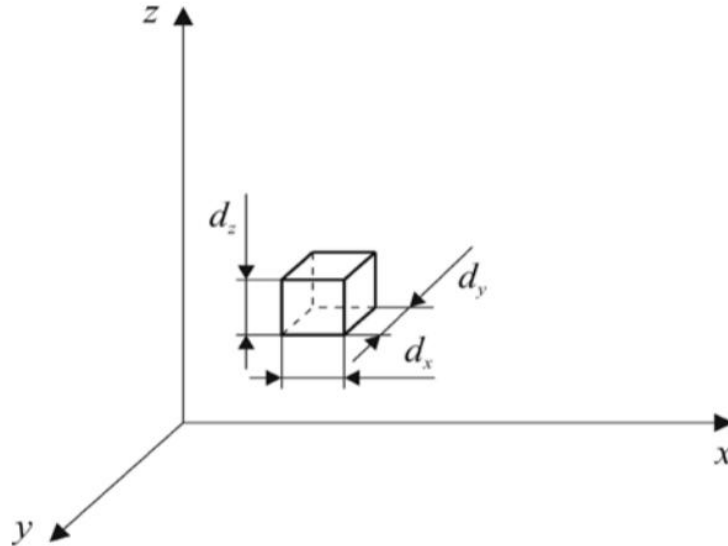


Рис.3. Квантова точка, спрощене зображення у вигляді куба.[9]

Електрон не може покинути КТ, тому що робота виходу електрона більша за енергію його теплового руху. Наприклад, для арсеніду алюмінію робота виходу дорівнює 4,5 еВ, а енергія теплового руху порівнює близько 0,026 еВ за кімнатної температури. Тому рух електронів для нульвимірної квантової точки обмежений у всіх трьох напрямках:  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Таким чином рух електрона можна розглядати як рух у тривимірній потенціальній ямі з нескінченними стінками. Тому хвильова функція електрона

$$\psi_{x,y,z} = \psi_x \psi_y \psi_z = \frac{2}{d_x} \sin\left(\frac{\pi n x}{d_x}\right) \frac{2}{d_y} \sin\left(\frac{\pi n y}{d_y}\right) \frac{2}{d_z} \sin\left(\frac{\pi n z}{d_z}\right) \quad (5)$$

У такому випадку повна енергія електрона:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 l^2}{2m^* d_x^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* d_y^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 m^2}{2m^* d_z^2} \quad (6)$$

Тут  $l, m, n = 1, 2, \dots$ , квантові числа.

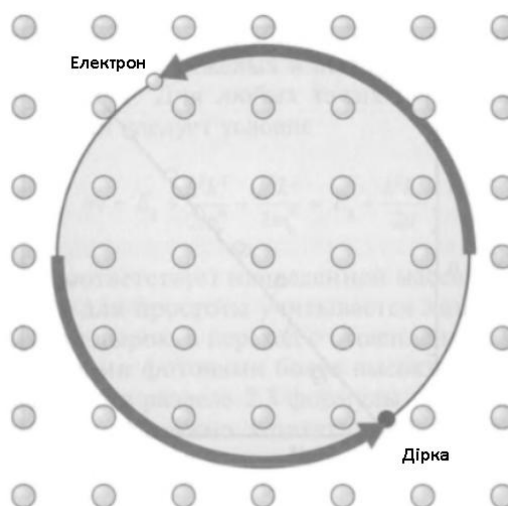
З рівняння (6) витікає, що тривимірне просторове обмеження руху носіїв заряду в нанокристалі приводить до розщеплення квазінеперервного енергетичного спектру на дискретні рівні. Таким чином, енергетичний спектр електрона в КТ дискретний і складається з окремих енергетичних рівнів, але з дуже розрідженою густиною станів. А тому нагадує енергетичний спектр електрона у ізольованому атомі. Тобто носії заряду починають поводити себе так, як якби вони приналежали окремому атому. З цієї причини КТ називають штучними атомами [9].

Електрон у КТ має кілька стаціонарних рівнів енергії, їх положення залежить від розміру та форми КТ. Перехід електрона між рівнями енергії КТ аналогічний переходу електрона між рівнями атома і може супроводжуватися випромінюванням або поглинанням фотону. Але на відміну від дійсних атомів, частотами переходів в КТ можна керувати, змінюючи розміри наночастинок. Таким чином сенс ефекту розмірного квантування полягає у тому, що зі зменшенням геометричних розмірів напівпровідникового кристалу квазінеперервні енергетичні спектри електронів кардинально змінюються.

Властивості електронів у масивних кристалах (металів та напівпровідників) зазвичай пояснюють за допомогою уявлення про «газ вільних електронів», але при зменшенні масивних кристалів до нанорозмірних масштабів ми вже не можемо користуватися цією моделлю, оскільки у нанокластері не може бути вільного руху електронів. Всі зміни станів електронів нанокластера під впливом зовнішніх збурень відбуваються не за рахунок їх переміщень по нанокластеру, а за рахунок енергетичних переходів між різними квантовими енергетичними рівнями. Вплив квантово-розмірного ефекту на оптичні властивості наночастинок істотний для частинок, розмір яких менше за довжину хвилі де Бройля електрона для даного матеріалу. Експериментально такі особливості наночастинок найбільш чітко проявляються при дослідженні великого числа

наночастинок. Внаслідок специфічних властивостей наночастинок колоїдні розчини та гранульовані плівки з наночастинками можуть мати інтенсивне забарвлення.

Серед інших макроскопічних матеріалів кристали напівпровідників мають особливі оптичні властивості у тому частотному інтервалі світла, у якій енергія квантів світла стає співмірною або більшою ніж ширина забороненої зони [9]. Для пояснення процесів, які пов'язані з поглинанням та випромінюванням світла у напівпровідниках, використовують зонну схему. Поглинання напівпровідниками фотонів з енергіями рівними або більшими за ширину забороненої зони напівпровідника, спричиняє переходи електронів з валентної зони у зону провідності. Як результат цього, у валентній зоні виникає дірка, а у зоні провідності – електрон. Дірка – квазічастинка, рух якої здійснюється внаслідок швидкого послідовного обміну електронами між сусідніми іонами валентної зони. Зазвичай, виниклі електрон та дірка є вільними та далі рухаються незалежно одне від одного. В подальшому електрон може здійснити перехід з зони провідності у валентну зону, випромінюючи при цьому фотон. Таким чином відбувається механізм рекомбінаційної люмінесценції, коли процеси випромінювання та поглинання світла у напівпровідниках проходять з участю вільних носіїв струму. В деяких випадках, завдяки кулонівській взаємодії між діркою та електроном, вони можуть залишатися разом, та таким чином формувати нову електрично нейтральну квазічастинку, що називається екситоном. Екситон – пов'язана кулонівським полем, електрично нейтральна квазічастинка, яка складається з електронно-діркової пари. Цей зв'язаний кулонівським полем стан електрона і дірки існує в кристалі як єдине ціле. Найпростіша модель екситону описує його, як електрон та дірку, які обертаються всередині решітки відносно спільного центру мас під дією кулонівського притягання.



*Рис. 4. Представлення екситону у вигляді зв'язаного стану електронно-діркової пари у напівпровіднику [12].*

Існують два типи екситонів:

1) Екситони Ваньє – Мотта – слабо зв'язані електронно-діркові пари, з розміром декількох періодів ґратки, характерні для напівпровідників.

2) Екситони Френкеля – сильно зв'язані електронно – діркові пари, з розміром порядку одного періоду ґратки, характерні для діелектриків.

Виникнення екситонів відбувається легше у квантових ямах, дротах та точках, оскільки квантове обмеження (квантова локалізація) підсилює ефекти перекриття хвильових функцій електронів та дірок. Теоретичні розрахунки [13] показують, що енергія зв'язку екситону в квантових точках селеніду та сульфїду кадмію більша у декілька разів в порівнянні з енергією зв'язку екситону у монокристалах напівпровідників CdSe та CdS. Це попереджує розпад екситону при кімнатній температурі.

Екситони Ваньє – Мотта можна розглядати у рамках водневоподібної моделі. У такому випадку екситонні підрівні будуть розглядатися як електронні

орбіталі водневоподібного атому. Область делокалізації екситону визначається борівським радіусом екситону (середня відстань між електроном та діркою у зв'язаному стані):

$$r_b = \frac{n^2 \hbar^2 \varepsilon}{m^* e^2} \quad (7)$$

Тут  $\varepsilon$  – діелектрична проникність матеріалу,  $e$  – елементарний заряд,  $m^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$  – приведена ефективна маса екситону,  $m_e^*$  і  $m_h^*$  – ефективні маси електрона і дірки, що утворюють екситон, відповідно,  $n = 1, 2, \dots$ , (головне квантове число екситону) [8]. Таким чином, борівські радіуси екситонів Ваньє – Мотта можна оцінити за формулами Бора для атома водню, враховуючи, що ефективні маси електронів та дірок відрізняються від маси вільного електрона і що кулонівське притягання електрона та дірки ослаблене наявністю діелектричної проникності матеріалу.

Або виражаючи через борівський радіус:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 0,0529 \text{ нм} \quad (8)$$

Тут  $m_0$  – маса спокою електрона. Тоді з (10)  $\rightarrow r_b = \frac{n^2 \varepsilon m_0}{m^*} a_0$ . Оскільки приведена маса екситону для напівпровідників лежить у діапазоні десятих та сотих долей маси електрона у той час, як діелектрична проникність завжди більше одиниці, то як ми бачимо, борівський радіус екситону є набагато більшим, ніж борівський радіус електронів у атомі, він може перевищувати період кристалічної ґратки напівпровідника. Наприклад, величина борівського радіусу екситону для CuCl дорівнює 0,7 нм, а для GaAs – 10 нм [8]. Як наслідок електронні властивості напівпровідника значно змінюються, якщо його розміри стають порівняними з борівським радіусом екситону. В такому випадку говорять про конфайнмент – просторове обмеження екситону. Зменшення

розмірів масивного кристала до нанорозмірів, що порівняні з розмірами екситону (тобто з областю локалізації електронно-діркової пари), призводить до обмеження області переміщення екситону. За аналогією (7) можна ввести характеристичні розміри для локалізації електрона та дірки

$$r_e = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_e^* e^2} \quad (9)$$

$$r_h = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m_h^* e^2} \quad (10)$$

При зменшенні розмірів КТ до розмірів, порівняних з борівським радіусом екситону, виникають два режими локалізації: слабкої та сильної. У випадку, якщо радіус нанокристалу менший, ніж  $r < r_b, r_e, r_h$ , то електрон та дірка жорстко обмежені в об'ємі нанокристалу, тобто знаходяться в стані сильної локалізації, або сильного конфайнменту. При режимі сильного конфайнменту, коли радіус сферичної КТ менше за борівські радіуси екситону, електрону та дірки, енергія квантової локалізації стає набагато більше за кулонівську енергію взаємодії, рух електрона та дірки стає незалежним, як наслідок ми можемо знехтувати ефектами, що пов'язані з взаємодією електронів та дірок. У випадку, якщо радіус нанокристалу  $r_e, r_h \ll r$  та  $\lambda_b > r > r_b$ , то лише екситон жорстко обмежений в об'ємі нанокристалу. Такий стан називається станом слабого конфайнменту.

Енергетичний спектр КТ відрізняється від спектр об'ємного напівпровіднику через прояв розмірних ефектів. Зменшення розмірів приводе до обмеження руху носіїв у всіх напрямках. В результаті замість зон отримується набір стаціонарних рівнів енергії для електронів та дірок. Положення кожного рівня визначається власними значеннями енергії, які можна знайти зі стаціонарного рівняння Шредінгера для КТ. Але аналітично знайти енергетичний спектр КТ для загального випадку неможливо. Тому при рішенні

цієї задачі користуються наближеннями, в рамках яких можна отримати аналітичний вираз. Більшість розрахунків відбувається у рамках доволі грубої моделі електрона (чи дірки) у потенціальній ямі з нескінченно високими стінками в наближенні ефективної маси.

Розглянемо сильний режим локалізації, для якого розміри сферичної КТ менші, ніж борівський радіус екситону:  $r < r_b$ . У такому випадку ми нехтуємо кулонівською взаємодією електрона та дірки. Для сферичного нанокристала енергію електронних та діркових квантово-розмірних рівнів отримують для орбітального квантового числа  $l=0$  (S – стан) вирішуючи рівняння Шредінгера:

$$E_{n,0}^{e^-(h^+)} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_{e^-(h^+)}^* r^2} \quad (11)$$

Тут  $n = 1, 2, \dots$ , (головне квантове число),  $m_{e^-(h^+)}^*$  – ефективна маса електрона чи дірки,  $r$  – розмір сферичної КТ. При записі рівняння Шредінгера ми припустили, що ефективна маса електрона набагато менша від ефективної маси дірки, і тоді задача про рух електрона і дірки зводиться до розгляду руху важкої дірки у потенціальному полі, створеному рухом електронів (метод адіабатичного наближення) [14]. Отже, зменшення радіусу КТ приводить до збільшення енергії електрона та дірки, і тому росте найменша енергія переходу електрона із валентної зони (стани, заповнені електронами) у зону провідності (стани, що вільні від електронів), це впливає на збільшення ширини забороненої зони КТ. Таким чином, енергії найнижчих станів електрону та дірки є поправками до величини забороненої зони:

$$E_g^{eff} = E_g + E_{1,0}^{e^-} + E_{1,0}^{h^+} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* r^2} \quad (12)$$

Тут  $E_{eff}$  – ефективна ширина забороненої зони для КТ,  $m^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$  – приведена ефективна маса електрона та дірки,  $r$  – розмір сферичної КТ.  $E_{1,0}^{e^-}$ ,

$E_{1,0}^{h+}$  - значення енергій першого рівня квантування електрона та дірки. І при цьому для однакових розмірів наночастинок  $E_{1,0}^{e-} > E_{1,0}^{h+}$  (оскільки  $m_{e-}^* < m_{h+}^*$ ). Таким чином, зона провідності та валентна зона будуть віддалятися одне від одного, як показано на рис. 6.

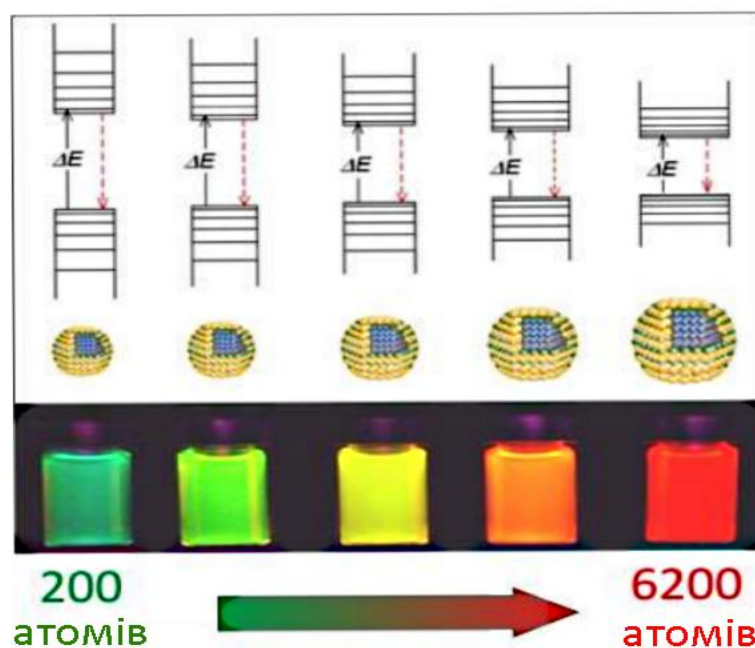


Рис 5. Зв'язок між шириною забороненої зони та розмірами нанокристалів (суцільна лінія – поглинання фотону, пунктирна – випромінювання) і залежність довжини хвилі поглинання/люмінесценції від розмірів  $KT$  [16].

Розглянемо слабкий режим локалізації. Тоді кулонівська взаємодія між електроном та діркою, які утворилися в результаті поглинання фотона, також впливає на ефективну ширину забороненої зони, оскільки електрон та дірка обмежені невеликим об'ємом нанокристала. Врахування екситонної взаємодії передбачає введення у формулу 13 поправки:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* r^2} - \frac{1,78e^2}{\epsilon r} \quad (13)$$

Формула 13 була виведена Л. Брюсом [16].

Отже, існує два чинника, які впливають на розмір ефективної ширини забороненої зони КТ:

- 1) локалізація пари електрона та дірки;
- 2) кулонівська взаємодія електрона та дірки.

У області розмірів КТ при режимі сильного конайнменту, домінує другий доданок, це призводить до збільшення ефективної ширини забороненої зони при зменшенні розмірів КТ порівняно з значенням ширини забороненої зони для масивного кристалу. При цьому і режим слабого конайнменту приводить до збільшення ефективної ширини забороненої зони, оскільки рух екситону у обмеженій області приводить до зменшення енергії зв'язку дірки та електрона.

В роботі [17] розглянуто вплив розмірів сферичної наночастинки на енергію електронного збудження, при цьому було враховано кореляційні ефекти, які відражають вклад заплутаності електронних та діркових станів:

$$E_g^{eff} = E_g - 0,248 E_{Ry} + E_{ex} - E_{coul} \quad (14)$$

Тут:

$E_g$  –заборонена зона кристала напівпровідника.

$E_{Ry} = \frac{m^* e^4}{2\varepsilon^2 n^2 \hbar^2}$  – ефективна енергія Рідберга (енергія просторової кореляції)

$E_{ex} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* r^2}$  – енергія квантово-розмірних рівнів електронів та дірок

$E_{coul} = \frac{1,78e^2}{\varepsilon r}$  – залежність кулонівської енергії взаємодії електрона та дірки від розміру КТ.

$$m^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} - \text{приведена ефективна маса, } r - \text{розмір сферичної КТ, } \varepsilon -$$

діелектрична проникність матеріалу,  $e$  – елементарний заряд.

Таким чином, зменшення радіусу КТ спричиняє збільшення ефективної ширини забороненої зони.

Рівняння (14) є справедливим для КТ, з розмірами більше, ніж 1 нм, оскільки для менших КТ приближенням ефективної маси не можна користуватися. Тому це рівняння може давати дещо завищені значення для ефективної ширини забороненої зони КТ, але при цьому ми можемо використовувати його як якісну оцінку зміщення енергетичних рівнів КТ при зменшенні розмірів КТ.

Просторове обмеження носіїв зарядів КТ, розміри яких порядку або менше борівського радіусу екситону Ваньє – Мотта у відповідному масивному напівпровідниковому кристалі, призводить до збільшення ефективної ширини забороненої зони та до розщеплення суцільних енергетичних зон на дискретні енергетичні рівні. Тобто, специфічні властивості напівпровідникових наночастинок обумовлені тим, що їх розмір порівняний з борівським радіусом екситонів у макроскопічному кристалі. Квантово-розмірний ефект модифікує зону структуру наночастинок в порівнянні з масивним кристалом. Таким чином енергетична структура КТ залежить від матеріалу, розмірів та форми квантових точок.

## 1.2. Властивості халькогенідів кадмію

До напівпровідників групи  $A^{II}B^{VI}$  відносять халькогеніди цинку, кадмію, ртуті. Це бінарні хімічні сполуки елементів VI групи (шестивалентних халькогенідів) з двовалентними металами: сульфіді, селеніди, телурити, але не оксиди. Будучи алмазоподібними напівпровідниками халькогеніди кристалізуються в структурі цинкової обманки кубічного (сфалерит) або

гексагонального (вюрцит) типу. Хімічний зв'язок носить змішаний ковалентно-іонний характер. Особливістю групи  $A^{II}B^{VI}$  є те, що більшість з них проявляють електропровідність лише одного типу незалежно від умов отримання та характеру легування. Так селеніди та сульфід кадмію, цинку та ртуті завжди мають провідність  $n$  – типу, телурид цинку –  $p$  – типу, а телуриди кадмію та ртуті можуть мати провідність як  $n$  – так і  $p$  – типу. Всі напівпровідники  $A^{II}B^{VI}$  є прямозонними [18].

Сульфід кадмію – хімічна речовина з формулою CdS. Кристалічний або порошкоподібний сульфід кадмію має колір від жовтого до темно-помаранчевого, а при розмірі кристалів менше 3 нм – білий. Сульфід кадмію є широкозонним напівпровідником  $n$  – типу з шириною забороненої зони 2,42 eV при 300 K. Існує в двох структурних формах: кубічній (сфалерит) та гексагональній (вюрцит). В обох структурах кожен атом оточений чотирма атомами іншого виду, але розташування тетраедра у структурі сфалериту має кубічну симетрію, а у структурі вюрциту – гексагональну. Для сульфід кадмію характерні власні дефекти кристалічної структури, такі як: міжвузольні іони кадмію та сірки, вакансії сірки, вакансії кадмію. Всі ці дефекти можуть виступати у якості пасток для носіїв заряду та модифікують зонну діаграму як для макроскопічного кристалу CdS так і для КТ CdS. Як наслідок, всередині забороненої зони з'являються додаткові пасткові рівні, що впливає на оптичні властивості даних матеріалів [19].

Селенід кадмію – хімічна речовина з формулою CdSe, для якої характерна гексагональна ґратка вюрцита, кристали мають колір від світло-жовтогарячого до темно-червоного. Також для селеніду кадмію можлива структура сфалерита. Фазовий перехід від структури вюрцита до структури сфалерита відбувається при температурі 700-800 °C. Селенід кадмію є вузькозонним напівпровідником  $n$  – типу з шириною забороненої зони 1,74 eV при 300 K. Для гексагональної модифікації характерні такі структурні дефекти ґратки, як донорно-акцепторні

пари вакансій селену та кадмію, а також міжвузольні атоми кадмію. Для кубічної модифікації - донорно-акцепторні пари вакансій селену та кадмію та надлишок вакансій кадмію [20].

При зменшенні розмірів від масивного кристалу до наночастинок зростає кількість поверхневих атомів, а кількість атомів в об'ємі навпаки зменшується. Властивості поверхні масивного кристалу відрізняються від його об'ємних властивостей, оскільки на поверхні кристала регулярні електронні зв'язки атомів обірвані. На поверхні змінюється кількість атомів в елементарній комірці, симетрія поверхні відрізняється від симетрії в об'ємі, змінюються частоти фононів. Оскільки у нанокристалах поверхневих атомів тим більше, чим менший нанокристал, вони вносять відчутний вклад у властивості таких об'єктів. Так, наприклад, знижується температура плавлення для наноматеріалів.

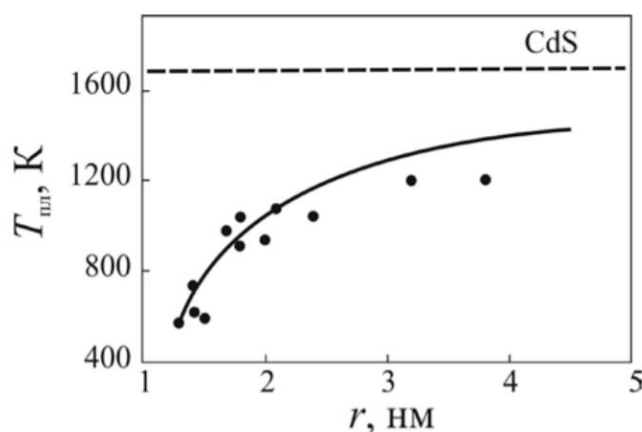


Рис. 6. Експериментальні дані про температуру плавлення: залежно від розміру частинок (горизонтальними лініями показано температуру плавлення макроскопічних зразків) [9].

Квантово – розмірний ефект спричинює зміну властивостей кристала, коли хоча б один з його геометричних розмірів стає порівняним з довжиною хвилі де Бройля електронів для даного матеріалу. Фізичні властивості частинки у цьому разі залежать від співвідношення її розміру та борівського радіусу екситону для

масивного напівпровідникового кристалу. Тому наводимо значення цих параметрів для наночастинок CdSe та CdS у таблиці 1. Також у таблиці наведені ефективні маси електрона та дірки в екситоні для халькогенідів кадмію.

Таблиця 1.

Матеріал	$m_e^*$	$m_h^*$	$r_B$	$\lambda_B$
CdSe	0,13 $m_0$	0,4 $m_0$	5,3 нм [21]	21 нм
CdS	0,19 $m_0$	0,8 $m_0$	3,2 нм [22]	17 нм

Як бачимо, для наночастинок CdS та CdSe розміром від 2 до 10 нм реалізуються різні режими конфайнменту: слабкий та сильний. Раніше зазначалося, що енергетична структура КТ залежить також від матеріалу та розмірів КТ. Наприклад, для КТ CdSe ширина забороненої зони збільшується від 1,7 еВ для частинок розміром 20 нм до 2,4 еВ для частинок розміром 2 нм [21].

Поглинання монохроматичного пучка світла, що падає перпендикулярно на поверхню напівпровідника, описується законом Бугерта-Ламберта:

$$I = I_0 * e^{-\alpha d} \quad (15)$$

Тут  $I_0$  – інтенсивність падаючого пучка,  $I$  – інтенсивність пучка, що пройшов через шар,  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання,  $d$  – товщина напівпровідника. Для нанокристалів селеніду кадмію та сульфїду кадмію властиві прямі дозволені оптичні переходи [23]. Тому коефіцієнт поглинання визначається виразом:

$$\alpha h\nu = const * h\nu - E_g^{1/2} \quad (16)$$

Таким чином, електричні та оптичні властивості наночастинок залежать від матеріалу та розмірів КТ, їх атомної будови та кристалічної структури, дефектів

цієї структури, стану поверхні. Тому продовжуються дослідження, які направлені на встановлення залежності будови та властивостей КТ від умов їхнього синтезу.

### **1.3. Синтез колоїдних квантових точок халькогенідів кадмію**

Модернізація методів синтезу наноструктур є вирішальним фактором у розвитку як дослідів у області нанотехнології, так і використання нанотехнології у промисловості. При використанні технології отримання наночастинок ми оперуємо розмірами, що порівняні з відстанню між атомами (нанометровий діапазон). Методи виготовлення наноструктур умовно поділяють на дві технології: «зверху вниз» та «знизу вверх». Технології «зверху вниз» - за допомогою дроблення об'єктів макроскопічних розмірів виготовляють частинки набагато менших розмірів. Технології «знизу вверх» представляють з себе складання структури з елементарних частинок, тобто методи вирощування нанокристалів. Для синтезу колоїдних квантових точок зазвичай використовують хімічні методи, які ґрунтуються на зростанні нанокристалів.

#### **1.3.1. Метод гарячої інжекції**

Одним з найбільш важливих методів отримання колоїдних напівпровідникових КТ халькогенідів кадмію є метод гарячої інжекції, який був запропонований групою Бавенді [24] у 1993 році. Так для синтезу наночастинок CdSe холодний (кімнатної температури) розчин прекурсорів Se в октадецені швидко вприскують у гарячий розчин прекурсорів Cd – олеат кадмію. В якості стабілізатора використовують триоктилфосфін. Синтез проходить у тригорлій колбі, підтримка температури середовища здійснюється за допомогою колбонагрівача. Для уникнення окиснення реагентів синтез проводиться серед інертного газу. Такий метод дозволяє ефективно розділяти стадії утворення

зародків та росту частинок, завдяки чому досягається висока монодисперсність КТ.

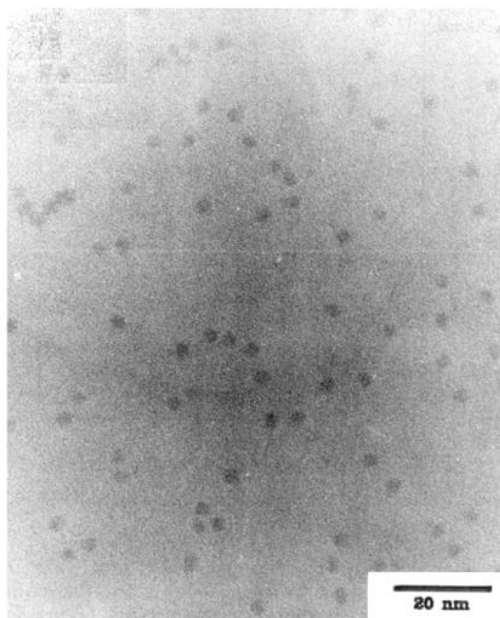
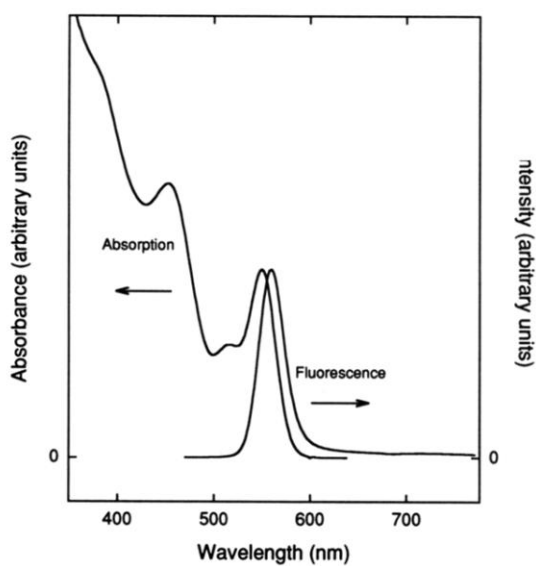


Рис. 7. Фото наночастинок CdSe зроблене за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу. Частинки добре дисперговані та не агрегують. Середній розмір 3,5 нм  $\pm$  5%. КТ синтезовані за допомогою методу [24].



*Рис. 8. Спектри люмінесценції та поглинання, зняті при кімнатній температурі, для нанокристалів CdSe діаметром 3,5 нм. Не зафіксовано пасткової люмінесценції [24].*

### **1.3.2. Метод колоїдного синтезу наночастинок у полярних та неполярних середовищах**

Поява методу синтезу гарячої інжекції спровокувала ріст числа робіт в області колоїдного синтезу напівпровідникових нанокристалів. Але, оскільки цей метод мав багато недоліків, як наприклад, дороговизна, токсичність та низька стабільність використовуваних компонент на повітрі, то було створено велику кількість модифікацій оригінального методу, у тому числі методи отримання напівпровідникових кристалів у полярних середовищах [25].

Для колоїдного синтезу необхідно три компоненти: розчинник, всередині якого відбуватиметься синтез, прекурсори майбутніх нанокристалів та поверхнево-активні речовини. Для синтезу у неполярних середовищах (октадецен та рідкий парафін) стабілізація частинок відбувається за допомогою жирних кислот, наприклад олеїнової кислоти. В якості прекурсорів для халькогенідів виступають елементарні речовини (сірка, селен, телур). Органометалічними джерелами виступають відповідні оксиди металів [26]. Синтез КТ у полярних середовищах (в тому числі в водних середовищах) порівняно з неполярними має деякі переваги: зниження вартості, екологічність та можливість отримувати нанокристали з гідрофільною поверхнею. В такому разі в якості ПАР використовують сірковмісні сполуки (меркаптооцтова та меркаптопропіонова кислоти, меркаптоетанол), цитрат натрію або етиленгліколь, а як джерела металів - водорозчинні солі кадмію (зазвичай ацетати або нітрати), джерела селену - селеносульфат та гідроселенід натрію; прекурсорами сірки можуть виступити водні розчини сульфідів натрію або сірководню [25].

У колоїдному синтезі можна виділити три стадії: нуклеація, ріст зародків, Оствальдівське визрівання. На першій стадії розчинник нагрівається в хімічній колбі до достатньо високої температури (біля 400 °С) та при інтенсивному перемішуванні у нього вводяться прекурсори. В локальних областях розчину утворюється пересичений розчин, в ньому з прекурсорів починають створюватися мономери. При досягненні максимальної концентрації мономерів в розчині створюється слабке пересичення, яке веде до утворення великої кількості зародків. Далі відбувається стадія росту зародків за рахунок конденсації прекурсорів на зародках. Збільшуючи концентрацію прекурсорів можна збільшити розмір частинок, підвищуючи температуру – прискорювати їх утворення, при варіюванні компонентами та швидкостями їх подачі у реакційне середовище можна виростити нанокристали різної форми. Коли реагенти вичерпані через зростання частинок починається процес Оствальдівського визрівання – великі частинки продовжують рости за рахунок розчинення більш дрібних. Таким чином, система прагне до зменшення поверхневої енергії, найбільший вклад в яку вносять менші за розмірами частинки. На цьому етапі неможливо отримати монодисперсні частинки, розмір частинок, які залишилися після цієї стадії досягають мікрометрів. Тому нанокристали з хорошим розподілом за розмірами можна отримати лише на другій стадії колоїдного синтезу. Процес росту нанокристалів зупиняють за допомогою охолодження колби. Для попередження агрегації нанокристалів та їх стабілізації в склад реакційного середовища додають поверхнево-активні речовини. Адсорбуючись на межі розділу фаз, ПАР створює структурно-механічний бар'єр і у такий спосіб перешкоджає агрегації. Саме вдалий вибір стабілізатора має вирішальне значення в колоїдному синтезі КТ. Він повинен запобігати агрегації утворених наночастинок, не перешкоджати дифузійному зростанню КТ. Також молекули стабілізатора повинні бути міцно пов'язані з поверхнею КТ за допомогою ковалентного зв'язку, в той час, як вільний кінець молекули повинен мати

сильну спорідненість до розчинника, забезпечуючи тим самим високу розчинність КТ. За допомогою стабілізаторів можна пасивувати поверхню КТ, усуваючи обірвані зв'язки КТ та локалізуючи в ній носії зарядів.

Цей метод має ряд переваг: дозволяє отримувати монодисперсні наночастинки з відхиленням середнього розміру 5%, ріст частинок можна контролювати та при необхідності можливо в одному технологічному процесі отримати частинки різних розмірів.

Розміри частинок, а тому і їх оптичні властивості залежать від часу відбору розчинів з реакційного середовища щодо моменту інжекції: чим пізніше витягується проба, тим більший розмір мають частинки і тим ближче стає зразок за своїми властивостями до об'ємного напівпровідника. З реакційної суміші, як правило, витягують невеликий об'єм для вимірювання спектрів фотолюмінесценції, за якими визначають розмір частинок, що утворилися. При необхідності процес синтезу продовжують до отримання КТ бажаного розміру.

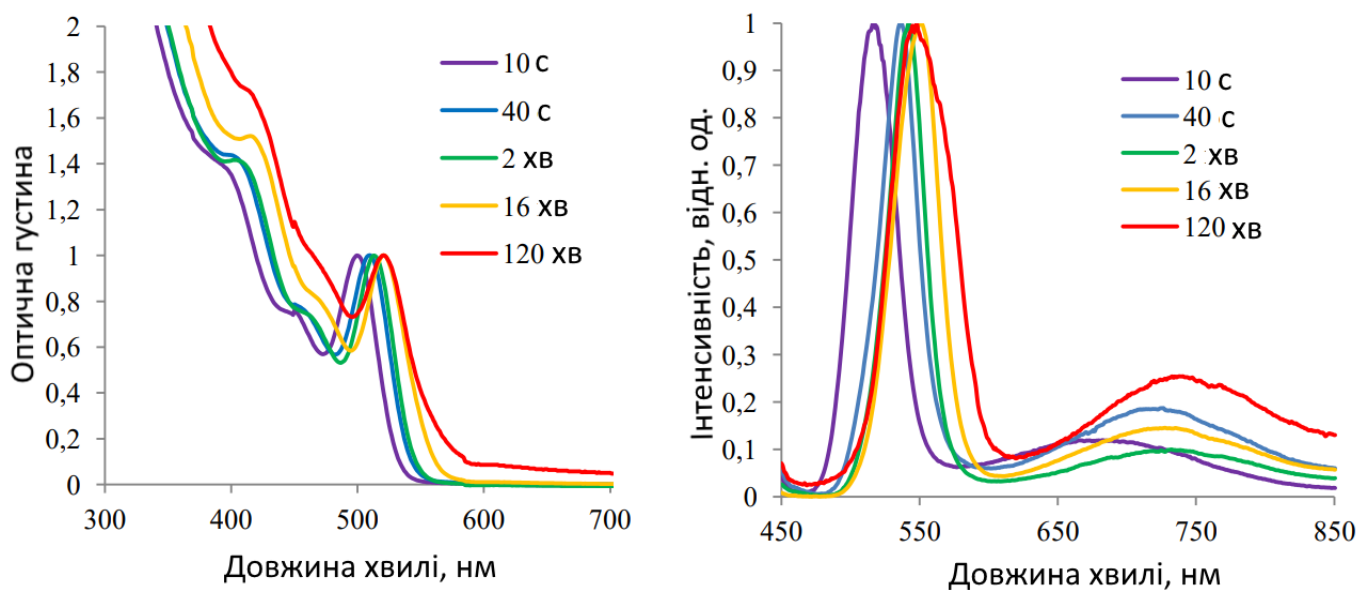


Рис. 9. Спектри поглинання та люмінесценції квантових точок CdSe зі стабілізацією молекулами олеїнової кислоти отримані методом колоїдного

синтезу у неполярному середовищу октадецену. Розмір частинок залежить від часу синтезу [26].

### 1.3.3. Поточний синтез колоїдних квантових точок

Метод гарячої інжекції не підходить для синтезу квантових точок в промислових масштабах, тому що для отримання монодисперсних частинок у всій області синтезу необхідна швидка гомогенізація системи. Це стало причиною виникнення синтезу потокового типу, який дозволяє великомасштабне виробництво.

Вперше синтез напівпровідникових нанокристалів в мікрореакторі був реалізований у 2002 на прикладі КТ CdS. Також у 2002 році були синтезовані нанокристали CdSe різних розмірів у мікрокапілярному реакторі за допомогою металоорганічних прекурсорів (тріоктилфосфіну селеніду та тріоктилфосфіну оксиду). Розмір частинок варіювався при зміні температури синтезу [28].

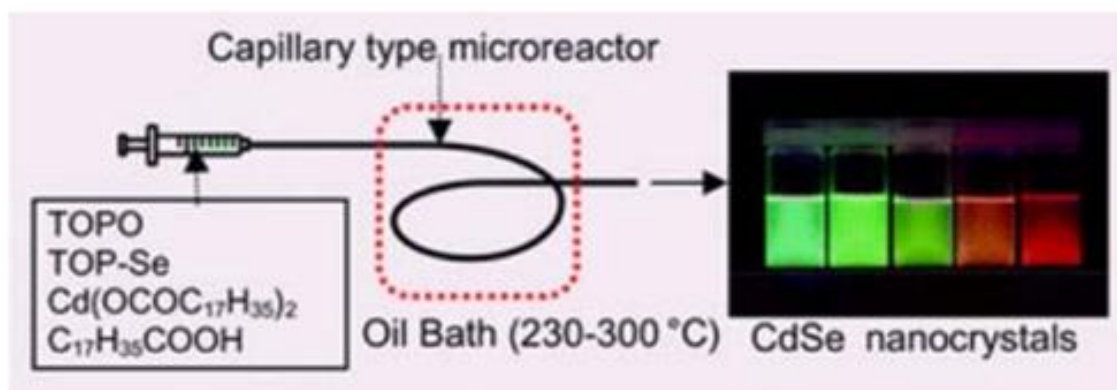


Рис. 10. Синтез нанокристалів CdSe за допомогою капілярного мікрореактору [27].

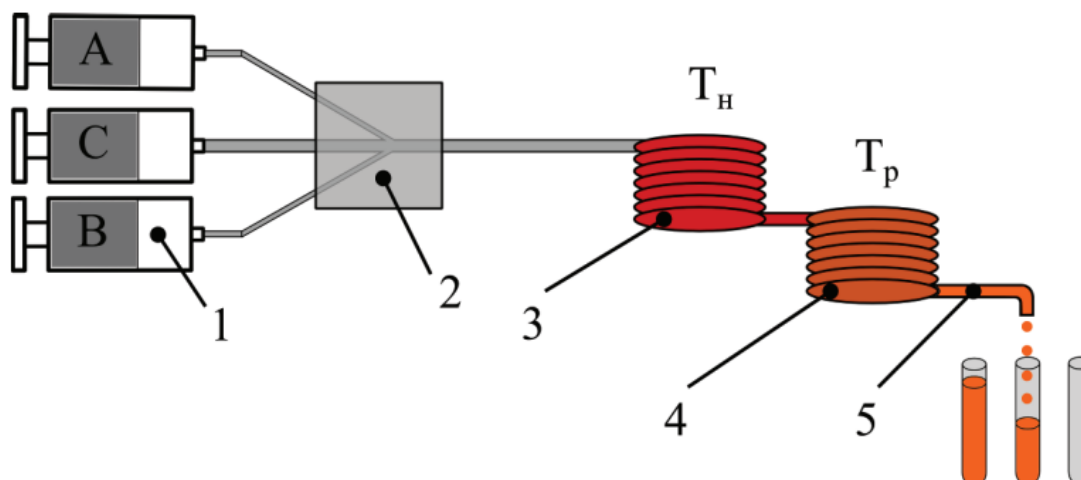


Рис. 11. Схема реактору поточного синтезу наночастинок: 1 – шприцеві насоси; 2 – модуль змішування; 3 – модуль нуклеації; 4 – модуль зростання; 5 – відбір наночастинок [28].

В якості системи керування потоками прекурсорів використовуються шприцеві насоси. Розчини прекурсорів вводять у канал, де відбувається їх змішування. Після цього розчин змішаних прекурсорів потрапляє у модуль, що нагрівається до температури нуклеації  $T_n$ , де відбувається нуклеація та утворюються зародки нанокристалів. Далі потік потрапляє у модуль, нагрітий до температури зростання  $T_p$ . На завершальній стадії відбувається відбір колоїдних розчинів наночастинок. Весь синтез протікає у вузькому каналі – капілярі з термостійкого полімеру.

Синтез потокового типу дозволяє великомасштабне виробництво і одночасно пропонує деякі переваги над традиційними методами: більш ефективний контроль над тепло- і масопереносом, економне витрачання реагентів, точний моніторинг параметрів синтезу.

#### 1.3.4. Синтез квантових точок у желатиновій матриці

Необхідною умовою стійкості колоїдних розчинів є відсутність безпосередніх контактів між КТ. Відсутність таких контактів забезпечується наявністю на поверхні частинок захисної оболонки – стабілізатора.

Стабілізовані колоїдні системи можуть існувати досить тривалий час. Використання КТ в оптоелектроніці потребує їх впровадження у матрицю. Прогрес у синтезі колоїдних КТ дозволив дослідникам впроваджувати їх у різні матриці, які виступають у ролі стабілізаторів та попереджають коагуляцію нанокристалів. Зазвичай використовують органічні матриці, такі як поліфосфати, триоктилфосфіноксиди, тіоли. Але оскільки органічні сполуки часто є токсичними, то актуальними матеріалами для матриць є екологічно чисті та нетоксичні матеріали. Наприклад, природний полімер – желатин.

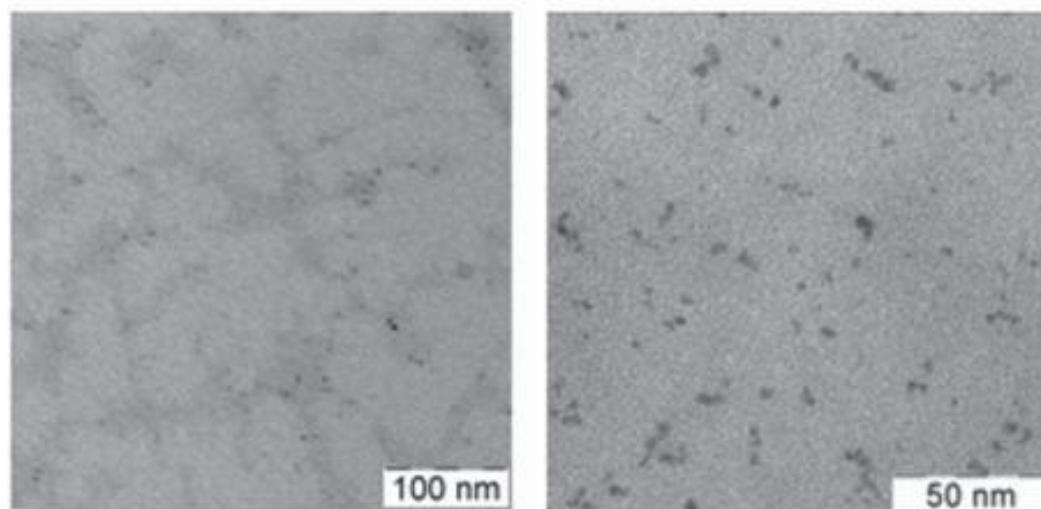
Так у роботі [29] синтез нанокристалів сульфід кадмію здійснювався в результаті хімічної реакції солей кадмію та сульфід натрію, що протікає в розчині желатини, яка є стабілізатором. Відповідно до реакції між розчинами отримували нанокристали сульфід кадмію CdS. У [30] було продемонстровано, що розміри нанокристалів залежать від концентрації розчину прекурсорів, і чим більша концентрація прекурсорів – тим більші розміри отриманих в результаті реакції нанокристалів. Після висушування розчину отримуємо оптично прозорий матеріал, який можна використати для дослідження оптичних та люмінесцентних властивостей. Дослідження різних біосумісних матриць показало, що найбільшою стабілізацією володіє желатинова матриця.

#### **1.4. Методи дослідження та визначення розмірів наночастинок халькогенідів кадмію**

Класична оптична мікроскопія дозволяє досліджувати властивості об'єктів просто та швидко. Але даний метод обмежений у мікрометрових масштабах через існування у будь-якого оптичного прибору обмеження на роздільну здатність. Тому оптична мікроскопія не підходить для вивчення об'єктів у наномасштабах, для цього зазвичай використовують методи електронної мікроскопії, які мають більшу роздільну здатність у порівнянні з оптичними мікроскопами [8]. Роздільною здатністю називають міру

спроможності оптичного приладу розрізняти дрібні деталі. Обмеження на роздільну здатність викликають як фундаментальні фізичні закони (наприклад, дифракція світла), так і недосконалість оптичних приладів.

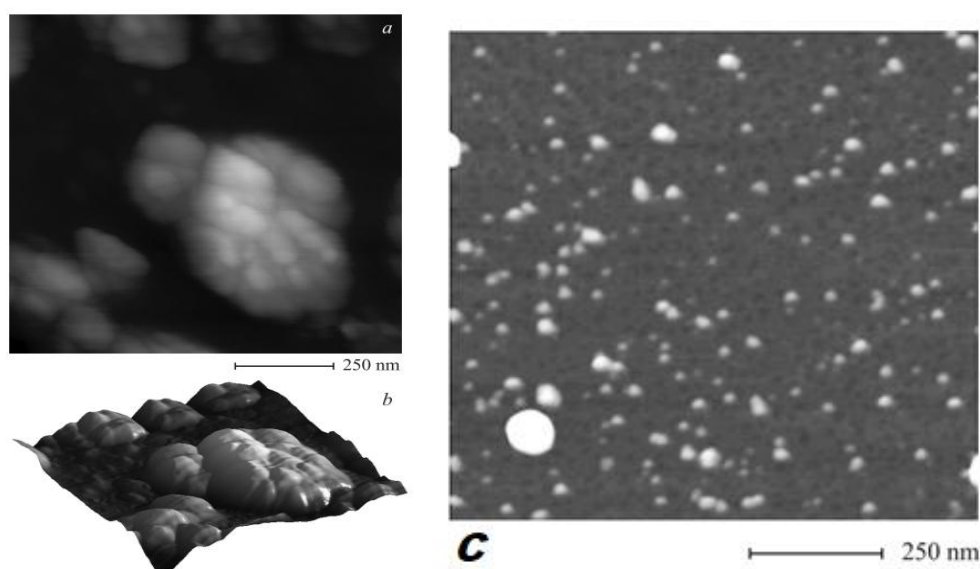
Електрона мікроскопія дозволяє визначити розміри наночастинок та нанокристалів і тому широко використовується в дослідженні наноматеріалів. Електронна мікроскопія – це спосіб візуалізації. Принцип дії електронного мікроскопа наступний: електронна пушка випускає монохроматичний пучок електронів, які фокусуються за допомогою конденсорних лінз. Для бомбардування використовують саме електрони, оскільки вони мають малу довжину хвилі, що і забезпечує високу роздільну здатність електронних мікроскопів. Лінзи бувають двох типів: магнітні або електростатичні. Далі пучок електронів бомбардує поверхню досліджуваного зразка при цьому розсіюючись. Після проходження через зразок інтенсивність пучка електронів залежить від елементів структури досліджуваного зразку. Далі розсіяний пучок електронів потрапляє в об'єктивну лінзу, що розтягує зображення, і нарешті потрапляє на екран, де викликає світіння люмінофора. Зображення можна фіксувати різними способами: в променях, які пройшли через зразок, у відбитих променях, реєструючи вторинні електрони або рентгенівське випромінювання. В залежності від цього виділяють різні типи електронних мікроскопів, основними з яких є просвічувальний електронний мікроскоп (або трансмісійний електронний мікроскоп) та сканувальний електронний мікроскоп. У першому типі для дослідження поверхні об'єкту використовують електронний пучок, який просвічує його наскрізь, а у другому – відбиті електрони. Скануюча електрона мікроскопія дає інформацію про зовнішню форму частинок, їх розмірах, але не їх будову. Просвічувальна електрона мікроскопія дозволяє дослідити частинку зсередини та розглянути її структуру.



*Рис. 12. ПЕМ – зображення КТ CdS у желатиновій матриці [31]. Середні розміри наночастинок, які були визначені з зображення змінюються від 1.5 до 2.5 нм.*

Для дослідження атомної та молекулярної структури поверхні використовується скануюча зондова мікроскопія, яка має високу роздільну здатність та дозволяє візуалізувати окремі атоми та молекули, будувати тривимірні зображення. Поділяється на два типи: скануюча тунельна мікроскопія та атомно-силова мікроскопія. Для скануючої тунельної мікроскопії використовується голка з нанометровим кінцем – металевий (як правило вольфрамовий) зонд, кінчик якого може складатися з одного атому. Принцип роботи тунельного мікроскопу базується на проходженні електроном потенціального бар'єру, який утворюється розривом електричного кола при проходженні зондом невеликого проміжку між зондуючим мікрівістряма та поверхнею зразка. Якщо між зондом та поверхнею зразка створити невелику різницю потенціалів та наблизити зонд до поверхні, то при деякій відстані між ними з'явиться слабкий тунельний струм, величина якого дуже залежить від відстані між вістряма та поверхнею зразку: наприклад, ця величина зменшується в 10 разів при збільшенні зазору на 0,1 нм. Для отримання зображення поверхні металевий зонд рухають над поверхнею зразку, підтримуючи постійне значення

тунельного струму, таким чином траєкторія руху зонду співпадає з профілем поверхні, зонд огинає височини та відстежує поглиблення. Якщо в тунельному мікроскопі використовують такий параметр, як тунельний струм, то в атомно – силовому мікроскопі контролюється сила взаємодії між мікрівістря та поверхністю зразку. Якщо тунельний мікроскоп накладає обмеження на об'єкт дослідження, який повинен проводити струм для утворення потенціалу між голкою і зразком, то для АСМ цю вимогу виконувати не треба. В якості зонду використовують кантилевер – це мініатюрна пластина, на вільному кінці якої сформовано вістря з твердого матеріалу. При переміщенні зонду вздовж поверхні реєструють відхилення кантилевера або так переміщують зонд, щоб прогин кантилевера (тобто сила взаємодії між зондом та зразком) залишалися постійними. В такому разі можна знайти профіль поверхні. Для визначення відхилення використовується напівпровідниковий лазер, промінь якого направляють на дзеркальну сторону кантилевера. Лазерний промінь відбивається від неї та потрапляє у фотодіод, який реєструє амплітуду зміщення кантилевера в ту чи іншу сторону.



*Рис. 13. Квантові точки CdS, осажені з колоїдного розчину на поверхню слюди. Зображення поверхні, яка покрита наночастинками CdS. 2D- (a) та 3D-зображення (b) отримані методом АСМ. Рельєф поверхні виміряний методом АСМ (c) [22].*

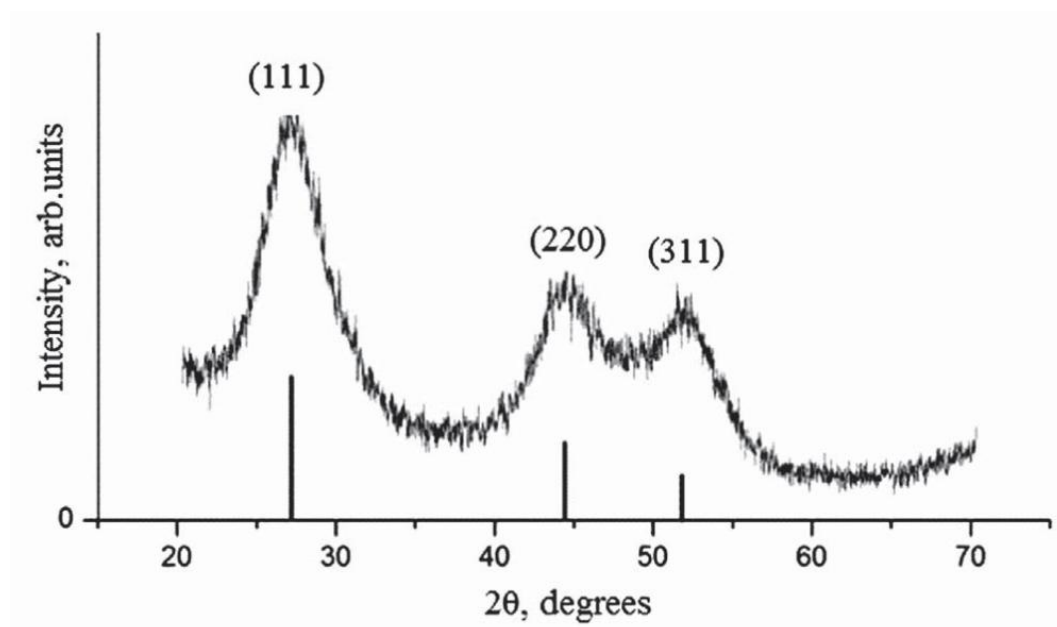
Електронна мікроскопія має низку недоліків. Основними недоліками методу є складність у підготовці зразків та наступне проведення вимірювань (необхідність створювати високий вакуум, складне налаштування фокусу зображення, підбір енергетичних характеристик для опромінення пучком електронів і так далі). Також треба враховувати, що електронна мікроскопія є локальним методом, який дає уявлення про розміри об'єктів лише у зоні спостереження, яка може дуже відрізнятися від решти об'єму речовини. Методи електронної мікроскопії є прямими методами визначення розмірів малих частинок, всі інші методи є непрямими, оскільки інформацію про середні розміри наночастинок отримують з даних про зміну якоїсь властивості речовини або параметру процесу.

Одним з головних непрямих методів дослідження КТ є дифракційний метод. В основі цього методу лежить явище дифракції рентгенівського випромінювання на тривимірних кристалічних ґратках. Речовина, на яку потрапляють рентгенівські промені, випускає розсіяне вторинне випромінювання. Цей процес можна трактувати як відбиття рентгенівських променів від паралельних атомних площин, до того ж відбивання відбувається селективно, а саме підкоряється рівнянню Вульфа-Брегга:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (17)$$

Тут  $d$  – міжплощинна відстань,  $\theta$  – кут ковзання або брегівський кут відбивання,  $\lambda$  - довжина хвилі. Таким чином відбивання рентгенівських променів з довжиною хвилі  $\lambda$  відбувається селективно, при певному значенні

брегівського кута відбивання. Для отримання дифракційної картини можна варіювати параметри довжини хвилі або брегівського кута відбивання.



*Рис. 14. Рентгенівська дифрактограма квантових точок CdS, синтезованих у матриці желатини. Довжина хвилі випромінювання Си  $K\alpha_1$  (1.54056 Å). Для піку (111) КТ CdS мають середній розмір приблизно 3,2 нм [31].*

Розмір КТ знаходиться з формули Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (18)$$

Тут  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $K$  – безрозмірний коефіцієнт форми частинки (стала Шеррера), для сферичних КТ  $K = 0.89$ ,  $d$  – середній розмір КТ,  $\beta$  – ширина піку на піввисоті у радіанах,  $\theta$  – кут дифракції або брегговський кут. Слід відмітити, що уширення дифракційних рефлексів може залежати не тільки від розмірів КТ, але й від спотворення та дефектів кристалічної ґратки. Тому ця формула підходить лише для оціночного визначення розмірів КТ.

Нами було розглянуто вплив квантово – розмірного ефекту на ширину забороненої зони, а значить і на оптичні властивості колоїдних квантових точок. Для випадку сильного конфайнменту залежність ефективної ширини забороненої зони від розмірів КТ дається виразом:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* r^2} \quad (12)$$

Тут  $E_{eff}$  – ефективна ширина забороненої зони для КТ,  $m^* = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$  – приведена ефективна маса електрона та дірки,  $r$  – розмір сферичної КТ.

Звідси

$$r = \frac{h}{\sqrt{8m^* \Delta E}} \quad (19)$$

Тут  $\Delta E = E_g^{eff} - E_g$ .

Таким чином, знаючи ширину забороненої зони та ефективні маси електрона та дірки для речовини, з якої складаються наночастинки, можна знайти розмір сферичної КТ. Залишається лише визначити значення ефективної ширини забороненої зони, що робиться експериментально з спектрів люмінесценції та оптичного поглинання.

Уточнена формула для залежності ефективної ширини забороненої зони від розмірів КТ дається виразом (14). Але треба мати на увазі, що ці формули не справджуються для КТ розміром менше ніж 1-2 нм і для таких частинок дають дещо завищені значення для їх розмірів [31].

Окрім теоретичних підходів також існують роботи присвячені знаходженню емпіричних формул для аналізу розмірної залежності спектрів оптичного поглинання КТ. Так у роботі [32] були знайдені наступні емпіричні формули для халькогенідів кадмію:

$$\text{CdTe}: D = 9,8127 * 10^{-7} \lambda^3 - 1,7147 * 10^{-3} \lambda^2 + 1,0064 \lambda - 194,84 \quad (20)$$

$$\text{CdSe}: D = 1,6122 * 10^{-9} \lambda^4 - 2,6575 * 10^{-6} \lambda^3 + 1,6242 * 10^{-3} \lambda^2 - 0,4277 \lambda + 41,57 \quad (21)$$

$$\text{CdS}: D = -6,6521 * 10^{-8} \lambda^3 + 1,9557 * 10^{-4} \lambda^2 - 9,2352 * 10^{-2} \lambda + 13,29 \quad (22)$$

Тут  $D$  – діаметр частинок, нм;  $\lambda$  – довжина хвилі першого екситонного піку поглинання, нм.

Вимірювання розмірів КТ є непростою експериментальною задачею. Використовуючи різні методи можна отримати різні результати для одних і тих же зразків. Найбільш точним методом вимірів розмірів КТ є метод візуалізації КТ, тобто методи електронної мікроскопії. Достовірність отриманих результатів у такому випадку можна підтвердити за допомогою непрямих методів вимірів розмірів КТ.

## II. ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КТ ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ

### 2.1. Вплив квантово – розмірного ефекту на оптичні властивості КТ халькогенідів кадмію

Серед макроскопічних матеріалів напівпровідники мають особливі оптичні властивості у тому частотному інтервалі світла, у якій енергія квантів світла стає співмірною або більшою за ширину забороненої зони. Для пояснення процесів вибіркового поглинання та випромінювання квантів світла у напівпровідникових кристалах використовують зонну схему. В минулих розділах ми дізналися, що енергетична структура колоїдних КТ залежить від матеріалу, розмірів та форми квантових точок. Просторове обмеження носіїв зарядів у КТ призводить до збільшення ефективної ширини забороненої зони та розщеплення суцільних енергетичних зон на дискретні енергетичні рівні. Квантово – розмірний ефект дозволяє впливати на ефективну ширину забороненої зони напівпровідникових нанокристалів, таким чином ми отримуємо можливість впливати на оптичні властивості матеріалів, синтезуючи КТ різних розмірів.

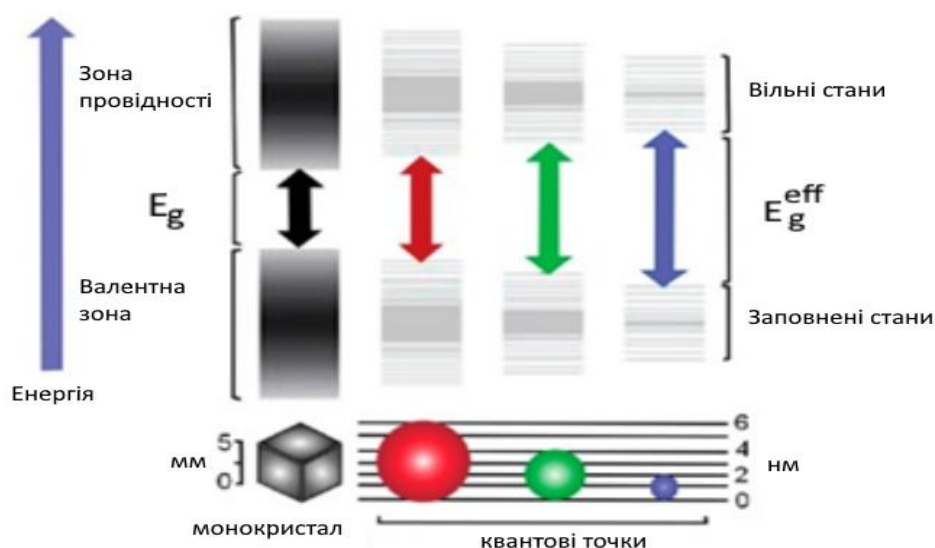


Рис. 15. Схема зміни енергетичної структури напівпровідникового кристалу при зменшенні його розмірів [33].

До основних характеристик люмінесцентних речовин відносять спектри поглинання та люмінесценції. Спектри люмінесценції представляються у вигляді кривої залежності інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі (або частоти) випромінюваного світла. Спектр поглинання показує наскільки добре речовина поглинає світло на заданій довжині хвилі [9].

### 2.1.1. Спектри поглинання

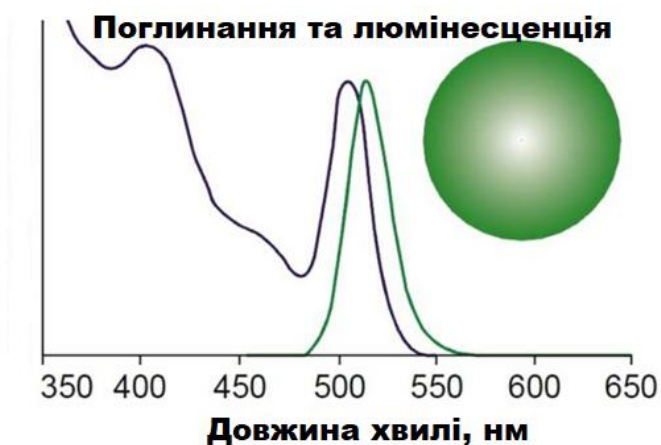
В невідродженому напівпровіднику електрони знаходяться в валентній зоні (стани, заповнені електронами), їх розподіл за станами підкоряється принципу Паулі. Але отримавши енергію, яка співмірна або більша, ніж ширина забороненої зони для даного матеріалу, вони можуть перейти у зону провідності (стани, що вільні від електронів). У зоні провідності з'являється електрон, а у валентній зоні – дірка. Іноді завдяки кулонівській взаємодії між утвореними електроном та діркою, вони формують електрично нейтральну квазічастинку – екситон. В масивних напівпровідниках прояв екситонних станів в спектрах поглинання та люмінесценції ослаблюється через екранування кулонівської взаємодії електрона та дірки як наслідок високої концентрації носіїв заряду [34]. В КТ число носіїв заряду набагато менше, також, як вже було вказано, енергія зв'язку екситону в КТ більша, ніж у напівпровіднику [13]. Тому екситоні особливості яскраво проявляються в спектрі поглинання та люмінесценції КТ навіть за кімнатних температур.

Поглинання зовнішнього випромінювання зумовлюється електронним збудженням у напівпровіднику, тобто переходами з вищих рівнів валентної зони на нижчі рівні зони провідності. Поглинаються такі кванти світла, енергія яких достатня для утворення екситону. Тому у довгохвильовій частині спектру поглинання зазвичай можна спостерігати максимум, який відноситься до утворення зв'язаної пари електрон – дірка. Цей локальний максимум в спектрі поглинання називається першим екситонним піком. При зменшенні довжини

хвилі збуджуючого випромінення ефективність поглинання зазвичай зростає і при цьому в деяких випадках можна ідентифікувати і інші піки, які відповідають іншим рівням квантування енергетичної структури, тобто при збільшенні енергії збуджуючого випромінення електрони при поглинанні фотона будуть займати більш високоенергетичні рівні зони провідності. Тобто КТ мають широкі смуги спектрів поглинання, які зростають у бік УФ області. Завдяки цьому, використовуючи єдине джерело випромінювання, яке має енергію, рівну або більшу за ширину забороненої зони найменшої КТ, можна збуджувати одразу декілька КТ більших розмірів.

### **2.1.2. Спекти люмінесценції**

Якщо отримана електроном у процесі поглинання фотону енергія більше енергії теплової рівноваги в системі, то такі електрони дуже швидко втрачають надлишкову кінетичну енергію за рахунок випромінення фононів і займають положення біля дна енергетичної зони. Випромінювання у ідеальному нанокластері відбувається лише з найнижчого рівня зони провідності. Тому електрон спочатку перейде на цей рівень зони провідності з вищих рівнів по безвипромінювальним каналам. Цей процес називається безвипромінювальною релаксацією. Після цього відбувається зворотній перехід електрону, утвореного при поглинанні фотону, з дна зони провідності на найвищий рівень валентної зони, який супроводжується випромінюванням фотону. У такому разі у спектрі люмінесценції утворюється вузький симетричний максимум, який називається екситонним піком.



*Рис. 16. Характерні спектри поглинання (синій колір) та люмінесценції (зелений колір) напівпровідникової КТ [35].*

Оскільки частина енергії, отримана електроном, завжди втрачається на безвипромінювальні процеси, то енергія випроміненого КТ фотона завжди менша, ніж енергія поглинутого фотона. Тому максимум люмінесценції та локальний максимум поглинання зсунуті по шкалі енергій одне від одного на величину стоксового зсуву [34]. Цей зсув можна використати на практиці та відділити люмінесцентний сигнал від збуджуючого випромінювання.

### 2.1.3. Синій зсув

Ефект квантового обмеження, який виникає в результаті зменшення розміру напівпровідникової частинки, приводить до збільшення ефективної ширини забороненої зони (збільшується енергія, необхідна для електронного збудження) і тому відбувається зсув у високоенергетичну короткохвильову (високочастотну) область спектру поглинання, а разом з ним і відповідного спектру люмінесценції. Залежність ефективної ширини забороненої зони від розмірів описується рівнянням (12).

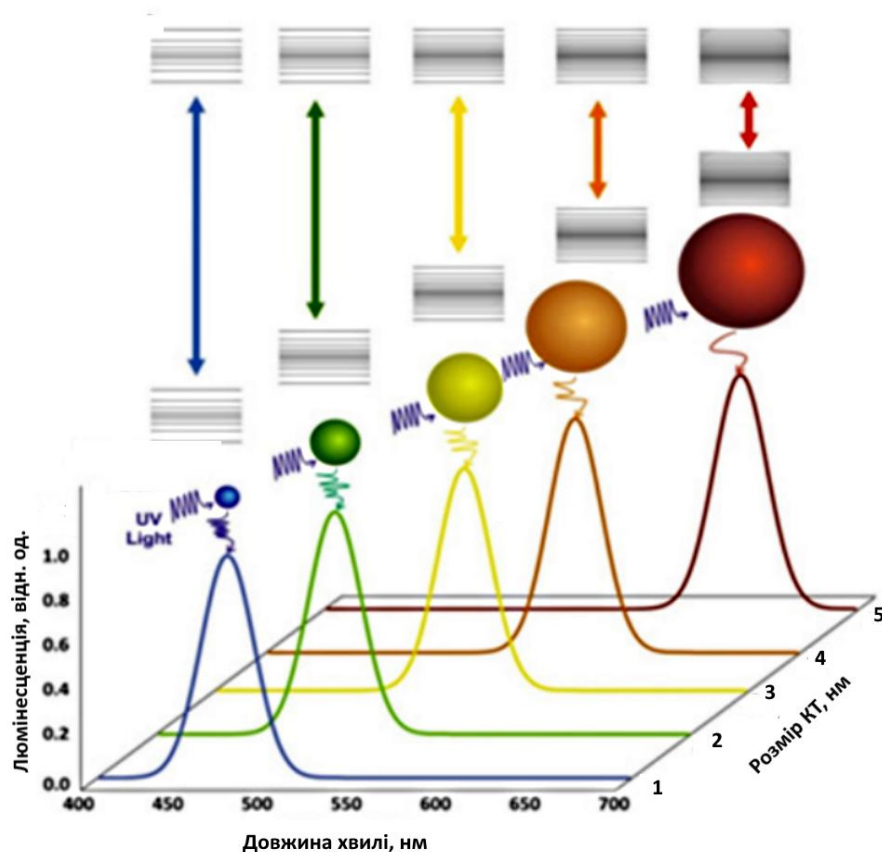


Рис. 17. Залежність енергетичної структури напівпровідникового нанокластеру від розміру та залежність спектрів поглинання/люмінесценції КТ CdSe від їх розмірів [35].

Квантово – розмірний ефект проявляється у блакитному (синьому) зміщенні смуги поглинання та відповідно люмінесценції напівпровідникових частинок при зменшенні їх розмірів. А у випадку збільшення розмірів нанокластерів, відповідно зменшується енергія збудження електрона. Це приводить до зсуву спектрів у довгохвильову область.

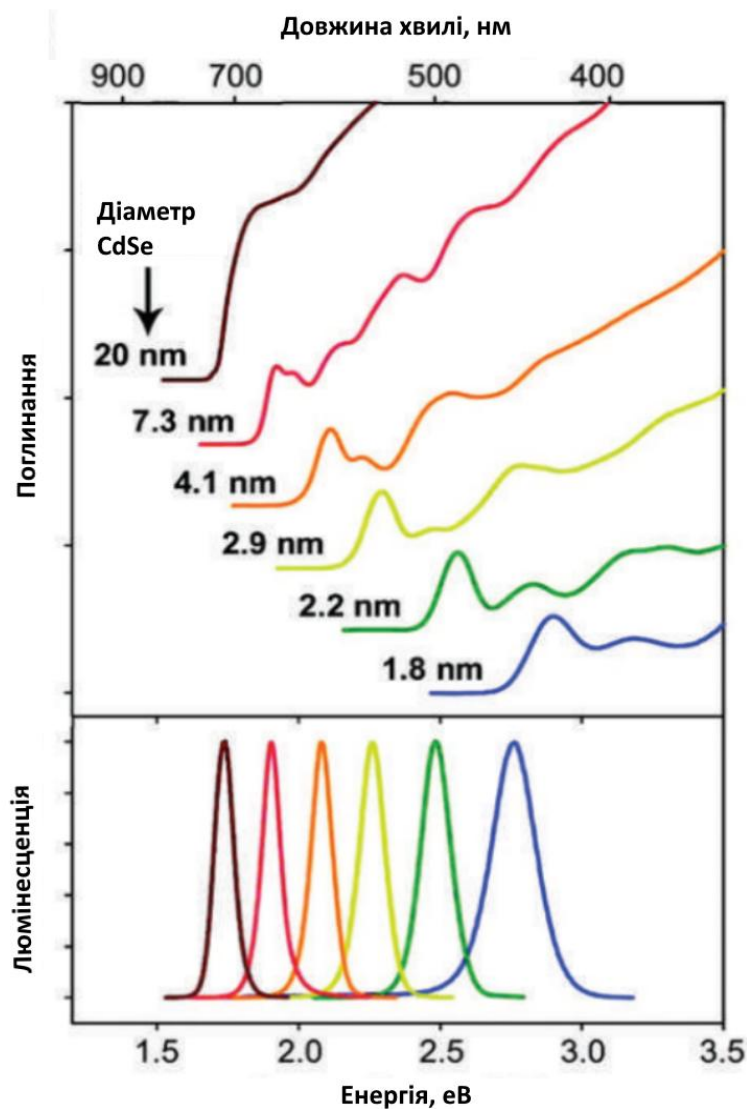
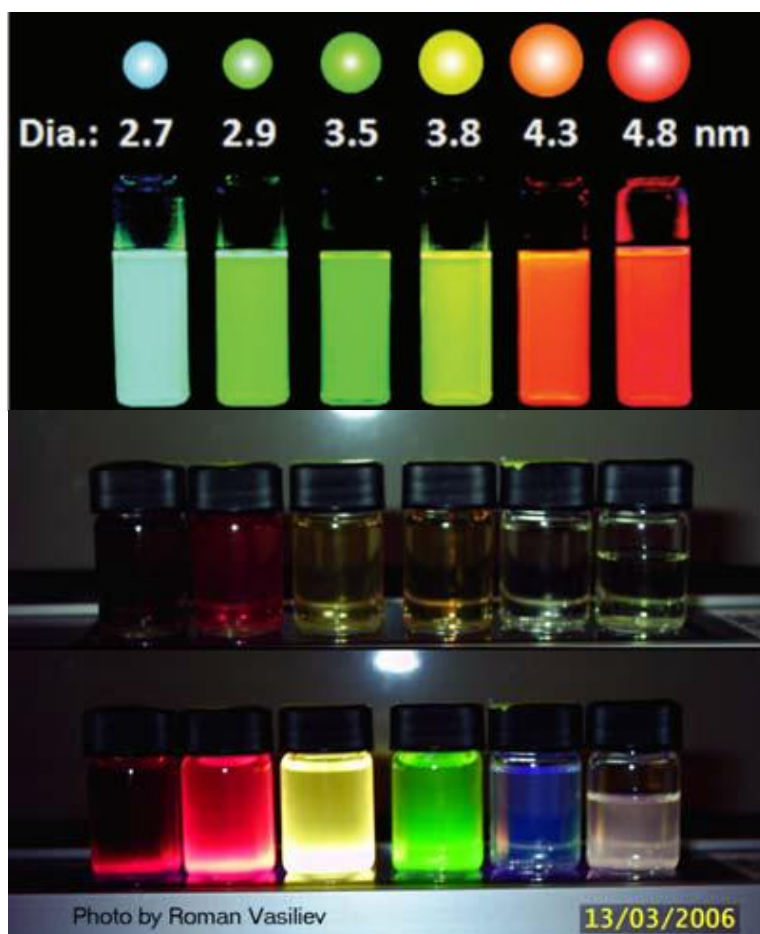


Рис. 18. Залежність спектрів поглинання та люмінесценції від розмірів КТ CdSe [33].

Саме такі оптичні та люмінесцентні властивості нанокластерів відрізняють КТ від оптичних властивостей масивних кристалів та роблять можливим їх практичне використання. Змінюючи розміри КТ, ми можемо керувати довжинами хвиль, які будуть отримані при люмінесценції наночастинок. По мірі подальшого збільшення розмірів дискретні енергетичні стани починають зливатися у квазінеперервні області, характерні для об'ємних напівпровідників.



*Рис. 19. Зверху: залежність кольору люмінесценції від діаметру КТ CdSe. Люмінесценція збуджувалася УФ-випроміюванням (365 нм) [36]. Знизу: КТ CdSe при денному світлі та в ультрафіолеті.*

Відмінною характеристикою квантових точок є їхня висока, в порівнянні з органічними флуорофорами, фотостабільність: вони не вицвітають протягом кількох годин і навіть днів, у той час як характерні часи фотознебарвлення звичайних люмінофорів обмежені одиницями хвилин [37].

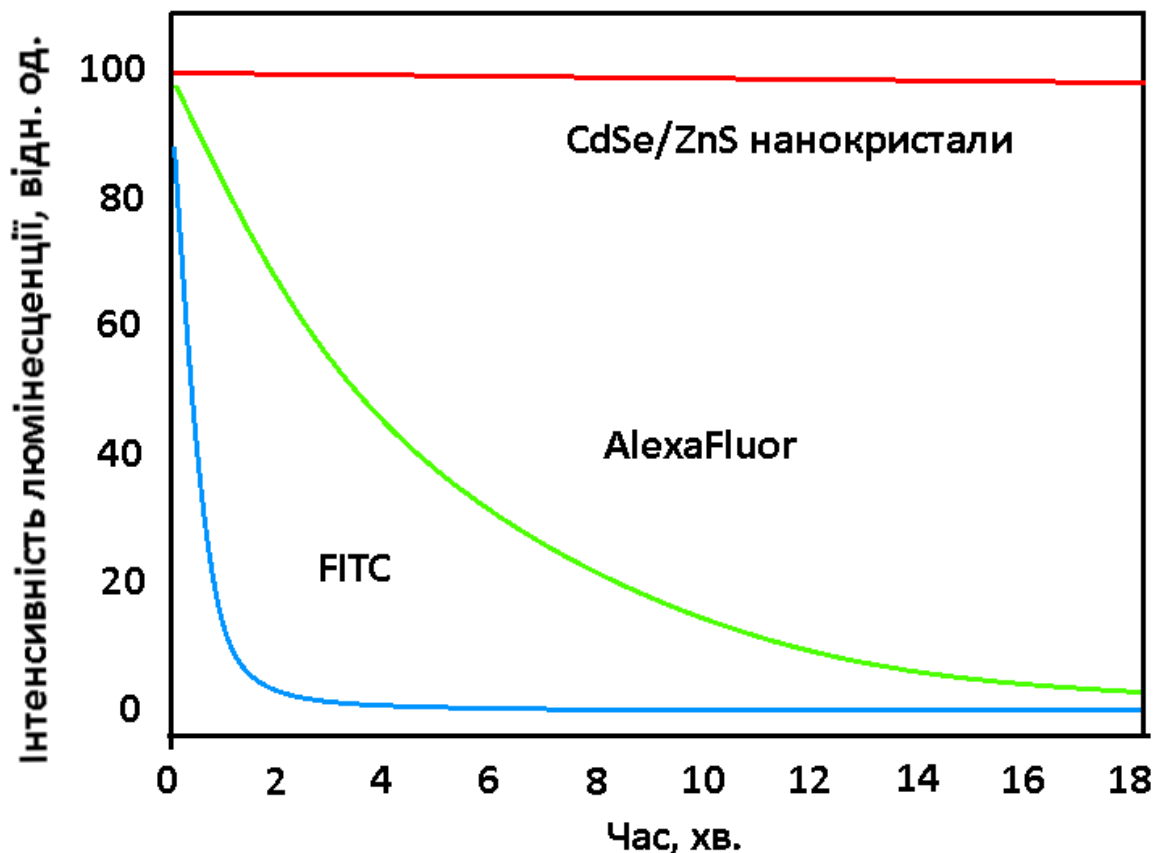


Рис.20. Фотостабільність CdSe/ZnS нанокристалів. Порівняння залежностей гасіння флуоресценції CdSe/ZnS нанокристалів та флуоресцентних барвників AlexaFluor та FITC (Fluorescein isothiocyanate) [37].

Основним недоліком квантових точок є мерехтіння люмінесценції. Мерехтіння – стохастичний процес. Періоди відсутності люмінесценції для одиночної квантової точки можуть досягати декількох секунд. У люмінесценції ансамблю нанокристалів мерехтіння не спостерігається, оскільки процеси флуктуації інтенсивності від одиничних нанокристалів сумуються [38].

Таким чином, ефект розмірного квантування енергії дозволяє перебудувати оптичні переходи у широкому спектральному діапазоні від

ультрафіолетової до інфрачервоної областей шляхом зміни розмірів частинок одного й того ж хімічного складу.

#### **2.1.4. Пасткова люмінесценція**

В минулому пункті було вказано, що формування дефектів кристалічної структури залежить від методів отримання КТ. Структурні дефекти ґратки та дефекти поверхні КТ спричинюють формування локальних станів всередині забороненої зони. Такі рівні називаються пасткові, вони бувають дрібними та глибокими. Ці рівні оказують вплив на оптичні властивості КТ, оскільки стає можливим процес захвату електрона на пасткові рівні, розташовані у забороненій зоні. Електрон може рекомбінувати з такої пастки з випромінюванням фотона – як наслідок в спектрах поглинання та люмінесценції виникають додаткові смуги. Таку люмінесценцію називають пастковою. Найбільш ефективно екситонні піки у спектрах люмінесценції КТ виявляються за низьких температур. Однак для практичного застосування необхідно розуміти зв'язок оптичних властивостей КТ із локальними станами у забороненій зоні за кімнатної температури [19].

#### **2.1.5. Оптичні властивості КТ CdSe та CdS**

За кімнатної температури в спектрах люмінесценції масивних напівпровідникових кристалів халькогенідів важко спостерігати лінії, пов'язані з екситонними станами. Екситони активно розпадаються в результаті теплового руху. Але оскільки енергія зв'язку екситону в КТ зростає, порівняно з масивним кристалом, то у нас з'являється можливість створення нових матеріалів, властивості яких базуються на фізичних процесах, які визначаються екситонними станами [22]. Залежність ширини забороненої зони від розмірів КТ CdS та CdSe була підтверджена експериментально [наприклад 19-24, 26]. Так було виявлено, що при зменшенні діаметрів КТ CdSe від 7 до 2 нм відбувається збільшення

ефективної ширини забороненої зони від 1,9 еВ до 2,8 еВ і відповідно змінюється довжина хвилі випромінювання від 650 нм до 450 нм [36].

Для КТ сульфїду кадмію середнім розміром 1,5 – 5,0 нм, максимум екситонної смуги лежить в діапазоні 350 – 480 нм.

Іноді в спектрах люмінесценції халькогенїдів кадмію можна ідентифїкувати дві смуги, які локалізовані в короткохвильовій та довгохвильовій областях видимого діапазону.

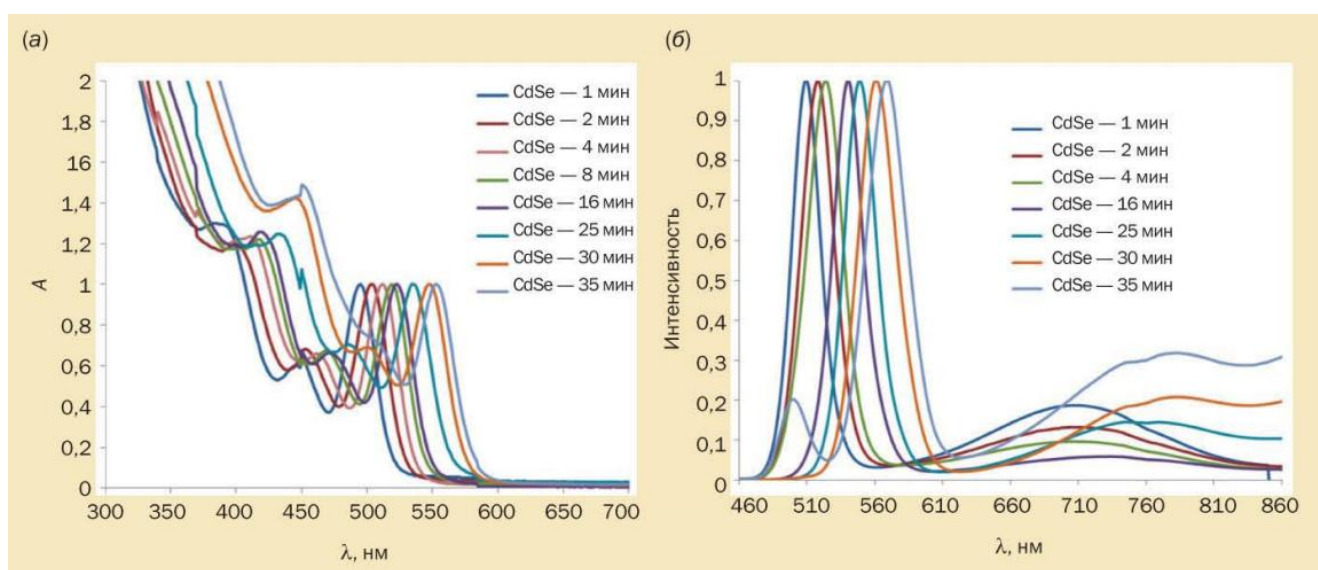


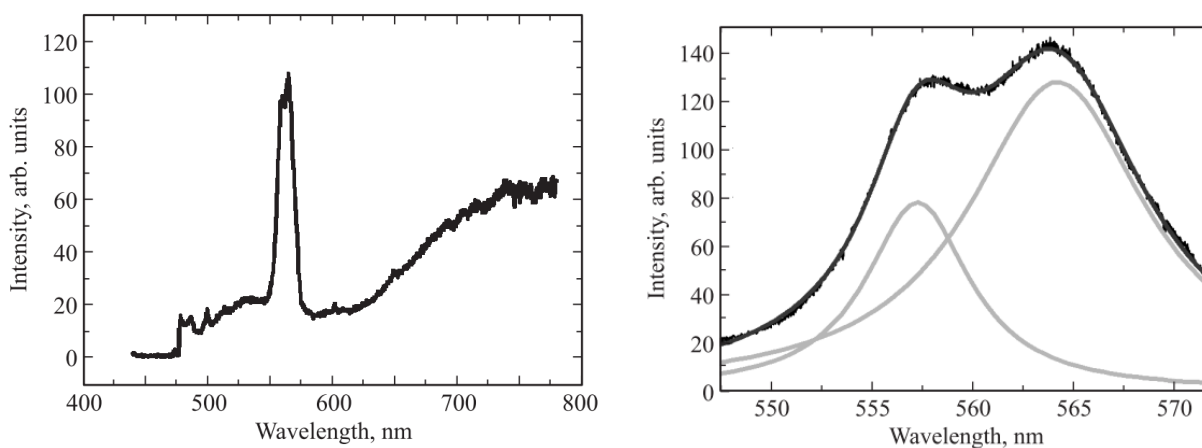
Рис. 21. Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б) квантових точок з стабілізатором олеїнова кислота [34].

Смуга, що розташована у короткохвильовій області, відповідає «міжзонній» випромінювальній рекомбінації, її форма характеризує розподіл нанокристалів за розмірами, чим вужче ця смуга – тим більш монодисперсні КТ були отримані. Наявність відносно широкої смуги в довгохвильовій частині спектру може бути пояснено недостатньою пасивацією поверхні наночастинок молекулами стабілізатора, що призводить до рекомбінації через рівні поверхневих пасток всередині забороненої зони.

Також до утворення центрів з глибокими рівнями в напівпровідниках типу  $A^{II}B^{VI}$  можуть призводити дефекти ґратки. Вони грають важливу роль в рекомбінаційних процесах. Згідно з літературними даними [19, 22] люмінесценція кристалів та наночастинок CdS в довгохвильовій області визначається одними й тими ж самими локальними станами, які пов'язані з власними дефектами кристалічної структури, а це міжвузольні іони кадмію та сірки, вакансії сірки, вакансії кадмію, а також дефекти поверхні. Тому положення смуги люмінесценції в довгохвильовій області залежить від енергії активації дефектів. При малих концентраціях дефектів пасткові рівні майже не виділяються на спектрах поглинання, але їх вклад у люмінесценцію може бути значним, через передачу енергії утворених екситонів дефектам з наступним випромінюванням з цих рівнів. При цьому даний компонент люмінесценції може переважати над випромінювальною анігіляцією екситонів через швидкий захват носіїв на рівні структурних дефектів у КТ. Для екситонної смуги халькогенідів кадмію стоксів зсув знаходиться в інтервалі 0,01 – 0,2 еВ. В той же час, для рекомбінаційної люмінесценції стоксів зсув набагато більше, та може досягати більше 1 еВ. Для ідентифікації екситонних піків можна змінювати довжину хвилі збуджуючого світла. Це не приводить до зміни положення максимумів основних екситонних піків в спектрах люмінесценції. Але при збудженні КТ фотонами з енергіями меншими, ніж ефективна ширина забороненої зони, екситонні піки зникають, залишаються довгохвильові смуги рекомбінаційної люмінесценції.

Згідно з літературними даними [39] для наночастинок селеніду кадмію характерна гексагональна кристалічна структура (вюрцит). А для наночастинок сульфїду кадмію може бути характерна неупорядкованість структури (тобто чергування вюрцитної та сфалеритної структур). Так у роботі [40] в спектрі люмінесценції було знайдено подвійний пік. Оскільки при переході до

нанорозмірів ґратки CdS мають невпорядковану структуру в якій реалізуються два можливих оточення атома кадмію, які є характерними для вюрцитної та сфалеритної структур, обидві мають різні властї дефекти. Виникнення піків пов'язане з парою дефектів, яка складається з міжвузольного кадмію та вакансією кадмію, які знаходяться в найближчих вузлах решітки.



*Рис. 22. Спектр люмінесценції наночастинок CdS (середній розмір 3 нм) та подвійний пік [40].*

Ефективність люмінесценції визначається як випромінювальними, там і безвипромінювальними процесами. Утворення безвипромінювальних шляхів релаксації знижує ефективність люмінесценції (квантовий вихід). Квантовий вихід люмінесценції є важливим параметром, який характеризує матеріал. Абсолютне значення КВ дорівнює відношенню кількості фотонів, які випромінює матеріал, до кількості фотонів, яку цей матеріал поглинає. КВ люмінесценції залежить від багатьох факторів: розмірів наночастинок, природи стабілізатора, оточення наночастинок (тобто матриці). КВ (тобто інтенсивність люмінесценції) екситонного піку понижується, якщо утворені екситони захоплюються на пасткові рівні. Якщо КТ мають високий КВ люмінесценції, то це є ознакою добре пасивованої поверхні. Випромінювання КТ може погіршуватися за рахунок існування на їх поверхні ненасичених «обірваних»

ковалентних зв'язків, які поводять себе в якості пасток для носіїв зарядів. При розміщенні наночастинок напівпровідника в діелектричну матрицю можна отримати додаткове посилення кулонівської взаємодії між електроном та діркою. Тому при оточенні КТ оболочкою з напівпровідника з більш широкою забороненою зоною вдається збільшити КВ [22].



*Рис. 23. Люмінесценція КТ типу «ядро – оболочка». CdSe/CdS з діаметром ядра від 1,2 нм до 2 нм [40].*

Такі оболочки виконують декілька функцій: механічно захищають ядро від навколишнього середовища, ізолюють токсичне ядро для підвищення безпеки використання КТ, стабілізують ядра. При зменшенні розмірів частинки збільшується частка атомів, що розташовані у поверхневому шарі у той час, як у масивних кристалів більша частина атомів навпаки знаходиться в об'ємі. Тому збільшується внесок поверхневих атомів у оптичні властивості частинки. Оскільки зовнішнє середовище взаємодіє в першу чергу з поверхнею частинки, то збільшується кількість дефектів на поверхні – утворюються обірвані атомні зв'язки. Наявність некомпенсованих зв'язків приводить до формування локалізованих енергетичних станів у КТ, модифікації спектра люмінесценції нанокристала і зміни його оптичних якостей. Але якщо покрити ядро оболонкою, то дефекти змістяться на поверхню оболонки, це також призведе до виникнення пасткової люмінесценції, але її смуги будуть зсунуті в УФ або ІЧ області спектру і тому не будуть перекриватися зі спектром люмінесценції ядра.

Окрім цього, покриття ядра напівпровідниковою оболочкою підвищує КВ за рахунок того, що оболочка пасивує поверхневі «обірвані» електронні стани, через які може відбуватися безвипромінювальна рекомбінація.

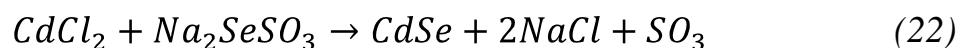
На підставі всього сказаного можна зробити висновок, що квантові точки на основі халькогенідів кадмію є одними з найбільш досліджених наноматеріалів та знайшли широке практичне застосування. Діапазони люмінесценції даної групи наночастинок покривають весь видимий діапазон, ближній ІЧ та УФ- частини спектру в залежності від розміру частинок.

Оскільки спектр люмінесценції КТ залежить від матеріалу, методу синтезу, розміру частинок, дисперсії за розмірами, кристалічної структури та її дефектів, поверхневих ефектів та оточення, то в загальному випадку проводити інтерпретацію спектрів дуже важко.

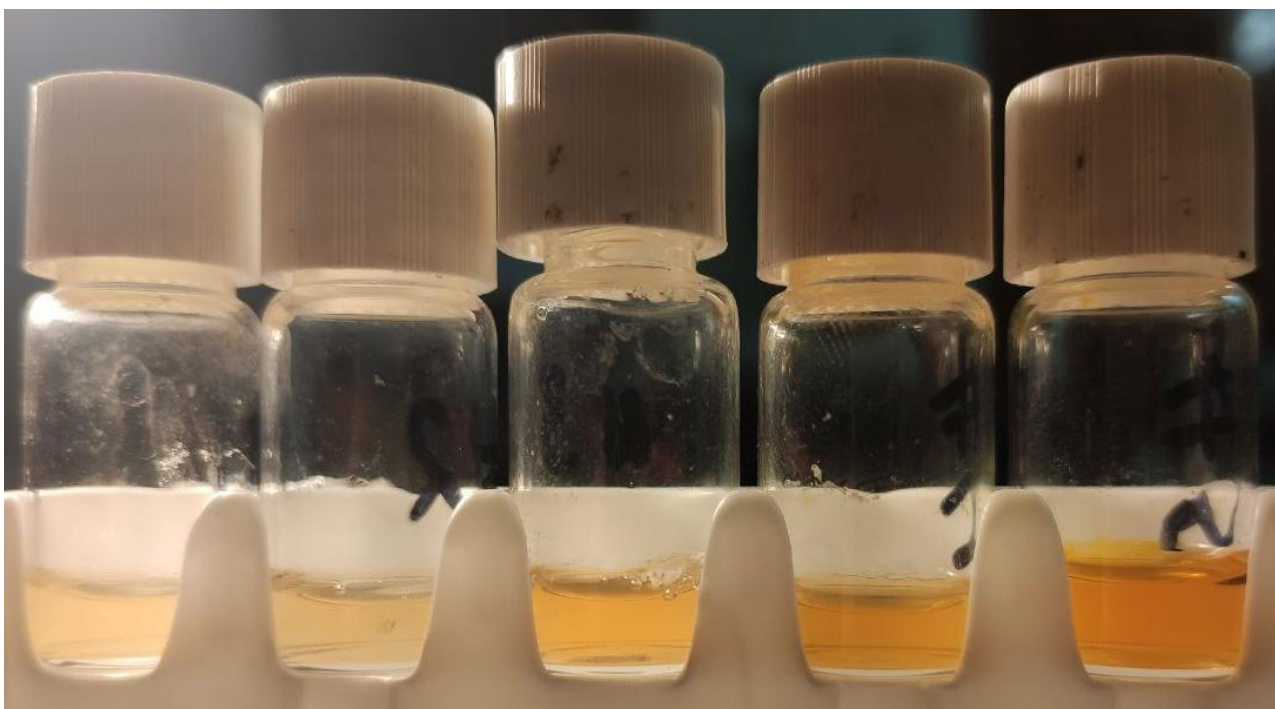
### 2.2.1. Об'єкти та методи дослідження

В якості об'єктів досліджень даної роботи виступають наночастинок CdSe, які знаходяться в желатині, що здатна попередити коагуляцію частинок.

Квантові точки CdSe були отримані методом колоїдного синтезу, що здійснювався за допомогою хімічної реакції:



Для синтезу прекурсори (сульфід натрію та хлорид кадмію) спочатку змішуються з водним розчином желатини у пробірках, а потім змішується вже вміст пробірок. В результаті зливання розчинів в одну пробірку протікає хімічна реакція в присутності желатинового розчину і утворюються нанокристали селеніду кадмію, про це свідчить зміна забарвлення колоїдного розчину. Серія зразків була отримана шляхом зміни концентрації прекурсорів. Водні розчини желатину грали роль стабілізуючої органічної матриці.



*Рис. 24. Отримані зразки наночастинок CdSe з різною концентрацією прекурсорів.*

Спектроскопія поглинання – один з базових методів дослідження колоїдних КТ, який дозволяє отримати інформацію про електронну структуру нанокристалів, і як наслідок, середній розмір частинок зразку. Метод базується на визначенні відношення інтенсивності пучка світла, що пройшов крізь зразок  $I$  до інтенсивності падаючого на зразок пучка світла  $I_0$ . Результат вимірювань може бути представлений у вигляді коефіцієнту пропускання:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (23)$$

Або у вигляді оптичної густини поглинання:

$$D = \lg \frac{1}{T} = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (24)$$

Оскільки оптичні переходи селеніду кадмію прямі та дозволені, то нас цікавить величина:

$$D^2 = \lg^2 \frac{1}{T} = \lg^2 \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (25)$$

Дослідження спектрів поглинання проводилося на установці, схема якої наведена на рис. 25. Експериментально оптичні спектри поглинання отримували на монохроматорі з подвійною дифракційною ґраткою МДР – 6. Для отримання монохроматичного світла з довжиною хвилі 200 – 400 нм використовуються ґратки 2400 штр/мм, а для 400 – 800 нм – ґратки 1200 штр/мм. Джерелом світла є галогенна лампа потужністю 60 Вт. Роль фотоприймача грає фотоелектронний помножувач ФЕП – 100. Електричний сигнал з аноду фотопомножувача пропорційний інтенсивності світла, яке потрапило на зразок та пройшло через нього. Далі цей сигнал потрапляє на підсилювач ІМТ – 05, де підсилюється, а після реєструється USB – осцилографом чи вольтметром В7 – 21.

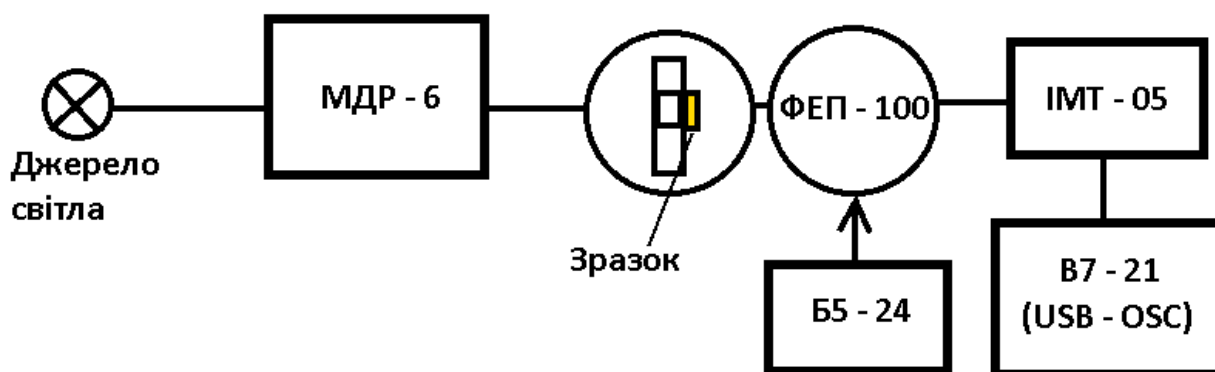


Рис. 25. Схема установки для виміру спектрів поглинання.

### 2.2.2. Дослідження спектрів оптичної густини КТ CdSe

На рис. 26. Зображено спектр оптичної густини нанокристалів CdSe за температур 77 К та 300 К.

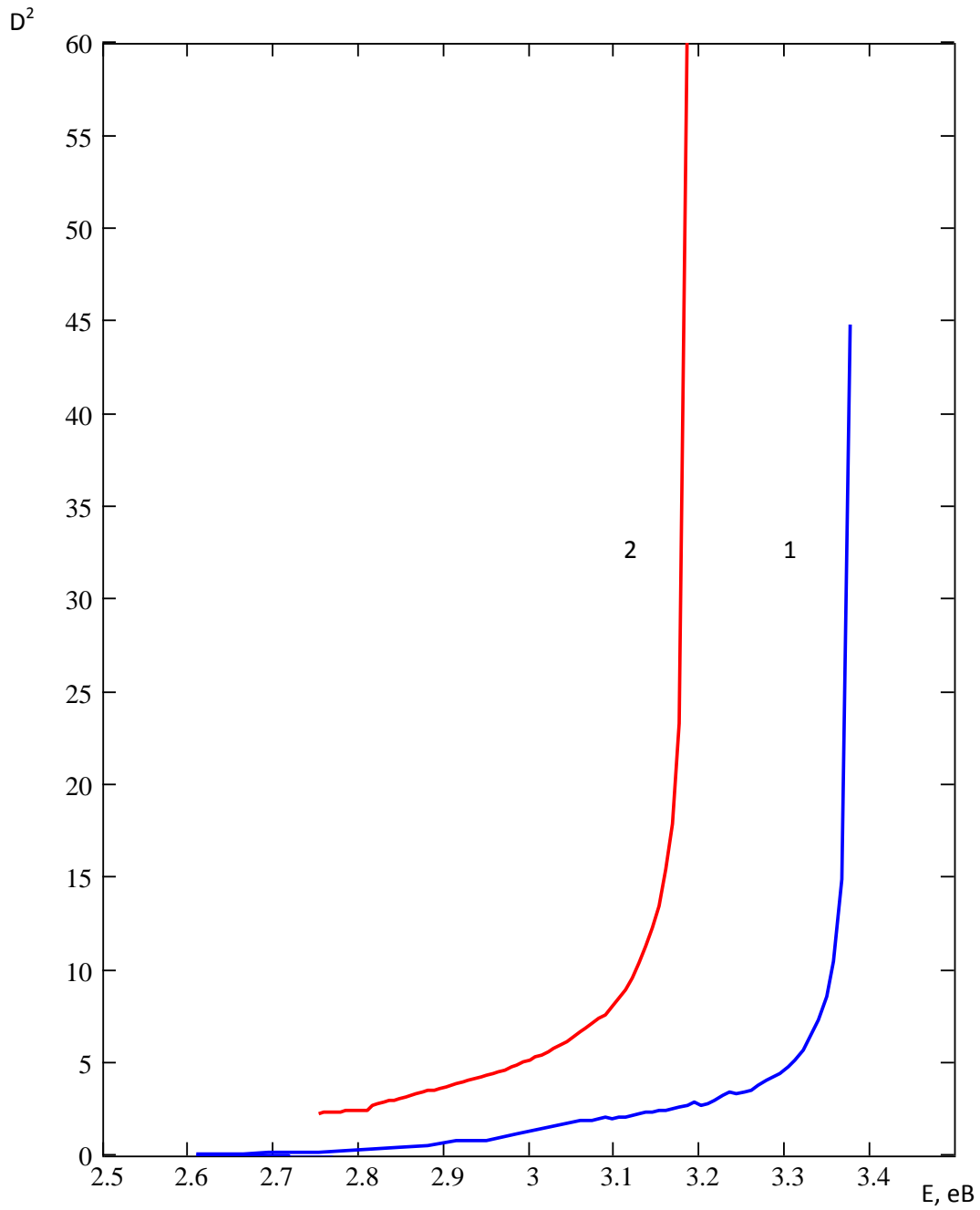


Рис. 26. Спектри оптичної густини нанокристалів CdSe з концентрацією прекурсорів 2%. Температура вимірювання 77(1) та 300K(2).

Як ми бачимо, при зниженні температури вимірювання від 300 К до 77 К край оптичного поглинання зміщувався в область високих енергій на 0,2 еВ. Тобто в отриманих нанокристалах CdSe спостерігається температурний зсув забороненої зони, що й в об'ємних кристалах CdSe. З літературних даних [41] відомо, що температурний зсув забороненої зони для халькогенідів кадмію майже не змінюється при переході від об'ємного матеріалу до наночастинок, тому можемо зробити висновок, що в результаті синтезу отримали саме напівпровідникові частинки CdSe.

На рис.27 зображено спектри оптичної густини наночастинок селеніду кадмію з різною концентрацією прекурсорів. Досліджувані зразки характеризуються зсувом краю поглинання в високоенергетичну область в порівнянні з краєм оптичного поглинання монокристалів селеніду кадмію. Причина полягає у синьому зсуві, який виникає в результаті просторового обмеження носіїв заряду у нанокристалі, тобто в результаті квантово – розмірного ефекту, який виникає у досліджених зразках. Про зміну ефективної ширини забороненої зони також свідчить і зміна кольору зразків: від прозоро – жовтого до жовтогарячого.

Визначивши ефективну ширину забороненої зони з спектрів поглинання, можна оцінити середні розміри наночастинок у отриманих зразках. Визначивши величину зсуву ефективної ширини забороненої зони відносно ширини забороненої зони кристала для оцінки розмірів наночастинок можна скористатися формулою:

$$r = \frac{h}{8m^*\Delta E} \quad (26)$$

$$\text{Тут } \Delta E = E_g^{eff} - E_g, \text{ Дж; } h = 6,52 * 10^{-34} \text{ Дж * с; } m_h^* = 0,4m_0; m_e^* = 0,13m_0; m_0 = 9,1 * 10^{-31} \text{ кг; } m^* = \frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*}^{-1}; E_g = 1,7 \text{ еВ}$$

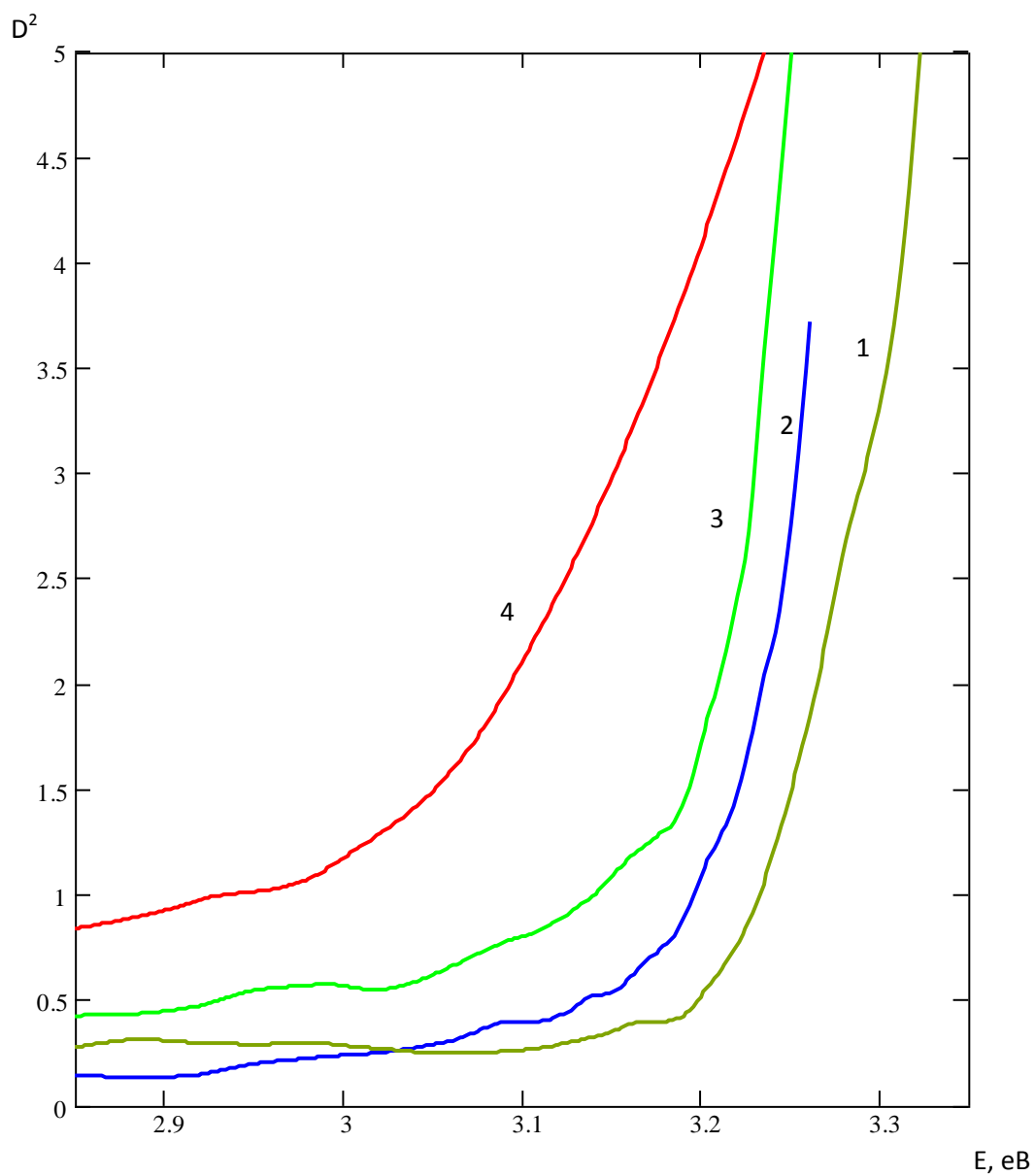


Рис. 27. Спектри оптичної густини нанокристалів CdSe з концентрацією прекурсорів 1%(1), 3%(2), 5%(3) і 10%(4). Температура вимірювання складає 300К.

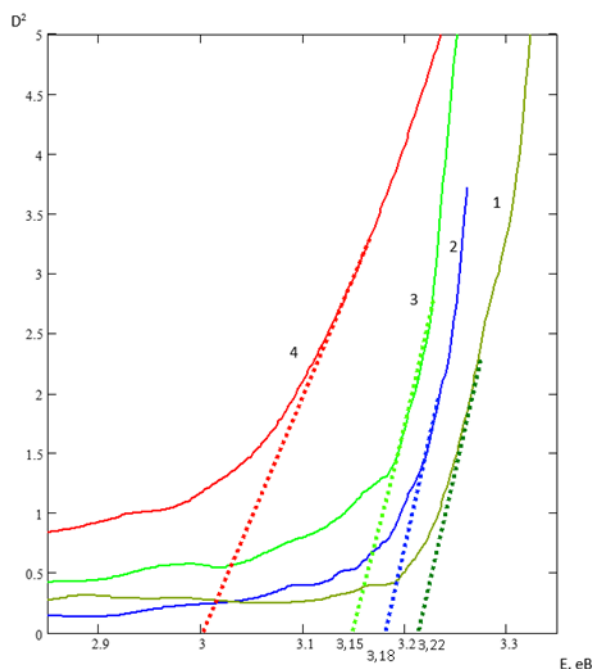


Рис. 28. До визначення ефективної ширини забороненої зони.

Таблиця 2. Визначення розмірів КТ CdSe

No	$E_g^{\text{eff}}$ , eV	$E_g^{\text{eff}} - E_g$ , eV	$E_g^{\text{eff}} - E_g$ , Дж	R, нм	D, нм
1	3,22	1,48	2,36E-19	1,58	3,18
2	3,18	1,44	2,29E-19	1,61	3,22
3	3,15	1,41	2,25E-19	1,63	3,26
4	3,00	1,26	2,01E-19	1,72	3,44

Було встановлено, що при зміні концентрації прекурсорів з 1% до 10% відбувається зміна ширини забороненої зони в сторону менших енергій від 3,22 eV до 3,00 eV. Також були оцінені розміри отриманих наночастинок: при зміні концентрації прекурсорів з 1% до 10% середній діаметр ансамблю наночастинок росте від 3,18 до 3,44 нм. Таким чином, розміром наночастинок дійсно можна керувати змінюючи концентрації прекурсорів.

Крім того виявилось, що розмірами наночастинок можна керувати нагріваючи розчин. В такому разі наночастинок отримують додаткову енергію

для їх зростання, а зігріта желатина більше не утримує частинки ізольованими одне від одного. Тому при нагріванні спостерігається ріст наночастинок, а це в свою чергу проявляється в зсуві краю поглинання та зміні кольору розчину з жовтого до червоного. Визначений за допомогою формули (26) розмір утворених наночастинок указаний в таблиці 3.

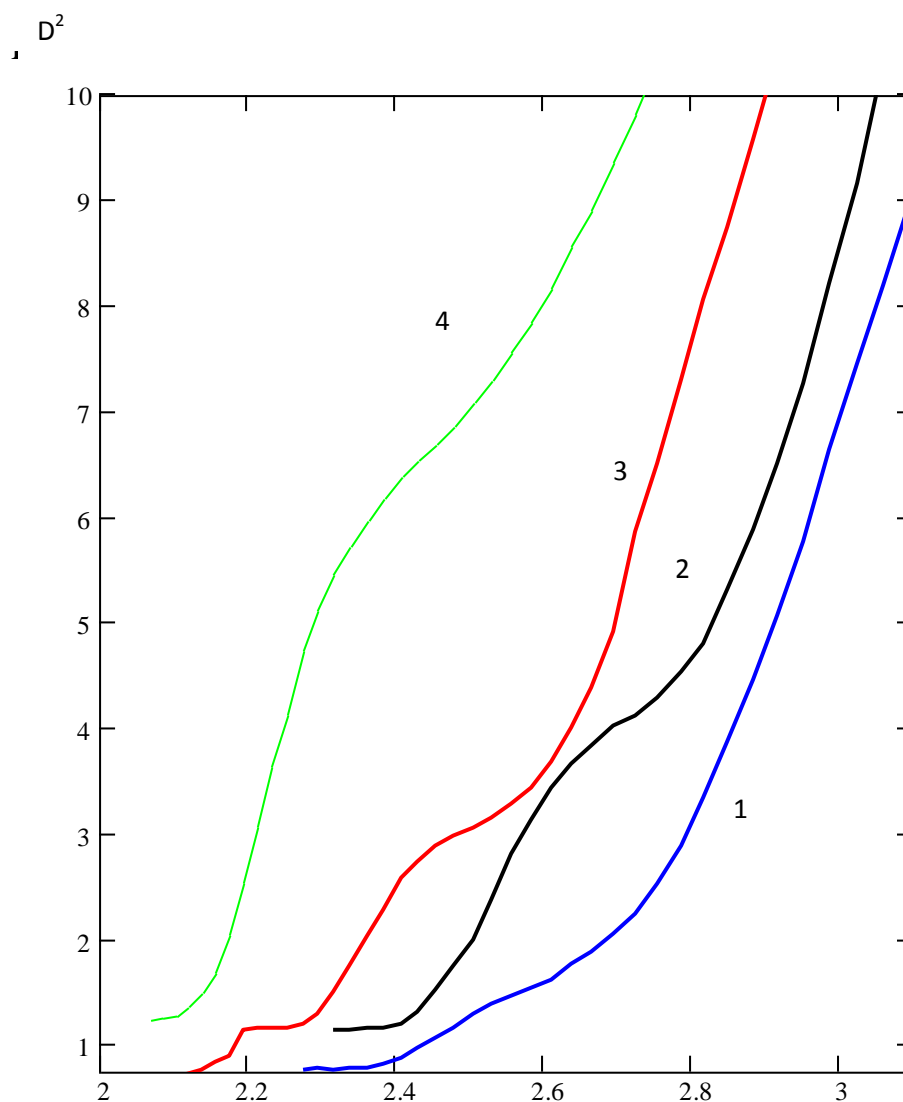


Рис. 29. Спектри оптичної густини нанокристалів CdSe, отримані одразу після синтезу (1) та після прогрівання при  $T=373\text{K}$  протягом 1 хв (2), 2 хв(3) та 5 хв(4).

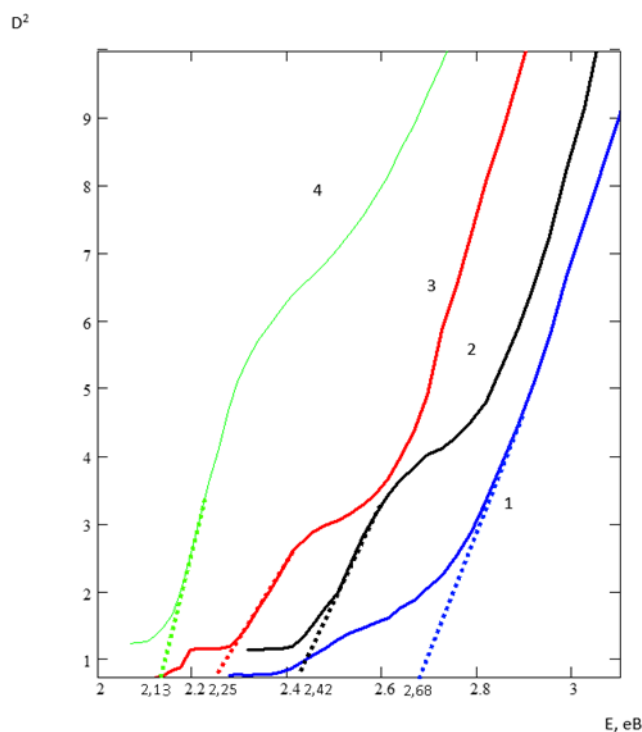


Рис. 30. До визначення ефективної ширини забороненої зони.

Таблиця 3. Визначення розмірів КТ CdSe

No	$E_g^{eff}$ , eV	$E_g^{eff} - E_g$ , eV	$E_g^{eff} - E_g$ , Дж	R, нм	D, нм
1	2,68	0,94	1,57E-19	2,00	4,00
2	2,42	0,68	1,15E-19	2,30	4,60
3	2,25	0,51	8,80E-20	2,64	5,28
4	2,13	0,39	6,80E-20	3,00	6,00

Було виявлено, що після прогрівання протягом декількох хвилин ефективна ширина забороненої зони зменшується від 2,68 eV до 2,13 eV, оцінені середні діаметри частинок при цьому змінюються від 4,00 нм до 6,00 нм.

В роботі [42] проводились дослідження колоїдних КТ CdSe, синтезованих у желатиновій матриці за допомогою хімічної реакції (22), під сканувальним електронним мікроскопом (СЕМ).

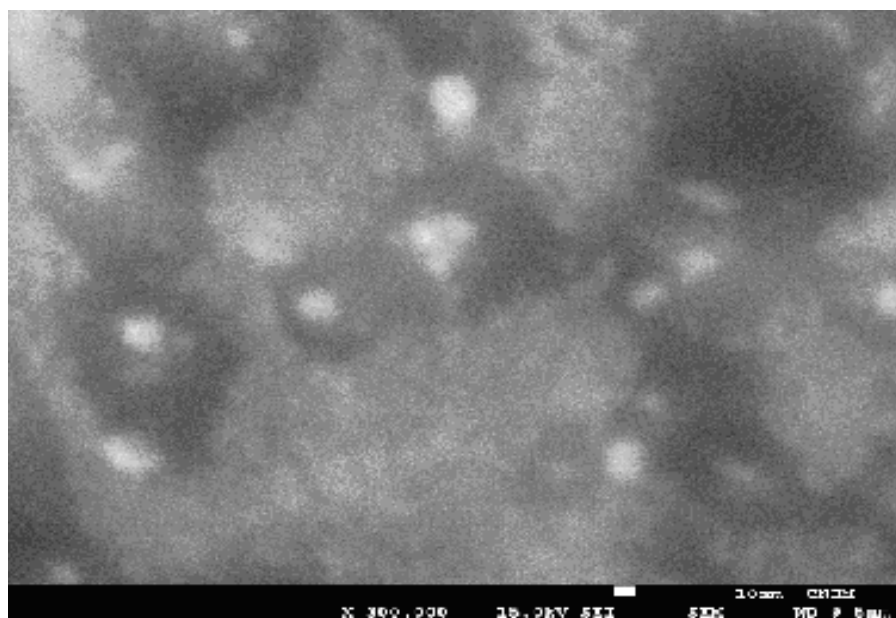


Рис. 31. СЕМ – зображення нанокристалів CdSe з концентрацією прекурсора 1%.

Результати розріхунків підтверджуються дослідженнями СЕМ. З рис. 31. було зроблено висновок, що розмір наночастинок лежить в інтервалі 2 – 6 нм, а середній розмір частинок становить 3 нм. Тому можна зробити висновок, що хімічний метод синтезу дає велику розбіжність по розмірам отриманих наночастинок. Погрішність вимірювання спектрів оптичного поглинання визначається інструментальними похибками вимірювань. Для дифракційної ґратки, що використовувалася при вимірюваннях краю оптичного поглинання, величина відносної похибки складає:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{0,63 \text{ [нм]}}{1000000 \text{ [нм]}} = 6,3 \cdot 10^{-7} \quad (27)$$

Тому точність формули (26) обмежується в основному точністю визначення ефективних мас дірки та електрона для даного матеріалу. З рис. 27. видно, що криві поглинання не виходять з однієї точки, а це може виникати як наслідок того, що величина ефективних мас для електрона та дірки різні для різних зразків.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень встановлено, що:

1. Квантово – розмірний ефект впливає на енергетичний спектр квантової точки халькогенідів цинку, тому він суттєво відрізняється від енергетичного спектру об'ємного напівпровідника. А саме, просторове обмеження носіїв зарядів КТ, розміри яких порядку або менше борівського радіусу екситону Ваньє – Мотта у відповідному масивному напівпровідниковому кристалі, призводить до збільшення ефективної ширини забороненої зони та розщеплення суцільних енергетичних зон на дискретні енергетичні рівні. Це в свою чергу впливає на оптичні та люмінесцентні властивості КТ. Квантові точки на основі халькогенідів кадмію є одними з найбільш досліджених наноматеріалів та знайшли широке практичне застосування. Діапазони люмінесценції даної групи наночастинок покривають весь видимий діапазон, ближній ІЧ та УФ- частини спектру в залежності від розміру частинок.

2. Енергетична структура наночастинок, а з нею і їхні оптичні властивості залежать не лише від матеріалу та розмірів КТ, а і від їхньої атомної будови та кристалічної структури, дефектів цієї структури, стану поверхні. Тому продовжуються дослідження, які направлені на установлення залежності будови та властивостей КТ від умов їхнього синтезу.

3. Необхідною умовою стійкості колоїдних розчинів є відсутність безпосередніх контактів між КТ. Відсутність таких контактів забезпечується наявністю на поверхні частинок захисної оболонки – стабілізатора. Використання КТ в оптоелектроніці потребує їх впровадження у матрицю. Прогрес у синтезі колоїдних КТ дозволив дослідникам впроваджувати їх у різні матриці. Актуальними матеріалами для матриць є екологічно чисті та нетоксичні матеріали. Наприклад, природний полімер – желатин. Желатинова

матриця володіє найбільшою стабілізацією серед інших біосумісних матриць. Спектр желатину майже прозорий і його спектр поглинання не впливає на поглинання КТ. Також завдяки високій динамічній в'язкості в желатині можна виростити КТ невеликих розмірів.

4. В усіх синтезованих зразках спостерігається квантово – розмірний ефект, який проявляє себе у синьому зсуві краю спектрів поглинання в високоенергетичну область в порівнянні з краєм оптичного поглинання монокристалів сульфїду кадмію.

5. Було показано, що розмірами частинок при синтезі в желатиновій матриці можна керувати різними способами. Розміри нанокристалів залежать від концентрації розчину прекурсорів: чим більша концентрація прекурсорів – тим більші розміри отриманих в результаті реакції нанокристалів. Крім того виявилось, що розмірами наночастинок можна керувати нагрїваючи розчин. При нагрїванні спостерїгається ріст наночастинок, а це в свою чергу проявляється в зсуві краю поглинання та зміні кольору розчину з жовтого до червоного.

6. Було встановлено, що при зміні концентрації прекурсорів з 1% до 10% відбувається зміна ширини забороненої зони в сторону менших енергій від 3,22 еВ до 3,00 еВ. Також були оцінені розміри отриманих наночастинок: при зміні концентрації прекурсорів з 1% до 10% середній діаметр ансамблю наночастинок росте від 3,18 до 3,44 нм. Окрім цього, було виявлено, що після прогрівання протягом декількох ефективна ширина забороненої зони зменшується від 2,68 еВ до 2,13 еВ, оцінені середні діаметри частинок при цьому змінюються від 4,00 нм до 6,00 нм. Результати розрахунків підтверджуються дослідженнями СЕМ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kim H. J., Shin M. H., Kim J. S., Kim S. E., Kim Y. J. High efficient OLED displays prepared with the air-gapped bridges on quantum dot patterns for optical recycling // *Scientific Reports*. – 2017.
2. Roh K., Dang C., Lee J., Chen S., Steckel J. S., Coe-Sullivan S., Nurmikko A. V. Surface-emitting red, green, and blue colloidal quantum dot distributed feedback lasers // *OPTICS EXPRESS*. – 2014. – Vol. 22, No. 15.
3. Emin S., Singh S. P., Han L., Satoh N., Islam A. Colloidal quantum dot solar cells // *Solar Energy*. – 2011. – No. 85. – P. 1264–1282.
4. Олейников В. А., Суханова А. В., Набиев И. Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // *Российские нанотехнологии*. — 2007. — Т. 2. — С. 160—173.
5. Drbohlavova J., Adam V., Kizek R. R., Hubalek J. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2009. – V. 10. – P. 656 – 673.
6. Ekimov A. I., Efros A. L., Onushchenko A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // *Solid State Communications*. – 1985. – V. 56, № 11. – P. 921-924.
7. Brus L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 80, № 9. – P. 4403-4409
8. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
9. *Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка* / Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, Ю. І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
10. Mino L., Agostini G., Borfecchia E., Gianolio D., Piovano A., Gallo E., Lamberti C. Lowdimensional systems investigated by x-ray absorption

- spectroscopy: a selection of 2D, 1D and 0D cases // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – V. 46, № 42. – P. 423001.
11. Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие / В.С.Кирчанов. – Пермский нац. исслед. политех. ун-т. – 2016. – 193 с.
  12. Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники / Мартинес-Дуарт Дж.М., Мартин-Палма Р.Дж., Агулло-Руеда Ф. – 2009. – ст. 265 – 268.
  13. С. И. Покутний. Энергия связи экситона в полупроводниковых квантовых точках // *Физика и техника полупроводников*. – 2010 – том 44, вып. 4.
  14. С. И. Покутний. Межзонное поглощение света в полупроводниковых наноструктурах // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – том 37, вып. 6. – ст. 743 – 747.
  15. Электронное учебное пособие “Полупроводниковые коллоидные квантовые точки” / Грибкова Н. С. Лесняк В. И. Кравцова А. Н. – 2017. – ст. 3 – 7.
  16. Bawendi M. G., Steigerwald M. L., Brus L. E. The quantum mechanics of larger semiconductor clusters (" quantum dots") // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1990. – Т. 41. – №. 1. – p. 477-496.
  17. Kayanuma Y., Wannier extinction in microcrystals // *Solid State Communications*. – 1986. – Vol. 59, No. 6. – p. 405-408.
  18. Основы материаловедения / Г.Г. Бондаренко, Т.А. Кабанова, В.В. Рыбалко. — Москва : "Лаборатория знаний", 2015. — 763 с. – с. 333 – 335.
  19. Ремпель С. В., Левин А. Д., Садагов А. Ю., Ремпель А. А. Оптические свойства квантовых точек сульфида кадмия в водных растворах // *Физика твердого тела*. – 2015. – том 57, вып. 6.
  20. Смытына В. А. Донорно-акцепторные комплексы в тонких слоях селенида кадмия // *Неорганические материалы*. – 1983. – том 19, No 12.

21. Tripathi S. K. Synthesis and optical study of green light emitting polymer coated CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – p. 1837 – 1844.
22. Ремпель С. В., Разводов А. А., Небогатиков М. С., Шишкина Е. В., Шур В. Я., Ремпель А. А. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия // *Физика твердого тела*. – 2013. – том 55, вып. 3.
23. Степанова У. А., Аль-Майяхи Х., Мурадова А. Г., Юртов Е. В, Зайцев В. Б. Получение эпоксиполимерного нанокompозита, содержащего квантовые точки CdSe // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2019. – ТОМ 33. № 10.
24. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites // *J. of the American Chem. Society*. – 1993. – Vol. 115. – P. 8706–8715.
25. Особенности синтеза люминесцирующих полупроводниковых наночастиц в полярных и неполярных средах / Матюшкин Л. Б., Александрова О. А., Максимов А. И. – *Биотехносфера*. № 2, 2013. – С. 28–33.
26. Mazing D. S., Aleksandrova O. A., Matyushkin L. B., Moshnikov V. A. Synthesis of cadmium selenide colloidal quantum dots in non-polar medium octadecene // *Saint-Petersburg state electrotechnical university «LETI»*. – 2014.
27. Chih-Hung Chang, Brian K. Paul, Vincent T. Remcho, Sundar Atre, James E. Hutchison. Synthesis and post-processing of nanomaterials using microreaction technology // *Focus On Nanomanufacturing* – 2018.
28. Рыжов О. А. Автоматизированный синтез наночастиц // *Young Scientist* № 6. – 2017.
29. Воронцова М. М., Малушин Н. В., Скобеева В. М., Смытына В. А. Оптические и люминесцентные свойства нанокристаллов сульфида кадмия // *Фотоэлектроника*. – 2002. – No 11. – С. 104-106.

30. Smyntyna V. A., Skobeeva V. M., Malushin N. V.. Influence of the surface on the spectrum of luminescence of CdS nanocrystals in gelatin matrix // 2012.
31. Бездетко Ю. С., Ключев В. Г., Фёклин В. Н. Оптические свойства квантовых точек CdS, синтезированных при разных концентрациях реагентов // Концентрированные среды и межфазные границы. – 2018. – ТОМ 20, № 1. – С. 25–31.
32. Yu W. W., Qu L., Guo W. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 2854–2860.
33. Kenny F C., Allison M D., Förster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors // Sensors. – 2015. – V. 15. – P. 13288 – 13325.
34. Наночастицы, наносистемы и их применение, Ч.1. Коллоидные квантовые точки / О. А. Александрова, Д. М. Галиева, А. О. Дробинцева, И. М. Кветной, Ю. С. Крылова, Д. С. Мазинг, Л. Б. Матюшкин, В. А. Мошников, С. Ф. Мусихин, В. О. Полякова, О. А. Рыжов, А. А. Щеглова. – 2015. – 236 с.
35. Samimi E., Karami P. A Review on aptamer-conjugated quantum dot nanosystems for cancer imaging and theranostic // Journal of Nanomedicine Research. – 2017. – Vol. 5, Issue 3.
36. Petryayeva E., Algar W. R. Quantum Dots in Bioanalysis: A Review of Applications Across Various Platforms for Fluorescence Spectroscopy and Imaging // Applied spectroscopy. – 2013. – V. 67, № 3.
37. Олейников В. А., Суханова А. В., Набиев И. Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2. — С. 160—173.
38. Грибкова Н.С. Лесняк В. И. Кравцова А.Н. Электронное учебное пособие “Полупроводниковые коллоидные квантовые точки”. – 2017. – ст. 3 – 7.

39. Мазинг Д. С., Александрова О. А., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А. Синтез коллоидных квантовых точек селенида кадмия в водной среде // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», № 7. – 2014.
40. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // Small. – 2009. – Vol. 5, No. 2. – p.154–168 .
41. Липатова Ж. О., Колобкова Е. В., Бабкина А. Н., Никоноров Н. В. Размерные и температурные зависимости ширины запрещенной зоны квантовых точек селенида кадмия во фторофосфатных стеклах // Физика и техника полупроводников. – 2017. – том 51, вып. 3.
42. Nitsuk Yu.A., Leonenko A.S., Lepikh Ya.I. Colloidal CdSe Nanocrystals as a Material for Optoelectronics and Biomedical Imaging. – UWBUSIS 2018 - 2018 9th International Conference on Ultrawideband and Ultrashort Impulse Signals, Proceedings, 2018, стр. 210–213.