

07;08

Синтез и свойства больших квантовых точек антимионда индия

© Д.В. Крыльский¹, Н.Д. Жуков²¹ Научно-исследовательский институт прикладной акустики, Дубна, Московская обл., Россия² ООО „НПП Волга“, Саратов, Россия

E-mail: krdvmail@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 10 июня 2020 г.

Принято к публикации 10 июня 2020 г.

Методами коллоидной химии при повышенных температурах (250–300°C) синтезированы большие (до 20 nm) квантовые точки (КТ) антимионда индия. По оптическим и электрофизическим характеристикам они проявляют свойства, подобные свойствам обычных КТ (4–5 nm), с тем отличием, что спектральный максимум люминесценции сдвинут неадекватно разнице в размерах. Это вместе с измерениями формы КТ методом просвечивающей электронной микроскопии может свидетельствовать об ухудшении совершенства кристаллической структуры больших КТ, возможно, по причине недостаточности температуры синтеза.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, антимионд индия, синтез, люминесценция, вольт-амперные характеристики.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.49995.18358

Синтез и свойства полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) изучаются почти 20 лет, при этом наибольшее число исследований посвящено широкозонным халькогенидам кадмия и среднещелевым халькогенидам свинца [1]. Перспективы расширения применения КТ в электронике связаны прежде всего с продвижением в инфракрасный и терагерцевый спектральные диапазоны, когда требуются узкозонные и бесщелевые полупроводники [2]. В связи с этим интересными являются полупроводники A_3B_5 , имеющие самый широкий диапазон свойств, наилучшие параметры размерного квантования и возможности большого выбора по разным требованиям. Одним из представителей группы полупроводников A_3B_5 является антимионд индия (InSb), для которого характерна экстремально малая величина эффективной массы электронов и дырок, что определяет относительно большой радиус экситона Бора (до 60 nm) [3,4] и создает одно из преимуществ для практики — большой размер КТ, в которых может быть реализован режим сильного размерного квантования носителей, а не режим квантования экситона как целого. Однако увеличение размера КТ может привести к росту вероятности структурных искажений решетки при синтезе и ослаблению в ней квантово-размерных эффектов.

Научный и практический интерес к большим квантовым точкам обусловлен тем, что многие важные физические проявления определяются состояниями и поведением квазичастиц (экситоны, плазмоны и др.) и доменов, характеризующихся широким диапазоном микронной и субмикронной размерности [5]. Переход от микро- к наноразмерам обеспечит движение техники от СВЧ к терагерцевому диапазону.

Все эти обстоятельства делают важными и интересными синтез и исследования больших (до 20 nm) квантовых точек антимионда индия (КТ InSb-big). Информация об

исследованиях, специально посвященных этому вопросу, в литературе крайне скудна [3,4,6].

Цель настоящей работы — оптимизация метода синтеза коллоидных квантовых точек антимионда индия вплоть до размеров 20 nm, а также анализ полученных результатов на основе исследования спектральных и вольт-амперных характеристик синтезированных КТ.

Коллоидный синтез КТ InSb является проблемным из-за необходимости увеличения температуры (более 250°C), длительности процесса и бедного выбора прекурсоров [7,8]. Нами выбран и опробован вариант коллоидного синтеза ядер КТ InSb в среде безводного олеиламина с использованием в качестве прекурсоров смеси ацетата и коммерчески доступных трихлорида индия и триметилсилиламида сурьмы [9]. Добавка ацетата позволила свести к минимуму агрегационные процессы. Прекурсоры выдерживались в течение 20 min при перемешивании в среде аргона при 245°C для получения КТ со спектральным максимумом люминесценции 1050 nm (размер КТ 4–5 nm). Нарастивание оболочки CdS проводилось с использованием в качестве прекурсоров растворов олеата кадмия (0.2 M) и 1-октантиола (0.24 M) в октадецене при температуре реакции 300–310°C в течение 60 min. Нарастивание оболочки InP осуществлялось с использованием трис-(диэтиламин) фосфина по методике [10].

В качестве растворителя применялся 0.05 M Tris или фосфатный буфер (PBS). Дзета-потенциал определялся с помощью Malvern Zetasizer Z. Величины pH измерялись с использованием HI 211 pH-метра (Hanna Instruments). Электрофорез в агарозном геле осуществлялся в мини-аппарате от Biorad (Richmond, CA). Центрифугирование проводилось с использованием микроцентрифуги Eppendorf 5417R (Brinkmann Instruments, Westbury, N.Y.).

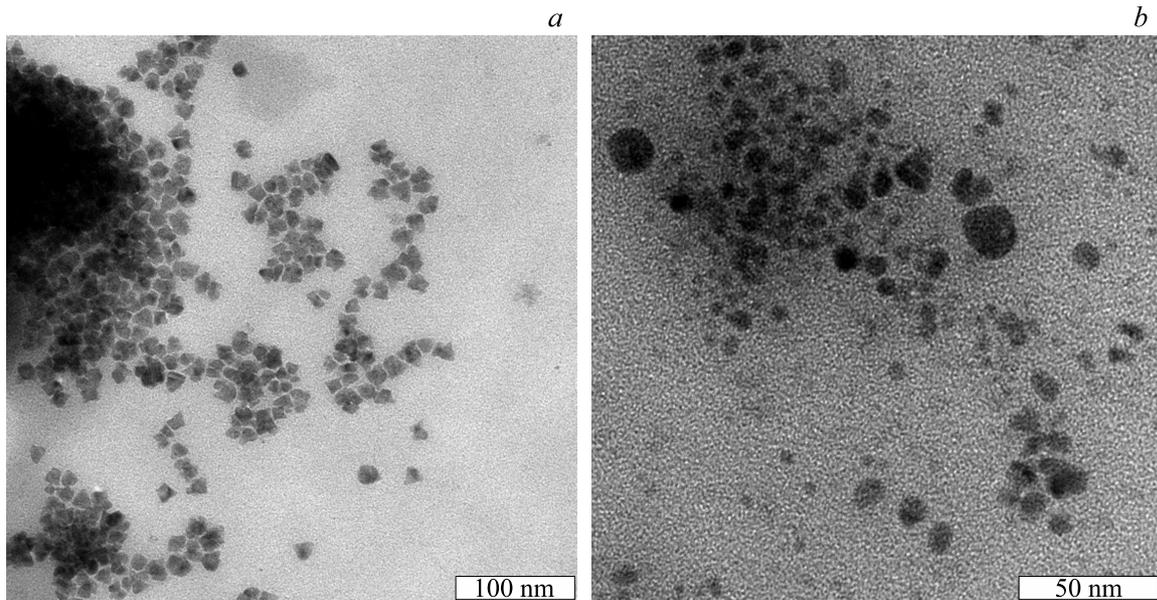


Рис. 1. ПЭМ-снимки островковых фрагментов квантовых точек. *a* — КТ InSb(InP/CdS)-small, *b* — КТ InSb(InP/CdS)-big.

Изготовленные по этой технологии квантовые точки с размерами $d \sim 4\text{--}5$ nm, как показали исследования [9], имели воспроизводимые размеры и относительно высокий уровень люминесценции в адекватно определенном спектральном диапазоне с максимумом 1050 nm. Для получения КТ с большими размерами ($d > 5$ nm) увеличивались температура и время процесса синтеза. Были изготовлены КТ InSb(InP/CdS)-big и в качестве контрольных КТ InSb(InP/CdS)-small ($d \sim 4\text{--}5$ nm).

Форма и размеры наночастиц контролировались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan Mira II LMU и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Libra-120. Кривые распределения КТ по размерам, в том числе и в процессе длительного хранения в коллоидном растворе, измерялись методом динамического светорассеяния с помощью Malvern Zetasizer. Элементный состав слоя наночастиц на подложке контролировался методом СЭМ. Топология, параметры нанорельефа поверхности, вольт-амперные характеристики (ВАХ) контролировались прибором сканирующей атомно-силовой (АСМ) и туннельно-токовой (СТМ) микроскопии Nanoeducator-2 NT-MDT, предназначенным для измерений трехмерной картины и имеющим субнанометровое пространственное разрешение.

На рис. 1 приведены фрагментарные снимки ПЭМ-исследования на просвечивающем микроскопе Libra-120. На них при большом экранном увеличении установлены размеры КТ: $d \sim 4\text{--}5$ и $\sim 5\text{--}15$ nm. Необходимо отметить, что обе группы размеров наблюдались в обоих типах квантовых точек, причем для КТ InSb(InP/CdS)-small преимущественно наблюдалась группа с $d \sim 4\text{--}5$ nm. Кроме того, было установлено,

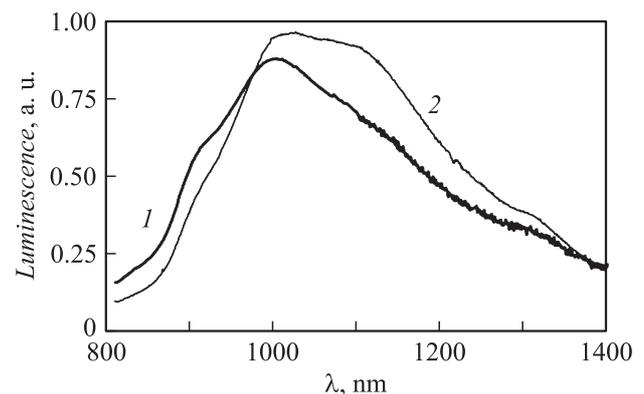


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции. 1 — КТ InSb(InP/CdS)-small, 2 — КТ-InSb(InP/CdS)-big.

что в случае технологии синтеза КТ InSb(InP/CdS)-small форма КТ преимущественно квадратная и треугольная (рис. 1, *a*). Это может означать, что рост кристаллитов при синтезе происходит в направлениях, перпендикулярных плоскостям [100] и [111]; таким образом, в данном случае удается синтезировать КТ совершенной кристаллической структуры. Для случая КТ InSb(InP/CdS)-big, наоборот, форма заметного числа частиц почти круглая (рис. 1, *b*), что может свидетельствовать о некоем несовершенстве структуры кристаллита.

Как хорошо известно, твердофазная структура кристаллизуется в неравновесных термодинамических условиях, обеспечиваемых уменьшением температуры, увеличением количества реагентов, влиянием ростовой затравки [11]. Совершенство кристаллической структуры в этом случае определяется прежде всего затравкой

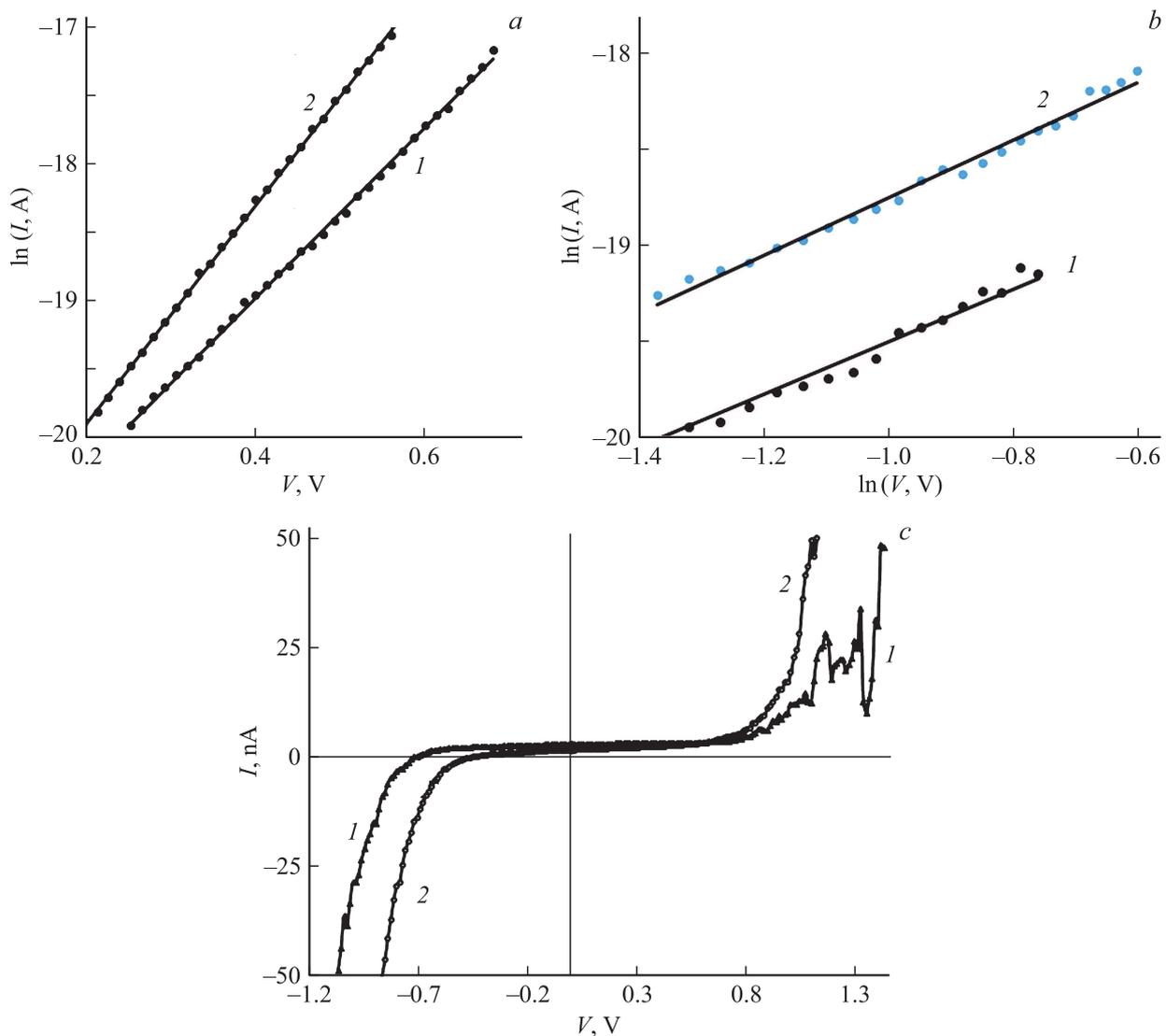


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики в разных координатах: *a* — полулогарифмических, „минус“ на образце; *b* — логарифмических, „плюс“ на образце; *c* — линейных. 1 — КТ InSb(InP/CdS)-big, 2 — КТ InSb(InP/CdS)-small.

(подложкой). Рассматриваемые же процессы коллоидного синтеза происходят при сугубо равновесных условиях (постоянстве температуры и концентрации реагентов), что на самом деле и способствует образованию совершенного кристаллита-зародыша в условиях самопроизвольного синтеза. Система кристаллита при этом образуется с термодинамической точки зрения за счет локальных флуктуаций температуры и концентрации, а скорость роста и кристаллическая структура определяются изменениями энергии и энтропии системы. При этом с разрастанием зародыша энергия кристаллита увеличивается, а энтропия уменьшается. Это ведет к тому, что для размера квантовой точки существует некий предел, при превышении которого кристаллическое совершенство становится плохо управляемым. Этот предел в нашем эксперименте наблюдается на уровне размера $d \sim 5$ nm или, может быть, чуть более того.

Для увеличения этого значения необходимо увеличивать температуру реакционной среды заметно более 250°C , что на самом деле проблематично. Размер и совершенство структуры КТ, очевидно, отразятся на их свойствах.

Спектры поглощения КТ, измеренные на спектрофотометре Varian Cary 100 Bio с шагом ~ 1 nm в кювете размером $\sim 1 \times 1$ cm, и спектры фотолюминесценции, измеренные на спектрофлуориметре HORIBA Fluorolog-3, для КТ InSb(InP/CdS)-big были несколько сдвинуты в длинноволновую сторону (на $\sim 10\%$ вместо ожидаемых 2–3 раз) относительно аналогичных спектров для КТ InSb(InP/CdS)-small и имели несколько большую ширину (рис. 2). Это может свидетельствовать о том, что основной вклад в люминесценцию в больших КТ вносит часть ядра примерно того же размера, что и ядро малых КТ. Периферийная же часть ядра вклада в

люминесценцию не вносит, что может указывать на ее менее совершенную структуру.

ВАХ отдельных КТ обоих типов, многократно измеренные и усредненные, функционально не различались (рис. 3). Их различие определялось разницей в параметрах аппроксимации, которые связаны с долей падения напряжения на КТ, определяемой сопротивлением КТ, зависящим от ее размера. Линейный характер ВАХ в координатах $\ln I-V$ может свидетельствовать об эмиссионном характере тока [12], в координатах $\ln I-\ln V$ — об инжекции электронов в КТ и токе, ограниченном пространственным зарядом [13].

Исходя из характера ВАХ (рис. 3, с) — уменьшение и нестабильность тока — можно считать, что в интервале напряжений более 1 В имеет место кулоновская блокада подобно тому, как это обычно происходит в квантовых точках [14]. При этом на КТ InSb(InP/CdS)-small эффект не наблюдается за счет недостаточного падения напряжения и в связи с этим невыполнения энергетического условия проявления кулоновской блокады.

Таким образом, методами коллоидной химии при повышенных температурах синтезированы большие (до 20 нм) квантовые точки антимиона индия. По оптическим и электрофизическим характеристикам они проявляют свойства, подобные свойствам обычных КТ (4–5 нм), с тем отличием, что спектральный максимум люминесценции сдвинут неадекватно разнице в размерах. Этот факт и ПЭМ-наблюдение формы КТ могут свидетельствовать об ухудшении совершенства кристаллической структуры больших КТ, возможно, по причине недостаточности температуры раствора реагентов при синтезе.

Благодарности

Авторы благодарны С.В. Дежурову за изготовление наночастиц, М.В. Гаврикову за СТМ-измерения, И.Т. Ягудину за СЭМ- и ПЭМ-измерения.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-07-00586-а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 12. С. 1297–1312.
- [2] Reiss P., Carriere M., Lincheneau C., Vaure L., Tamang S. // Chem. Rev. 2016. V. 116. N 18. P. 10731–10819.
- [3] Tamang S., Kim K., Choi H., Kim Y., Jeong S. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 16923–16928.
- [4] Liu W., Chang A.Y., Schaller R.D., Talapin D.V. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. N 50. P. 20258–20261.
- [5] Алёшкин В.Я. Современная физика полупроводников [Интернет-ресурс]. Режим доступа: http://www.pnn.unn.ru/UserFiles/lectures/Aleshkin_lectures.pdf
- [6] Mikhailov A.I., Kabanov V.F., Zhukov N.D., Glukhovskoy E.G. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2017. V. 8. N 5. P. 596–599.
- [7] Yaemsunthorn K., Thongtem T., Thongtem S., Randorn C. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2017. V. 68. P. 53–57.
- [8] Yarema M., Kovalenko M.V. // Chem. Mater. 2013. V. 25. N 9. P. 1788–1792.
- [9] Крыльский Д.В., Жуков Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 16. С. 10–13.
- [10] Shen W., Tang H., Yang X., Cao Z., Cheng T., Wang X., Tand Z., You J., Deng Z. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 8243–8249.
- [11] Лукашин А.В., Елисеев А.А. Химические методы синтеза наночастиц. Методические материалы. М.: МГУ, 2007 [Интернет-ресурс]. Режим доступа: <http://www.ignorik.ru/ign/660/d-659553/7z-docs/3.pdf>
- [12] Жуков Н.Д., Мосияш Д.С., Синёв И.В., Хазанов А.А., Смирнов А.В., Лапшин И.В. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 24. С. 72–79.
- [13] Жуков Н.Д., Хазанов А.А., Переверзев Я.Е. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 12. С. 9–17.
- [14] Kurzmann A., Stegmann P., Kerski J., Schott R., Ludwig A., Wieck A.D., König J., Lorke A., Geller M. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. N 24. P. 247403.