

Синтез и свойства коллоидных квантовых точек селенида ртути

© Н.Д. Жуков¹, О.Ю. Цветкова¹, М.В. Гавриков^{1,2}, А.Г. Роках², Т.Д. Смирнова³, С.Н. Штыков³

¹ Общество с ограниченной ответственностью „НПП „Волга“,
410033 Саратов, Россия

² Институт физики Саратовского государственного университета,
410012 Саратов, Россия

³ Институт химии Саратовского государственного университета,
410012 Саратов, Россия

E-mail: ndzhukov@rambler.ru

Поступила в Редакцию 1 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 23 декабря 2021 г.

Принята к публикации 27 декабря 2021 г.

Синтезированы коллоидные нанокристаллы (квантовые точки, QD) селенида ртути и исследовано влияние размерного квантования на их основные свойства. Вольт-амперные характеристики одиночных квантово-размерных (< 10 нм) QD имели особенности в виде отдельных закономерных пиков и квазипериодических колебаний тока с интервалами по напряжению (0.1–0.2) В. Наблюдаемые особенности объяснены в моделях размерного квантования и блоховских осцилляций. Спектры поглощения в диапазоне до 25 мкм имели восемь явно выраженных пиков, в том числе пять — межзонных и внутризонных переходов и три — с энергией (145–215) мэВ, которые объяснены как внутривибрационные. Расчетом показано, что можно иметь ИК-фоточувствительность в интервале длины волны до 40 мкм.

Ключевые слова: коллоидный синтез, нанокристалл, квантовая точка, селенид ртути, размерное квантование, блоховские пульсации, электронный транспорт, ИК-поглощение, ИК-фоточувствительность.

DOI: 10.21883/FTP.2022.04.52195.9779

1. Введение

Коллоидными квантовыми точками (QD) называют полупроводниковые наноразмерные кристаллы, поверхность которых покрыта лигандами, придающими им устойчивость в водных или неводных растворах. Свойства коллоидных QD можно регулировать в процессе их синтеза, поэтому условиям их получения, способам регулирования структуры и размеров, модификации поверхности и применениям в разных областях посвящены тысячи работ [1,2]. Синтез QD на основе относительно широкозонных полупроводниковых халькогенидов кадмия, индия, цинка, свинца исследуют уже почти три десятилетия, и условия их получения хорошо известны. В последнее время повышенное внимание начали уделять синтезу наночастиц полупроводников с почти нулевой шириной запрещенной зоны (бесщелевые полупроводники), к которым относят халькогениды ртути. Межзонные зарядовые процессы в таких QD позволяют получать эффекты фотодетектирования и фотолюминесценции в средней и дальней ИК-области спектра и даже, теоретически, в терагерцовом диапазоне, что существенно дополняет спектральный диапазон QD по отношению к таковым на основе соединений кадмия и позволяет создавать новые оптоэлектронные устройства [3,4].

Задержка во времени получения халькогенидов ртути по сравнению, например, с халькогенидами кадмия вызвана рядом факторов, среди которых — повышенная токсичность прекурсоров ртути и не совсем удобный для исследователей из-за малодоступной аппаратуры

ИК-диапазон люминесценции, а также отсутствие востребованности таких QD в медицине [5]. С развитием технологии частично эти проблемы решались, но к ним добавились новые, в частности — сложности в достижении требуемых параметров фоторегистрации и фотолюминесценции [3–5]. Для получения эффектов в дальнем ИК-спектре требуются нанокристаллы сравнительно больших размеров — до 30 нм. В работе [3] показано, что QD таких размеров имеют поликристаллическую структуру, что снижает проявление эффектов люминесценции и фотопроводимости. В нашей работе [6] сделано обоснованное предположение, что при коллоидном синтезе формирование размера нанокристалла совершенной структуры ограничено соотношением его поверхностной энергии и энергии Ван-дер-Ваальса. Оценки показывают, что, возможно, предельный размер совершенного нанокристалла халькогенидов ртути может быть 5–6 нм. В связи с этим решение проблем надо искать на пути исследований QD малых размеров и присущим им эффектам размерного квантования.

Число работ по синтезу и свойствам селенида ртути крайне невелико даже по сравнению с ее сульфидом и теллуридом. Условия получения селенида ртути в этих работах часто сильно отличаются, причем каждый автор исследует свойства, которые его интересуют. Таким образом, актуальной задачей остается как расширение способов и условий синтеза, так и гаммы свойств получаемых QD.

В нашей работе проведено сравнение описанного ранее синтеза QD с использованием ацетата ртути [7]

с предлагаемым нами в качестве прекурсора менее токсичного оксида ртути и показано, что полученные QD имеют близкие характеристики. Использование малорастворимого оксида, на наш взгляд, имеет и второе преимущество, связанное с возможностью дозирования концентрации образующегося олеата ртути, т.е. воздействия на скорость образования зародышей и роста кристаллов QD. Полученные QD охарактеризованы по традиционной методологии, в частности, ТЕМ-снимками просвечивающей электронной микроскопии, спектрами оптического поглощения и результатами рентгеновского анализа, подтверждающего химический состав и стехиометрию нанокристаллов. Другая сторона задачи исследования состоит в проведении изучения электронного транспорта в синтезированных QD, которое позволило получить ряд новых интересных результатов, связанных с проявлением размерного квантования.

2. Коллоидный синтез

Сложность коллоидного синтеза заключается в большом числе определителей процесса (степеней свободы) — составы и качество растворителей, составы и способы приготовления прекурсоров, разнообразие технологических режимов. Результатами синтеза являются наночастицы с большим числом характеристик и параметров. В литературе, однако, накоплен солидный материал, достаточный для того, чтобы можно было выбрать оптимальные варианты под те или иные задачи [3–5,7–10]. Наша главная задача — исследовать влияние размерного квантования на свойства квантовых точек. Технологически она требует синтеза нанокристаллов относительно малых (не более 10 нм) размеров с максимально совершенной кристаллической структурой.

В наиболее часто применяемых методах коллоидного синтеза наночастиц селенида ртути используют в качестве растворителя олеиновую кислоту, а прекурсоров: ртути — олеат ртути, получаемый из ацетата ртути; селена — его раствор в триоктилфосфине. Использование в качестве растворителя длинноцепочечного и координирующего олеиламина имеет важное значение для синтеза нанокристаллов HgSe с минимальной дисперсией размеров [3]. Температура (80–100 °С) и время (~ 1 мин) процесса при этом становятся основными определяющими и варьируемыми параметрами для получения требуемых качества и размеров QD. С учетом всего этого, а также благодаря проведенной предварительно отработке технологии нами был выбран нижеследующий оптимальный вариант синтеза.

В трехгорлую колбу объемом 50 мл помещаются подбираемая норма ацетата или оксида ртути, 10 мл олеиновой кислоты и 25 мл олеиламина. При температуре 85 °С проводится процесс при интенсивном перемешивании в течение 1 ч в атмосфере осушенного азота. Затем температуру снижают и при 80 °С в колбу быстро вводят 1.6 мл 1 М раствора селена в триоктилфосфине.

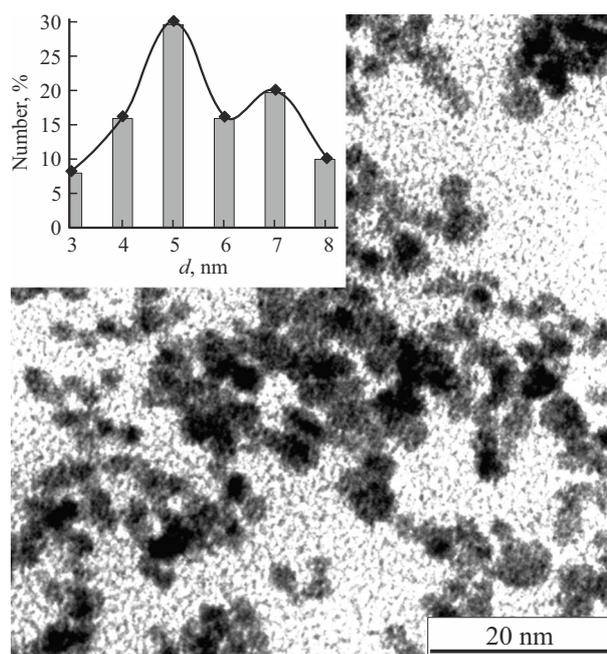


Рис. 1. ТЕМ-снимок фрагмента слоя QD-HgSe. На вставке — гистограмма и долевое распределение по размерам.

Через 1 мин реакцию останавливают, помещая колбу в холодную воду. Полученный темноватый раствор затем раскупорируют на воздухе и осаждают наночастицы добавлением этанола и центрифугированием. Маточный раствор сливают, а осадок диспергируют в толуоле. Процедура очистки повторяется еще 2 раза. На последнем этапе проводится селективное осаждение, чтобы разделить партию на две-три фракции. Для этого раствор в чистом толуоле сначала центрифугируют без добавления этанола, чтобы избавиться от ламеллярной фазы, образующейся в результате комплексобразования ртути с олеиламином. В этом случае сохраняют только стабильный раствор, а серый осадок отбрасывают. Затем добавляют ограниченное количество этанола и раствор центрифугируют. Осадок станет второй фракцией, в то время как оставшиеся в растворе частицы будут дополнительно осаждаться путем добавления подбираемого количества этанола. Затем полученные фракции хранят в чистой инертной среде до их использования.

На рис. 1 представлен типичный фрагментарный ТЕМ-снимок синтезированных нами QD-HgSe. ТЕМ-снимки получены на просвечивающем электронном микроскопе Libra-120 (CarlZeiss, Германия). Сопоставительный анализ показал качественную схожесть наших снимков с аналогичными в литературе [3].

На вставке рис. 1 представлена гистограмма распределения размеров наших наночастиц по данным, полученным по ТЕМ-снимкам на случайной выборке из пятисот точек-наночастиц нескольких партий образцов. Измерения размеров наночастиц проводили при большом увеличении на экране монитора, простым счетом

Таблица 1. Данные рентгеновского микроанализа

Элемент	Hg	Se	C	Si	O	Прочее	Всего
Сигнал (содержание), %	23.8	9.1	39.8	21.9	4.9	0.5	100
Атомная масса	200	79	12	28	16		
Относительное содержание, усл. ед.	8.4	8.6	0.3	1.3	3.2		21.8
Относительное содержание (усл. ед.), %	38.5	39.4	1.4	6.2	14.5		100

рядами по 20–30 реплик наночастиц подряд, общим количеством на каждом образце — не менее 100.

Важным свойством нанокристалла является его кристаллическая структура, определяемая обычно рентгенодифракционным анализом. В публикациях, однако, такие исследования практически отсутствуют, что, возможно, связано с трудностями подготовки подходящих для метода образцов [10]. Вместо них обычно проводится электрон-рентгеновский микроанализ по пикам рентгенограммы, сопоставляемым со справочными данными. Кроме того, совершенство нанокристаллов косвенно оценивается по их полигональной форме на ТЕМ-снимках высокого разрешения и по свойствам поглощения света, определяемым из оптических измерений. Проведенные исследования свойств нанокристаллов и сопоставления с литературными данными подтвердили, что нами получены нанокристаллы совершенной структуры.

Элементный состав наночастиц контролировался нами рентгеновским микроанализом на сканирующем электронном микроскопе Miра II LMU, оснащенной системой энерго-дисперсионных спектрометров INCAEnergy 350 (TESCAN, Чехия). Непосредственно перед измерениями квантовые точки освобождали от сорбированных на их поверхности лигандов и антиоксиданта отделением осадка центрифугированием и редиспергированием в гексане, высаживали островками на кремниевую подложку толстым, не менее 10 мкм, слоем.

Данные по химическому составу синтезированных нанокристаллов и его соответствию расчетам с целью оценки состава и стехиометрии приведены в табл. 1. Оценку стехиометрического соотношения элементов в QD проводили, измеряя сигнал датчика характеристического рентгеновского излучения как показатель относительного содержания, который пропорционален атомной массе элемента и току в возбуждающем электронном луче и обратно пропорционален количеству наночастиц, с которыми взаимодействуют электроны. В качестве характеристики количества атомов мы выбрали некую условную величину, пропорциональную отношению атомной массы к долевого содержанию, — в табл. 1 она обозначена как „относительное содержание“. По полученным данным (табл. 1) и по химической формуле (HgSe) можно заключить, что состав QD соответствует желаемому стехиометрическому соотношению элементов, а именно: $38.5 : 39.4 = 0.98 : 1$. Незначительное откло-

нение от точного равенства элементов объясняется неизбежной погрешностью измерений и расчета. Кроме того, из табл. 1 и рентгенограмм следует, что выявляемый измерением кислород идентифицируется в соединениях с кремнием и углеродом (7.6:7.2), т.е. синтезированное соединение HgSe не содержит следов окисления.

Необходимо отметить, что важное значение при использовании технологий ртутных соединений имеет их токсичность, которая гораздо выше для органических, чем неорганических соединений (<https://ru.wikipedia.org/wiki/Ртуть>). В связи с этим нами опробован метод с использованием оксида ртути, вместо ее ацетата. По основным свойствам квантовых точек получены положительные, но требующие дальнейшей технологической оптимизации результаты.

3. Размерное квантование

Свойства размерного квантования в квантовой точке определяются процессами движения в ней электрона, описываемого уравнением Шредингера [11]. Решение уравнения существует только для счетного множества значений энергии \tilde{E}_n и представляет собой счетное квантовыми числами n множество волновых функций Ψ_n , создающих общее решение как аддитивную суперпозицию частных. Для одномерного движения электрона волновая функция Ψ_n дискретного спектра \tilde{E}_n , обращается в нуль при конечных значениях координаты „ x “ n раз (осцилляционная теорема). Эти свойства позволяют упростить задачу их исследования, сведя ее к частному одномерному линейному случаю движения на дистанции x_0 и прямоугольного потенциала V_0 . Тогда можно получить частное решение уравнения Шредингера в виде $\Psi_n = 8mV_0(h^2n^2)^{-1} \sin(nx/x_0)$. Длина волны де Бройля для электрона при этом выразится формулой $\Lambda \sim h(2m\tilde{E})^{-1/2} \sim 1.2(\tilde{E}m/m_0)^{-1/2}$, где $\tilde{E} = E_g + \tilde{E}_n$, а E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника. Выражения для собственных функций \tilde{E}_n могут быть получены в следующем виде:

$$\tilde{E}_n \sim h^2n^2(8mx_0^2)^{-1} \sim 0.35n^2(a^2m/m_0)^{-1}, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, m — эффективная масса электрона, m_0 — масса свободного электрона, a — линейный размер квантования; \tilde{E}_n и E_g — в электрон-вольтах, Λ и a — в нанометрах.

В квантовой точке, как глубокой протяженной, шириной a , потенциальной яме, происходит отбор устойчивых состояний электрона так, чтобы на линейной дистанции его движения между границами QD укладывалось целое число полувольт Ψ_n . Всякое влияющее энергетическое воздействие на электрон в QD приводит его к переходу из одного устойчивого состояния в другое. Устойчивость состояния движущегося электрона в глубокой протяженной потенциальной яме и вид его стоячей волновой функции могут означать, что его движение между границами QD имеет периодический резонансный характер.

Принципиальное значение для процесса размерного квантования имеют размеры QD и свойства зоны Бриллюэна, определяемые кристаллической структурой, выраженной в полигональной форме нанокристалла. Нанокристаллы QD-HgSe имеют кубическую сингонию, и можно рассматривать самый простой вариант резонансного движения электрона как периодически колебательный процесс между параллельными плоскостями прямого параллелепипеда с максимальным расстоянием между ними, равным одному из размеров QD. Размерное квантование хорошо проявляется при сильном размерном ограничении, называемом конфайнментом и выполняемом при $a < \Lambda$.

Характер движения электрона в условиях размерного квантования позволяет предположить возможными ряд специфических свойств QD — его конкуренцию с экситонным механизмом при фотолуминесценции (ФЛ), осцилляции уровня ФЛ и тока на вольт-амперной характеристике (ВАХ).

В нашем случае фотолуминесценция полученных QD-HgSe была практически нулевой. Мы объясняем это малыми вероятностью образования и временем жизни экситонов, обусловленными сверхподвижностью носителей заряда в узкозонных полупроводниках, и тем, что в QD-HgSe малых размеров действует размерное квантование, блокирующее экситонный механизм. Анализ литературы показал, что ФЛ в QD-HgSe реально наблюдается только для длин волн > 3 мкм, что соответствует размерам QD > 10 нм.

Проведенные нами предварительные исследования показали, что фотолуминесценция QD-HgSe в отличие от стандартных фотолуминофоров может испытывать усиление при воздействии повышенной температурой и током (напряжением), что мы объясняем ослаблением действия конкурирующих механизмов — экситонного и размерного квантования. Об аномальной температурной зависимости фотолуминесценции, как специфического проявления размерного квантования в QD, мы сообщали в работе [12].

4. Электронный транспорт

Поскольку по условиям применений бесщелевых полупроводников используются длинноволновые эффекты,

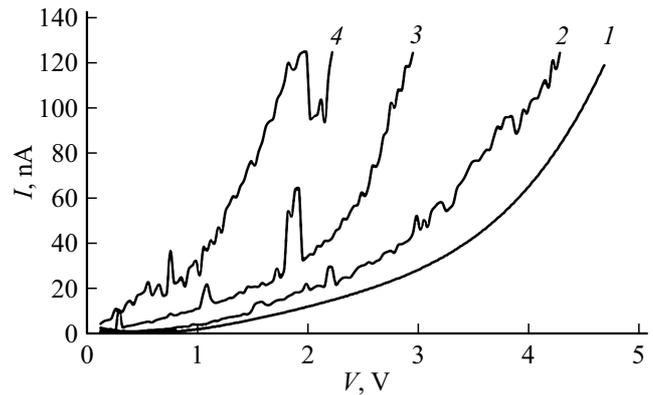


Рис. 2. Типичные ВАХ QD-HgSe (пояснения в тексте).

проявляемые в относительно больших квантовых точках (> 10 нм), в которых размерное квантование практически не действует, известные из литературы исследования, например, обзоры [3–5], проведены с использованием обычных моделей электронного транспорта в объемных полупроводниках с поправками на наноразмеры по свойствам зонной структуры, статистике и плотности состояний носителей заряда.

В случаях действия размерного квантования важнейшей спецификой движения инжектированного в QD электрона являются одноэлектронный транспорт [13] и проявление квазипериодических осцилляций коэффициента прохождения через наночастицу при изменении энергии электрона [11]. В нашем случае это выражается в появлении на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) особенностей в виде пиковых выбросов тока.

Измерения ВАХ нами проведены на одиночных QD методом сканирующей зондовой микроскопии, развитым и описанным в наших работах [14,15]. Непосредственно перед измерениями квантовые точки освобождали от лигандов отделением осадка центрифугированием и редиспергированием в гексане и высаживали островковым монослоем на стеклянной подложке с проводящим слоем ИТО по технологии пленок Ленгмюра–Блоджетт [16]. В качестве зонда при измерениях ВАХ использована вольфрамовая нить с травленным по оригинальной технологии концом.

На рис. 2 представлены типичные ВАХ трех типов: без особенностей (кривая 1), со слабым (кривая 2) и сильным (кривые 3 и 4) проявлениями особенностей. Объяснение таких наблюдаемых явлений проведено в описанной далее физической модели влияния размерного квантования. Из общего количества измеренных образцов ~ 200 точек QD было выявлено: ВАХ на рис. 2, кривая 1 — 10%, 2 — 60%, 3 и 4 — 30%. Этот расклад определяется характером распределения QD по размерам (рис. 1) и тем, как расположится каждый нанокристалл в межэлектродном зазоре при измерении.

ВАХ квантовых точек без особенностей, как показано в ряде наших работ [13,15], определяются механизма-

ми электронного туннелирования через потенциальный барьер (барьерное туннелирование) — $I \sim \exp[\alpha V]$ и кулоновского ограничения тока — $I \sim V^\beta$. Статистический анализ ВАХ типа кривая 1 на рис. 2 позволил установить, что в нашем случае в интервале малых напряжений V ток I лимитируется кулоновским ограничением, а больших — туннелированием. Полученные при этом среднестатистические значения параметров — $\alpha = 0.85$, $\beta = 1.89$ — соответствуют указанным моделям [13,15].

Степень проявления размерного квантования (DQ) зависит от соотношения a и Λ . При $a > \Lambda$ DQ не проявляется, а ВАХ практически не имеет нелинейных искажений (кривая 1 на рис. 2). При $a \sim \Lambda$ DQ проявляется слабо, ВАХ повторяет форму предыдущего случая, но имеет квазипериодические нелинейные искажения (кривая 2 на рис. 2). При $a < \Lambda$ DQ проявляется сильно, ВАХ имеет вид кривых 3 и 4 на рис. 2. С ростом проявления DQ наблюдается существенное увеличение тока (кривые рис. 2 сдвигаются влево), что можно объяснить конкурентным преобладанием размерного квантования и резонансного электронного транспорта над механизмами барьерного туннелирования и кулоновского ограничения.

На всех кривых рис. 2 с проявлениями особенностей наблюдаются малоамплитудные квазипериодические колебания тока. Их можно объяснить блоховскими осцилляциями, появление которых теоретически возможно при движении электрона в квантово-размерной структуре [17]. При этом, однако, основным препятствием для их наблюдения является их малое время жизни, обусловленное рассеянием электронов на дефектах кристаллической решетки и фононах. В квантово-размерной частице с размерами $a < \Lambda$ электрон движется баллистически и, возможно, квазирезонансно, как бы „не реагируя“ на структурные помехи, а „путь“ его движения в трехмерной QD определяется квантовым отбором импульса в зоне Бриллюэна. Эти обстоятельства могут свидетельствовать о реальной возможности действия блоховских осцилляций в квантовой точке совершенной кристаллической структуры при протекании тока или каких-то других энергетических воздействий на электрон. Энергетический шаг $\Delta V \sim \Delta \tilde{E}$ такой осцилляции на ВАХ можно найти дифференцированием формулы (1) для энергии электрона как функции $\tilde{E}(a) - \Delta \tilde{E} \sim 0.7(a^3 m/m_0)^{-1} \Delta a$. Полагая Δa равной постоянной решетки нанокристалла QD, можно вычислить примерные значения $\Delta \tilde{E}$ и сопоставить их с данными, полученными из кривых рис. 2. Рассчитанные и фактические значения $\Delta \tilde{E} \sim (0.05-0.1)$ В. При вычислениях здесь и далее использованы табличные данные параметров полупроводника: ширина запрещенной зоны — $E_g = 0.07$ эВ; относительное значение эффективной массы электрона — $m/m_0 = 0.045$; сингония решетки — кубическая с постоянной 0.608 нм (<https://xumuk.ru/encyklopedia/2/3935.html>).

При подаче напряжения V от нуля и выше электрон, инжектируясь из электрода в QD, переходит

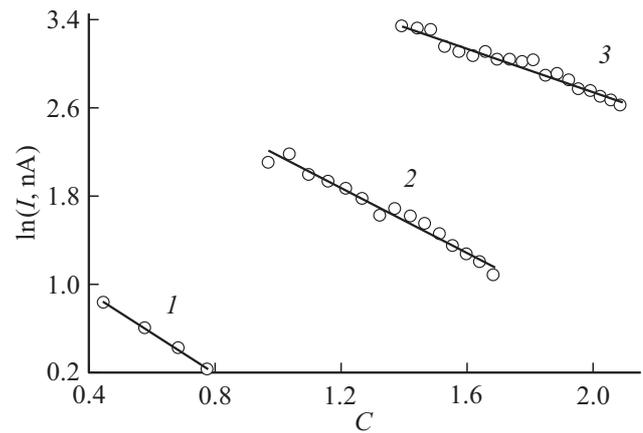


Рис. 3. Характеристика $\ln I \sim C = (n^2 - 3Va^2m/m_0)^{1/2}$ QD-HgSe, $a = 5.5$ нм: 1 — $n = 1$, $\gamma = 1.8$; 2 — $n = 2$, $\gamma = 1.4$; 3 — $n = 3$, $\gamma = 1.0$.

в устойчивое резонансное состояние $n = 1$. На ВАХ проявляется первая зона особенности $V_1 \sim \tilde{E}_1$. При дальнейшем увеличении V электрон выходит из этого состояния, туннелирует через границу нанокристалла, создавая ток, пока некий из последующих электронов не перейдет в устойчивое резонансное состояние $n = 2$. На ВАХ при этом проявляется вторая зона особенности $V_2 \sim \tilde{V}_2$. ВАХ переходного промежутка определится баллистическим туннелированием последовательно пролетающих электронов через QD как прямоугольный потенциальный барьер. Вероятность такого туннелирования может быть вычислена [18]: $\exp[-a[8m(\tilde{E} - V)]^{1/2}/h] \times \exp[-\gamma(n^2 - 3Va^2m/m_0)^{1/2}] \sim \exp[-\gamma C]$. Искусственно введенный параметр $\gamma \geq 1$ учитывает уменьшение вероятности туннелирования электрона за счет хаотического отклонения его волнового вектора от линии электрического поля, зависящего от величин скорости (энергии) электрона, — чем больше энергия $\tilde{E}_{1,2}$, тем меньше γ . Результаты измерений ВАХ будут зависеть от того, как расположится монокристалл QD между электродами по отношению к линиям поля. На рис. 3 приведены кривые зависимости $\ln I \sim C$ для трех областей ВАХ кривой 3 рис. 2. Значения параметра γ указаны в подписи к рисунку.

На рис. 4 приведены типичные фрагменты ВАХ характерных пиков тока, измеренных на множестве образцов. В табл. 2 приведены статистические данные

Таблица 2. Статистические данные по токовым пикам на ВАХ

	$n = 1$		$n = 2$					$n = 3$		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
\tilde{E}_n , эВ	0.27	0.73	0.73	1.07	1.43	1.87	2.43	1.87	2.43	3.30
a , нм	5.4	3.3	6.5	5.4	4.7	4.1	3.6	4.6	5.4	4.6
p , %	5	9		13	15	16	17			25

Таблица 3. Данные по спектрам поглощения

Максимумы на кривых рис. 4, 1/см	7121–7213	5709–5863	4065–4328	2920	2360	1743	1465	1165
Энергия квантовых переходов, мэВ	883–894	708–727	504–537	362	293	216	182	145
Типы переходов, по табл. 2	7–10	3–5	1–3	0–1	3–4			

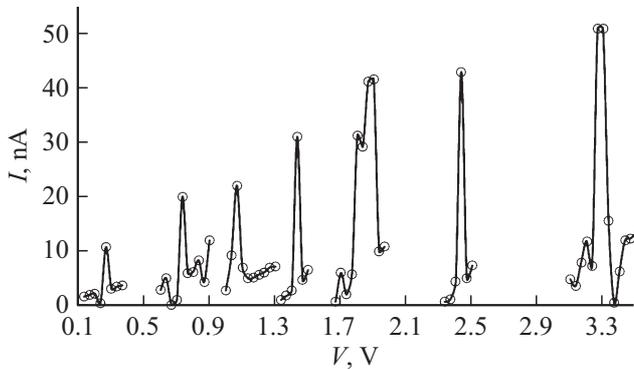


Рис. 4. Пики тока на ВАХ множества образцов QD-HgSe.

по значениям энергии пиков, их процентные доли p в общем количестве, значения размера квантования a , рассчитанные по формуле (1) и значениям энергии пиков. Полученные данные в следующем разделе сопоставлены с измерениями спектров поглощения.

5. Спектры поглощения

По спектрам поглощения судят о характере оптических переходов — межзонных и внутризонных, а по их температурным зависимостям — о параметрах зонной структуры [3–5]. Поглощение в зависимости от размера QD-HgSe исследовано, например, в работе [3], где показано, что в пределах размеров до ~ 10 нм, когда QD-HgSe имеет монокристаллическую структуру, происходит внутризонное поглощение, спектральное распределение которого подчиняется действию размерного квантования. При больших размерах (до 30 нм) структура становится поликристаллической, а поглощение — межзонным с закономерностями, подобными большому кристаллу.

На рис. 5 приведена измеренная нами типичная кривая спектра поглощения QD-HgSe с максимумами, значения которых приведены в табл. 3. По значениям спектральных максимумов вычислены энергии квантовых переходов, сопоставленные с данными табл. 2. Измерения проводились по методике нашей работы [19] с использованием спектрального комплекса на базе ИК фурье-спектрометра IRAffinity-1 (Shimadzu Corp., Japan). Обработка результатов измерений осуществлялась в программном пакете Origin Pro 8 методом Савицкого-Голея с использованием полинома второго порядка.

Наиболее выраженный спектральный максимум (2920 см^{-1} , 362 мэВ) проявляется как межзонный переход — с потолка валентной зоны на первый резонансный уровень $n = 1$. Другие переходы, обозначенные в табл. 3, являются внутризонными межрезонансными переходами. Низкоэнергетические переходы (216 , 182 , 145 мэВ) не могут быть идентифицированы как внутризонные межрезонансные. По нашему мнению, они могут быть отнесены к внутривалентным, т.е. переходам в энергетических пределах пиков тока рис. 4. Поглощение с низкоэнергетическими переходами наблюдалось также и в работах [3,7] на квантовых точках QD-HgSe относительно малых размеров ($< 10 \text{ нм}$). Физически, воздействие на электрон световым квантом малой энергии выводит его из резонансного состояния и, соответственно, снимает пик на ВАХ.

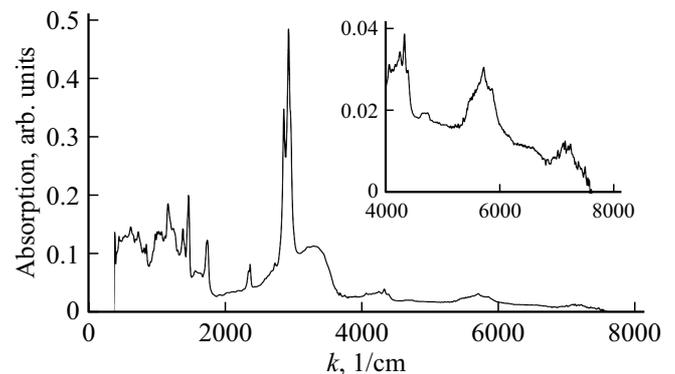


Рис. 5. Типичный спектр поглощения QD-HgSe.

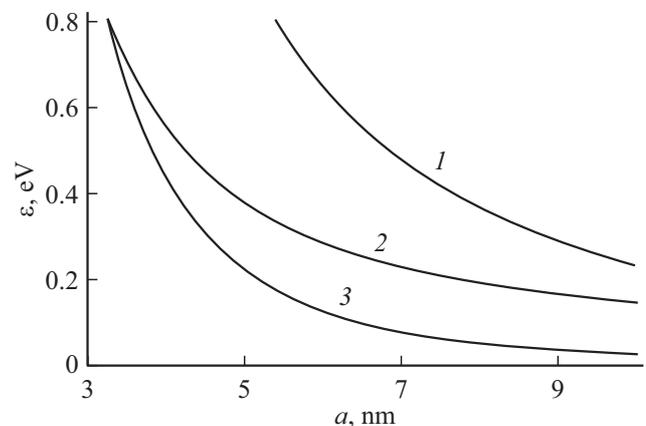


Рис. 6. Рассчитанные кривые минимума энергии поглощения для энергетических переходов: 1 — межзонных, 2 — внутризонных межрезонансных, 3 — внутривалентных.

На рис. 6 представлены рассчитанные по формуле (1) зависимости минимума энергии переходов от размера квантовых точек QD-HgSe для трех случаев: межзонных (кривая 1), внутризонных межрезонансных (кривая 2) и внутриврезонансных (кривая 3). Наименьшие значения энергии и, соответственно, наибольшие для длины волны поглощаемого ИК-излучения: межзонных — 230 мэВ (~ 5 мкм), внутризонных — 150 мэВ (8 мкм); внутриврезонансных — 30 мэВ (40 мкм).

6. Заключение

Коллоидным синтезом получены нанокристаллы (QD) селенида ртути. Для синтеза использованы обобщенные литературные данные, на основе которых отработана технология под лабораторно-производственные условия. Опробован прекурсор на основе окиси ртути, значительно менее токсичной, чем обычно используемые металлоорганические соединения.

Вольт-амперные характеристики одиночных квантово-размерных (< 10 нм) QD имеют особенности в виде отдельных закономерных пиков и квазипериодических колебаний тока с его величинами до 50 нА и интервалами по напряжению (0.1–0.2) В. Наблюдаемые особенности объяснены в модели размерного квантования и блоховских пульсаций. Экспериментально определены десять значений энергии пиков, распределенных по трем квантовым (резонансным) числам.

Спектры поглощения в диапазоне до 25 мкм имеют восемь явно выраженных пиков, в том числе пять — межзонных и внутризонных переходов и три — с энергией (140–215) мэВ. Экстремально малознергетические пики идентифицированы внутриврезонансными переходами. Рассчитаны и построены зависимости минимальной энергии пиков поглощения от квантового размера QD. Показано, что принципиально можно иметь ИК-фоточувствительность в интервале длины волны до 40 мкм.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 19-07-00595 (исследование свойств) и 20-07-00307 (исследование синтеза)).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов. Успехи химии, **85**(12), 1297 (2016).
- [2] A.L. Efros, L.E. Brus. ACS Nano, **15**, 6192 (2021).
- [3] C. Gréboval, A. Chu, N. Goubet, C. Livache, S. Ithurria. Chem. Rev., **121**, 3627 (2021).

- [4] E. Lhuillier, P. Guyot-Sionnest. IEEE J. Select. Topics Quant. Electron., **23**(5), 6000208 (2017).
- [5] M. Green, H. Mirzai. J. Mater. Chem. C, **6**, 5097 (2018).
- [6] Н.Д. Жуков, Т.Д. Смирнова, А.А. Хазанов, О.Ю. Цветкова, С.Н. Штыков. ФТП, **55**(12), 1203 (2021).
- [7] B. Martinez, C. Livache, L.D.M. Notemngnou. ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**(41), 36173 (2017).
- [8] X. Tang, G. Wu, K. Wai Chiu Lai. In: Proc. 17th IEEE Int. Conf. on Nanotechnology (Pittsburgh, IEEE, 2017) p. 641.
- [9] S.E. Keuleyan, P. Guyot-Sionnest, C. Delerue, G. Allan. ACS Nano, **8**(8), 8676 (2014).
- [10] M. Kristl, M. Drogenik. Ultrason. Sonochem., **15**, 695 (2008).
- [11] В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. Основы нанoeлектроники (М., Логос, 2006).
- [12] Н.Д. Жуков, С.А. Сергеев, А.А. Хазанов, И.Т. Ягудин. Письма в ЖТФ, **47**(22), 37 (2021).
- [13] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, Д.В. Крыльский. Письма ЖТФ, **46**(17), 47 (2020).
- [14] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков. Междунар. науч.-исслед. журн., **8**(110), 19 (2021).
- [15] Н.Д. Жуков, М.В. Гавриков, В.Ф. Кабанов, И.Т. Ягудин. ФТП, **55**(4), 319 (2021).
- [16] J. Al-Alwani Ammar, A.S. Chumakov, M.V. Gavrikov, D.N. Bratashov, M.V. Pozharov, A.S. Kolesnikova, E.G. Glukhovskoy. Proc. Southwest State University. Engineering and Technologies, **9**(1), 56 (2019).
- [17] Р.А. Сурис, И.А. Дмитриев. Успехи физ. наук, **173**(7), 769 (2003).
- [18] Л.Л. Гольдин, Г.И. Новикова. Квантовая физика. Вводный курс (М., Ин-т компьютерных исслед., 2002).
- [19] Н.Д. Жуков, М.И. Шишкин, А.Г. Роках. Письма ЖТФ, **44**(8), 102 (2018).

Редактор Г.А. Оганесян

Synthesis and properties of mercury selenide colloidal quantum dots

N.D. Zhukov¹, O.Yu. Tsvetkova¹, M.V. Gavrikov^{1,2}, A.G. Rokakh², T.D. Smirnova³, S.N. Shtykov³

¹ LLC, „Volga“,

410033 Saratov, Russia

² Institute of Physics, Saratov State University,

410012 Saratov, Russia

³ Institute of Chemistry, Saratov State University,

410012 Saratov, Russia

Abstract Colloidal nanocrystals (quantum dots (QDs)) of mercury selenide have been synthesized and the effect of size quantization on their basic properties has been investigated. The current-voltage characteristics of single QDs (less than 10 nm) had features in the form of separate regular peaks and quasi-periodic current oscillations with voltage intervals (0.1–0.2) V. The observed features were explained in the models of size quantization and Bloch oscillations. The absorption spectra in the range up to 25 μm had eight certain peaks, including five — interband and intraband transitions and three — with energies (145–215) meV, which are explained as intraresonant. Calculations show that it is possible to have IR photosensitivity in the wavelength range up to 40 μm.