

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи

Мордвинова Наталья Евгеньевна

Коллоидные квантовые точки фосфида индия, легированные цинком

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доц., к.х.н. Т.А. Кузнецова

Москва

2017

Оглавление

1. Введение	6
2. Обзор литературы	9
2.1. Сведения об объемных соединениях InP, ZnSe, ZnS	9
2.2. Квантовые размерные эффекты	12
2.3. Синтез нанокристаллов	24
2.3.1. Зародышеобразование и рост	24
2.3.2. Влияние температуры на кинетику образования и роста частиц	30
2.3.3. Кластеры «магического» размера	32
2.3.4. Стабилизация нанокристаллов	33
2.4. Методы синтеза квантовых точек	39
2.4.1. Методы синтеза квантовых точек A ₃ B ₅	40
2.4.2. Органометаллические методы синтеза квантовых точек InP	41
2.4.3. Постсинтетическая обработка	49
2.4.3.1. Размерно-селективное осаждение	49
2.4.3.2. Фотохимическое травление	50
2.4.3.3. Нарастивание оболочки	53
2.4.3.4. Перевод в водную фазу	61
2.4.3.5. Легирование	61
2.5. Постановка задачи	69
3. Экспериментальная часть	71
3.1. Оборудование и реактивы	71
3.2. Методики синтеза и исследования образцов	73
3.2.1. Синтез прекурсоров	73
3.2.2. Синтез нанокристаллов	73
3.2.2.1. Синтез нелегированных образцов квантовых точек InP	73
3.2.2.2. Синтез легированных образцов квантовых точек In(Zn)P	74
3.2.2.3. Нарастивание оболочки ZnX	74
3.2.3. Очистка синтезированных образцов	79
3.2.4. Травление плавиковой кислотой	82
3.2.5. Методы исследования	82
3.2.5.1. Спектроскопия поглощения	82
3.2.5.2. Фотолюминесцентная спектроскопия (PL), измерение квантового выхода	83

3.2.5.3. Время-разрешенная спектроскопия	83
3.2.5.4. ИК-спектроскопия	84
3.2.5.5. Рентгенофазовый анализ (РФА)	84
3.2.5.6. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)	84
3.2.5.7. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)	86
3.2.5.8. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	86
4. Результаты и обсуждение	87
4.1. Нелегированные квантовые точки InP	87
4.1.1. Общая характеристика полученных квантовых точек	87
4.1.2. Очистка синтезированных образцов	88
4.1.2.1. Очистка методом переосаждения ацетоном	89
4.1.2.2. Очистка методом электрофореза	91
4.1.3. Фазовый состав полученных квантовых точек	94
4.1.4. Элементный состав полученных квантовых точек	96
4.1.5. Морфология полученных квантовых точек	97
4.1.6. Оптические свойства полученных квантовых точек	98
4.1.6.1. Спектроскопия поглощения	98
4.1.6.2. Люминесцентная спектроскопия	102
4.1.7. Особенности метода синтеза с использованием фосфина	105
4.1.8. Постсинтетическая обработка образцов: фототравление с использованием HF	109
4.1.8.1. Травление без облучения	109
4.1.8.2. Травление при естественном дневном облучении	109
4.1.8.3. Травление с облучением ксеноновой лампой	112
4.2. Легированные квантовые точки In(Zn)P	114
4.2.1. Характеристика синтезированных образцов In(Zn)P: структура, морфология, распределение по размерам, оптические свойства, химический состав	116
4.2.2. Пассивация поверхности	123
4.2.3. Встраивание атомов примеси в структуру квантовых точек	124
4.3. Частицы типа ядро-оболочка InP/ZnX	133
4.3.1. Техника SILAR для создания квантовых точек InP/ZnX	134
4.3.2. Нарастивание оболочки на легированные квантовые точки,	137

создание квантовых точек In(Zn)P/ZnX

5. Выводы	144
6. Список литературы	145
7. Приложения	155

Список используемых сокращений

ас – ацетат

EDX, EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

туг, МА – миристан

туга, НМА – миристиновая кислота

ODE - октадецен

ole – олеат

olea – олеиновая кислота

PL- фотолюминесценция

P(TMS)₃ – трис(триметилсилил)фосфин

SILAR - successive ion layer adsorption and reaction

TOP, TOPSe, TOPS, TOPO – триоктилфосфин, триоктилфосфинселенид, триоктилфосфинсульфид, триоктилфосфиноксид

ИК – инфракрасная (спектроскопия)

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

КВ, QY – квантовый выход люминесценции

КТ – квантовые точки

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПРЭМ (HAADF-STEM) - темнопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия, полученная в электронах с большим углом рассеяния

ПЭМ, ПЭМВР - просвечивающая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФА - рентгенофазовый анализ

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

ТСРП, EXAFS – спектроскопия тонкой структуры рентгеновского края поглощения

1. Введение

В последнее время сильно вырос интерес к квантовым точкам (КТ) – наночастицам полупроводника с линейным размером по всем трем пространственным координатам меньше удвоенного Боровского радиуса экситона в данном материале [1, 2]. Благодаря квантовому размерному эффекту, КТ обладают уникальными электронными и оптическими свойствами, нехарактерными для объемного материала. В объемном полупроводнике разрешенные состояния для носителей заряда лежат в валентной зоне и зоне проводимости, разделенными запрещенной зоной. Ширина запрещенной зоны для объемных полупроводников определяется его составом и структурой. Трехмерное ограничение движения носителей заряда в КТ приводит к тому, что зонная структура становится дискретной, а расстояние между уровнями энергии для электронов и дырок зависит от размера КТ. Изменяя состав и размеры КТ, можно изменять их оптоэлектронные свойства в широких пределах.

Зависимость энергетического спектра от размера дает большой потенциал для практического применения КТ. Существенное число текущих исследований нацелено на использование КТ в светоизлучающих устройствах, солнечных батареях, сенсорах, лазерах, а также биологических маркерах [3-6]. Для практического применения КТ необходимо, чтобы они отвечали ряду требований, а именно: низкая токсичность входящих в их состав соединений и высокая стабильность. Часто необходимым условием является люминесценция в заданном диапазоне длин волн (для создания светоизлучающих устройств – в видимом диапазоне, для биомаркирования – в области прозрачности биологических тканей, т.е. ближнем ИК-диапазоне [3]), высокая интенсивность люминесценции, и, кроме того, поскольку свойства КТ напрямую зависят от их размеров, узкое распределение по размерам. Еще одно требование, которое часто предъявляется КТ, – возможность их получения в виде золь в полярном или, наоборот, неполярном растворителе. Такие КТ называются коллоидными и представляют собой нанокристаллы, пассивированные слоем органического стабилизатора.

КТ могут быть синтезированы для различных групп полупроводниковых материалов. Наиболее исследованными на данный момент являются КТ на основе соединений A₂B₆, такие как CdSe, CdS и т.д. [7, 8]. Однако практическое применение таких КТ затруднено в связи с наличием в них токсичного элемента - кадмия. Применение КТ из халькогенидов цинка ограничено большой величиной ширины запрещенной зоны. Более ковалентный характер связи, а также отсутствие кадмия делает КТ на основе соединений A₃B₅ менее токсичными, а значит более привлекательными для практического применения. Еще одна отличительная особенность КТ A₃B₅ – относительно большой Боровский радиус экситона. Это значит, что квантово-размерные эффекты будут наблюдаться в случае КТ A₃B₅ даже при относительно

больших размерах нанокристаллов [9], что позволяет изменять их оптические свойства в более широком диапазоне по сравнению с КТ А2В6. Несмотря на высокую привлекательность для практического применения, КТ А3В5 меньше исследованы, а существующие методики синтеза не позволяют получать КТ А3В5, сопоставимые по качеству с КТ А2В6. Это связано с большей ковалентностью связи А3В5 материалов, крайне высокой реакционной способностью прекурсоров, трудностью контроля зародышеобразования и роста КТ.

Среди КТ на основе соединений А3В5 наибольший интерес представляют КТ фосфида индия благодаря их высокой стабильности, а также наиболее интенсивной люминесценции в видимом и ближнем ИК-диапазоне. В настоящее время синтез КТ InP является довольно сложным и длительным процессом, в котором используются дорогостоящие, ядовитые и огнеопасные фосфор-содержащие прекурсоры, такие как трис(триметилсилил)фосфин ($P(TMS)_3$) [10-16]. Образцы, полученные по стандартным методикам, зачастую имеют большую дисперсию по размерам и низкие квантовые выходы люминесценции. Поэтому поиск и разработка альтернативных методов синтеза КТ InP является актуальной задачей. Одним из альтернативных источников фосфора может служить газообразный фосфин, который, хоть и легко воспламеняется, но является гораздо менее огнеопасным по сравнению с $P(TMS)_3$. Газообразное состояние фосфина значительно облегчает его дозирование при синтезе, кроме того, фосфин – доступный и недорогой реактив, что делает синтез КТ InP с использованием фосфина особенно привлекательным для практического применения.

Легирование нанокристаллов существенно влияет на электронные, магнитные и оптические свойства КТ, что расширяет область их применения в различных сферах. На данный момент известно небольшое число работ, посвященных легированию КТ InP марганцем [17, 18], медью [19] и европием [20]. В то же время, известны работы по модификации свойств объемного InP с помощью легирования цинком [21-23]. Введение цинка в КТ InP рассматривалось в литературе в контексте наращивания оболочки более широкозонного полупроводника ZnSe или ZnS и использовалось для увеличения интенсивности люминесценции КТ InP [24-29]. Влияние примеси на энергетическую структуру КТ InP не рассматривалось. При этом, в основе этих работ, а также в основе работ по легированию КТ InP медью, марганцем и европием, лежит метод синтеза, включающий разложение $P(TMS)_3$, который, как уже было отмечено выше, существенно усложняет синтез. Работ, посвященных легированию КТ цинком на основе метода с использованием фосфина, на данный момент не известно.

Таким образом, целью данной работы являлась разработка методики синтеза коллоидных квантовых точек фосфида индия, легированных цинком, и исследование влияния

легирующей примеси на свойства синтезированных КТ. Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1) Разработка методики синтеза КТ InP с использованием фосфина в качестве источника фосфора, определение зависимости свойств КТ (состав, распределение частиц по размерам, оптические свойства) от условий синтеза: температуры, продолжительности, концентрации реагентов, типа стабилизатора;

2) Разработка методики синтеза легированных цинком КТ In(Zn)P с использованием фосфина в качестве источника фосфора, выявление зависимости оптических свойств КТ от количества вводимой примеси;

3) Определение состава, распределения частиц по размерам, положения атомов цинка в структуре легированных КТ In(Zn)P;

4) Разработка методики наращивания оболочки более широкозонных полупроводников ZnSe и ZnS на легированные КТ In(Zn)P в условиях синтеза с использованием фосфина для увеличения стабильности синтезированных КТ и предотвращения выхода примеси из КТ.

В качестве методов исследования в работе использовали:

1) Рентгенофазовый анализ (РФА);
2) Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА);
3) Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), в том числе и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР), а также темнопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ), полученная в электронах с большим углом рассеяния;

4) Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия с возбуждением электронным пучком на ПЭМ (EDX);

5) Оптические методы: спектроскопия поглощения, ИК-спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, в том числе время-разрешенная спектроскопия и люминесцентная спектроскопия при пониженной температуре (77.4 К);

6) Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС);

Апробация результатов: содержание работы представлено в текстах трех научных статей и тезисах семи докладов на международных конференциях, в том числе на конференциях *Ломоносов 2013*, *NANO 2014*, *Ломоносов 2014*, *Ломоносов 2015*, *Nanotech France 2015*, *NN16*, *Ломоносов 2016*.

2. Обзор литературы

2.1. Сведения об объемных соединениях InP, ZnSe, ZnS

В системе In-P имеется единственное соединение InP, плавящееся конгруэнтно при температуре 1062 °С [30]. Фосфид индия представляет собой серые кристаллы с металлическим блеском. Фосфид индия имеет кристаллическую структуру типа сфалерита (пространственная группа F-43m), $a=0.586-0.588$ нм. Структура образована плотноупакованными слоями анионов, где половина тетраэдрических пустот занята меньшими по размеру катионами (рисунок 1). При давлении 13 ГПа установлено существование метастабильной модификации InP со структурой типа NaCl (пространственная группа Fm-3m, $a=0.531$ нм).

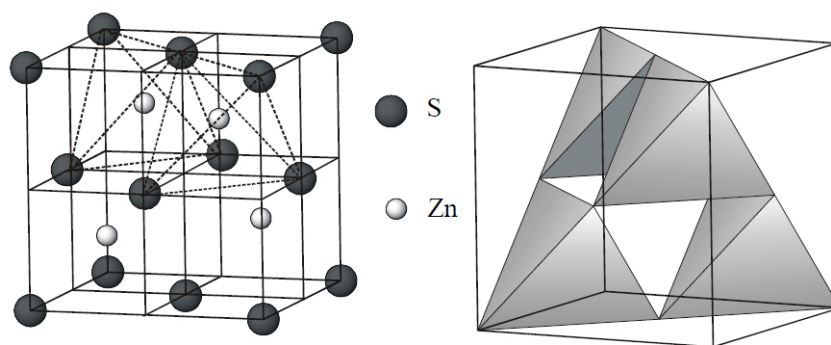


Рисунок 1 - Элементарная ячейка ZnS и представление ее в виде каркаса из тетраэдров ZnS₄

Монокристаллический фосфид индия является прямозонным полупроводником с $E_g=1.34$ эВ [31]. Зонная структура фосфида индия при 300 К представлена на рисунке 2.

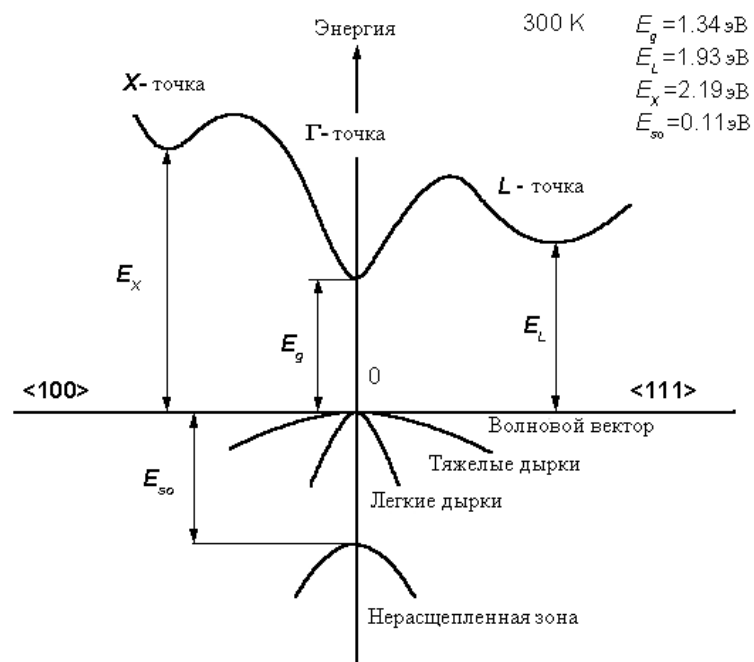


Рисунок 2 - Зонная структура объемного фосфида индия [31, 32]

Ниже, в таблице 1, представлены основные физические величины для объемного фосфида индия при 300 К [31].

Таблица 1 - Основные физические величины для объемного фосфида индия при 300 К [31, 32]

Кристаллическая структура	сфалерит
Пространственная группа	F-43m
Параметр элементарной ячейки	5.869Å
Ионный радиус In^{3+}	0.81Å
Ионный радиус P^{3-}	2.11Å
Плотность	4.81 г/см ³
Диэлектрическая проницаемость (статическая)	12.5
Эффективная масса электрона	0.08 m_0
Эффективная масса дырки (тяжелой)	0.6 m_0
Эффективная масса дырки (легкой)	0.089 m_0
Сродство к электрону	4.38 эВ
Ширина запрещенной зоны	1.34 эВ
Энергия оптических фононов	0.043 эВ
dE_g/dT	$-2.9 \cdot 10^{-4}$ эВ/К

Цинк является акцепторной примесью замещения для фосфида индия. Энергия ионизации цинка (образования дырки) в объемном InP составляет ~ 0.31 эВ [33]. При легировании InP цинком (методом диффузии), как правило, достигается достаточно высокий уровень легирования (рисунок 3) [21-23], однако для этого необходимы высокие температуры синтеза. Кроме того, наблюдается обратная диффузия цинка [23].

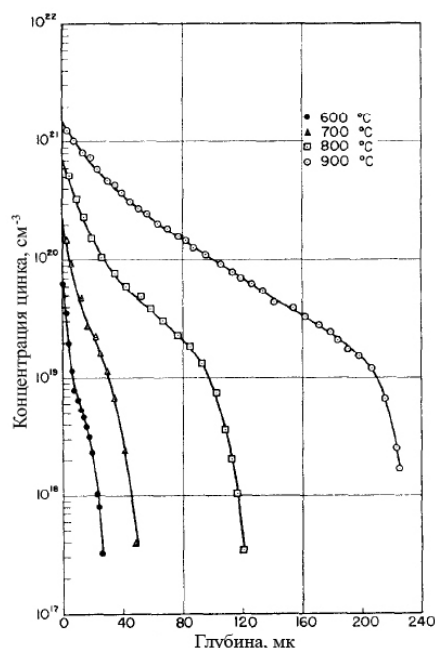


Рисунок 3 – Профиль распределения примеси цинка в InP при различных температурах [22], время диффузии составляет 20 минут

Ниже, в таблице 2, представлены основные физические величины для объемных сульфида и селенида цинка при 300 К [32].

Таблица 2 - Основные физические величины для объемных сульфида и селенида цинка при 300 К [31, 32]

	ZnS		ZnSe	
Кристаллическая структура	сфалерит	вюртцит	сфалерит	вюртцит
Пространственная группа	F-43m	P63mc	F-43m	P63mc
Параметр элементарной ячейки	5.415Å	a=3.821Å, c=6.257Å	5.669Å	a=3.974Å, c=6.506Å
Ионный радиус Zn ²⁺	0.76Å		0.76Å	
Ширина запрещенной зоны	3.6 эВ		2.7 эВ	

2.2. Квантовые размерные эффекты

Наблюдение квантово-размерного эффекта возможно, если хотя бы один из размеров кристалла достаточно мал. Мерой ограничения носителей заряда в пространстве служит Боровский радиус [1]: $a_B = \varepsilon a_0 m_e / m^*$, где ε - диэлектрическая проницаемость вещества (полупроводника), m_e - масса покоя электрона, m^* - эффективная масса частицы, a_0 - первый Боровский радиус атома водорода. Ограничение действует для каждого типа носителей отдельно, так как эффективные массы для электрона и дырки обычно сильно отличаются. В случае квантовых точек следует также сравнивать их радиус с Боровским радиусом экситона - квазичастицы, пары электрон-дырка, существующей за счет кулоновского взаимодействия противоположно заряженных носителей после фотовозбуждения или иного воздействия, приводящего к их генерации в полупроводнике. Эффективная масса экситона может быть рассчитана по формуле: $1/m_{exx}^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$, то есть она всегда меньше эффективной массы электрона и дырки [9]. Существует три режима ограничения носителей. Строгим ограничением называют случаи, когда радиус нанокристалла полупроводника меньше радиусов электрона, дырки и экситона ($a < a_e, a_h, a_{exx}$). Второй случай, случай слабого ограничения, реализуется, когда радиус нанокристалла больше радиусов электрона и дырки, но меньше радиуса экситона ($a_e, a_h < a < a_{exx}$). В этом случае ограничено движение центра масс экситона. Промежуточный режим ограничения реализуется, когда радиус нанокристалла больше радиуса либо электрона, либо дырки (например, $a_e < a < a_h, a_{exx}$) [1].

В таблице 3 представлены значения диэлектрических констант, эффективных масс носителей заряда и Боровские диаметры экситона для различных полупроводниковых соединений. Из этой таблицы отчетливо видно, что Боровские радиусы экситонов в случае соединений A3B5 значительно больше Боровских радиусов экситонов для полупроводников типа A2B6. Это значит, что квантово-размерные эффекты будут наблюдаться в случае A3B5 уже при достаточно больших размерах нанокристаллов, например, для InP при радиусе $r < 15$ нм [9], в то время как для CdS и CdSe только при $r < 5.8$ нм и $r < 5.3$ нм соответственно.

Таблица 3 – Боровские радиусы экситона для некоторых A2B6 и A3B5 полупроводниковых соединений [34]

Соединение	Запрещенная зона (эВ)	Боровский радиус экситона (нм)
InP	1.35	15
InAs	0.354	34
InSb	0.17	65.6
CdS	2.43	5.8
CdSe	2.87	5.3
CdTe	1.5	7.3
ZnSe	2.67	4.5

В кристаллической решетке твердого тела главным явлением, определяющим свойства материала, является дифракция носителей заряда на периодическом потенциале решетки [35]. В результате взаимодействия носителей с периодическим потенциалом возникает зонная структура, представляющая собой сложную зависимость энергии от импульса носителей заряда. В простом случае, когда кинетическая энергия электронов является доминирующей, зонную структуру можно представить как запрещенную зону, заполненную валентную зону и незаполненную зону проводимости. При низких энергиях (вблизи краев запрещенной зоны) поведение делокализованных электронов соответствует параболической зависимости энергии E от волнового вектора k (рисунок 4 (а)), где k в квантовомеханическом описании – аналог импульса частицы. При уменьшении размера частиц до величины меньшей Боровского радиуса экситона начинают проявляться квантовые размерные эффекты, и зонная структура становится дискретной (рисунок 4 (б)) [1].

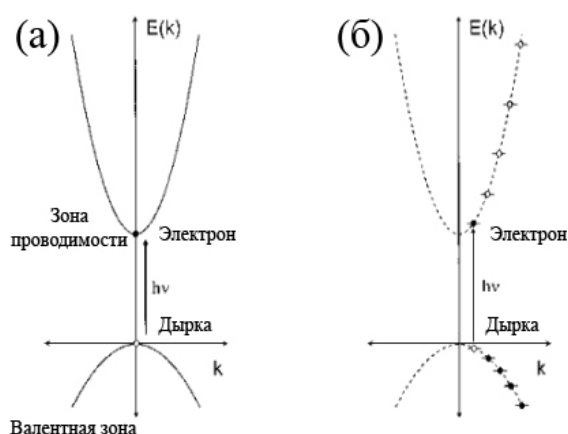


Рисунок 4 - Зависимость $E(k)$ в параболическом приближении вблизи $k=0$ для (а) объемного соединения и (б) для наноразмерного соединения

Энергии частиц в потенциальной яме с бесконечными стенками, пространственно ограниченной сферой (форма КТ) радиуса a , в приближении эффективных масс для электрона E_k^c и дырки E_k^v равны:

$$E_k^v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}^v},$$

$$E_k^c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}^c} + E_g,$$

где E_g -ширина запрещенной зоны, а энергии отсчитываются от потолка валентной зоны, m_{eff}^c , m_{eff}^v – эффективные массы электрона и дырки соответственно. Решением уравнения Шредингера для частиц в потенциальной яме являются волновые функции Бесселя, которые из-за симметрии задачи являются простыми атомоподобными орбиталями с квантовыми числами $n(1,2,3..)$, $l(s,p,d..)$, m . Допустимые энергии E частицы фактически идентичны кинетической энергии свободной частицы, с той разницей, что волновой вектор k является квантованным [1].

$$k_{n,\ell} = \frac{\alpha_{n,\ell}}{a},$$

где $\alpha_{n,\ell}$ – нули функции Бесселя. Таким образом, энергия частиц в потенциальной яме строго пропорциональна $1/a^2$ и поэтому зависит от радиуса сферы. Кроме того, поскольку величина m_h^* и m_e^* различаются приблизительно на порядок, энергия электронных уровней изменяется быстрее, чем дырочных (рисунок 5) [36, 37].

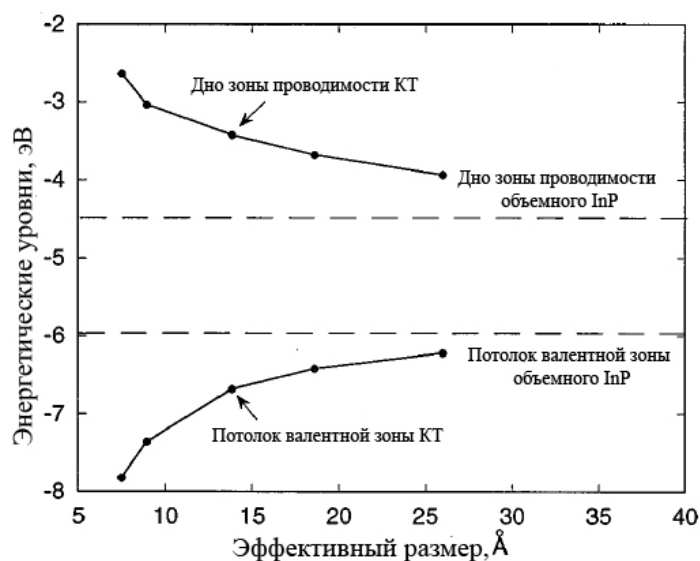


Рисунок 5 – Рассчитанные авторами [36] положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости для КТ InP в зависимости от размера частиц

Изменение в энергии связанной электрон-дырочной пары складывается из изменения энергии каждого носителя заряда минус энергия связывания экситона [36]. Основной вклад в энергию связывания экситона вносит кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой. В режиме строго ограничения кулоновские силы являются второстепенными (член с $1/a^2$ вносит больший вклад, чем $1/a$), электрон и дырку можно рассматривать как независимые частицы, а кулоновское взаимодействие между ними можно записать в виде линейной поправки. Таким образом, выражение для энергии связанного состояния E_{ehp} можно найти с использованием волновых функций электрона и дырки с учетом линейной поправки на кулоновское взаимодействие [1]:

$$E_{\text{ehp}}(n_h L_h n_e L_e) = E_g + \frac{\hbar^2}{2a^2} \left\{ \frac{\varphi_{n_h, L_h}^2}{m_{\text{eff}}^v} + \frac{\varphi_{n_e, L_e}^2}{m_{\text{eff}}^c} \right\} - E_c$$

Общее обозначение состояний экситона - $n_h n_e$, например, наименьшее по энергии состояние, называемое также краевым экситоном, – $1S_h 1S_e$. Энергию для низшего $1S$ возбужденного состояния можно найти по формуле [38]:

$$E(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^n} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R^p} + K$$

Ширина запрещенной зоны объемного полупроводника	Энергия электрона и дырки в потенциальной яме	Кулоновское взаимодействие	Энергия взаимодействия с поверхностью
-----------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------	-------------------------------	---------------------------------------------

Здесь E_g – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника (для InP $E_g=1.35$ эВ), m_e^* и m_h^* – эффективные массы электрона и дырки, R – радиус частицы, ϵ – статическая диэлектрическая проницаемость, а n и p – показатели степени для радиуса (в приближении эффективной массы $n=2$, $p=1$). Стоит отметить, что вычисление размера КТ по этой формуле в приближении эффективных масс дает завышенные результаты (рисунок 6), особенно в области малых размеров частиц. Совпадения расчетной зависимости $E(R)$ и экспериментальных данных можно добиться, подбирая параметры n и p (авторы [10] добились наилучших результатов для КТ InP при $n=1.94$, $p=0.99$). Однако для более точных расчетов необходимо вводить различные поправки, например, на непараболичность энергетических зон вдали от края запрещенной зоны или поправки на взаимодействие с окружающей средой [38, 37, 10]. Так, например, авторы [37] рассчитали (с использованием метода атомистического псевдопотенциала и подхода конфигурационного взаимодействия) положение семи экситонных энергетических уровней для КТ InP. И хотя используемый подход не учитывает электрон-дырочного обменного расщепления, результаты теоретических расчетов хорошо совпадают с экспериментальными данными (рисунок 7).

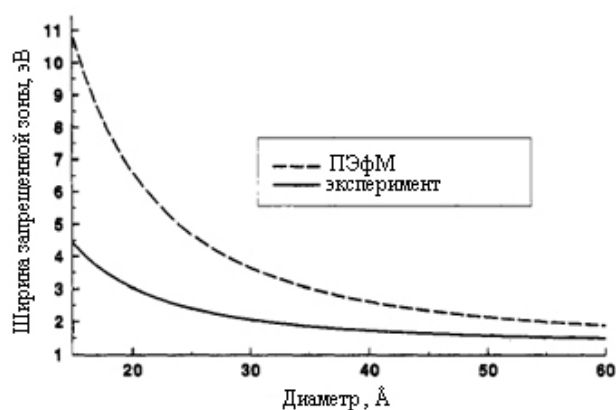


Рисунок 6 - Сравнение экспериментальной зависимости ширины запрещенной зоны от размера КТ и рассчитанной в приближении эффективных масс

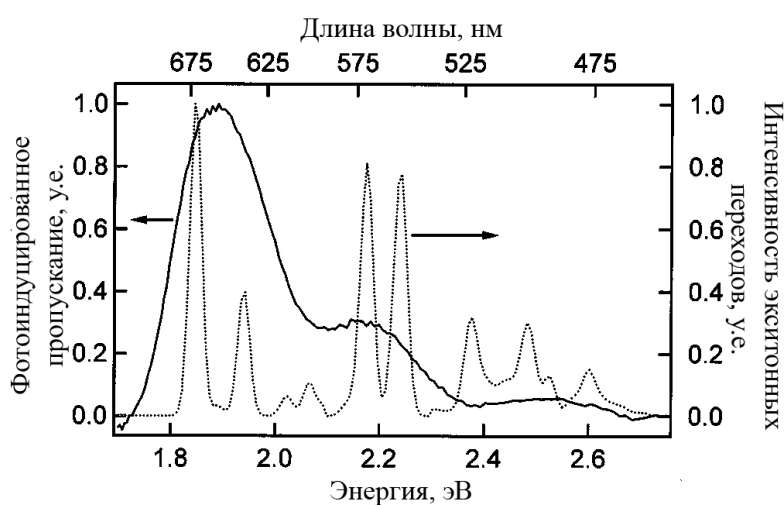


Рисунок 7 – Теоретический экситонный спектр (линия точками) и время-разрешенная спектроскопия поглощения (сплошная линия) для КТ InP

Квантовые размерные эффекты проявляются в первую очередь в спектрах поглощения. На рисунке 8 показан «синий сдвиг» полосы поглощения на спектрах оптического поглощения растворов коллоидных КТ InP в диапазоне диаметров от 2 до ~7 нм [39]. Первая полоса связана с переходом между нижним уровнем электрона (1S) и основным дырочным уровнем. Уширение полос поглощения в спектрах коллоидных нанокристаллов преимущественно связано с дисперсией по размеру. Из-за возросшей плотности электронных и дырочных состояний во всех образцах на больших энергиях переходы сливаются в единый профиль, одинаковый для всех образцов [37]. Зависимость положения первого экситонного максимума на спектрах оптического поглощения от размера наночастиц используют для определения размеров КТ по спектрам оптического поглощения на основе калибровочной зависимости. Как уже было отмечено выше, такая калибровочная зависимость может быть получена из теоретических

расчетов с учетом всех необходимых поправок [37, 38, 10]. Однако чаще всего удобно пользоваться зависимостью, экспериментально определенной сопоставлением экспериментальных данных ПЭМ и спектроскопии поглощения (рисунок 9) [40].

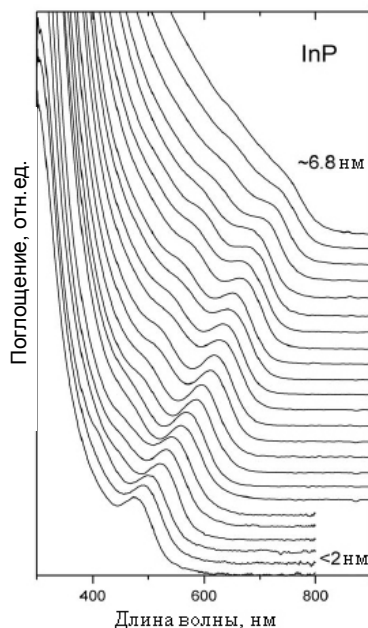


Рисунок 8 - Эволюция спектра поглощения квантовых точек InP, покрытых ТОР/ТОРО [39]

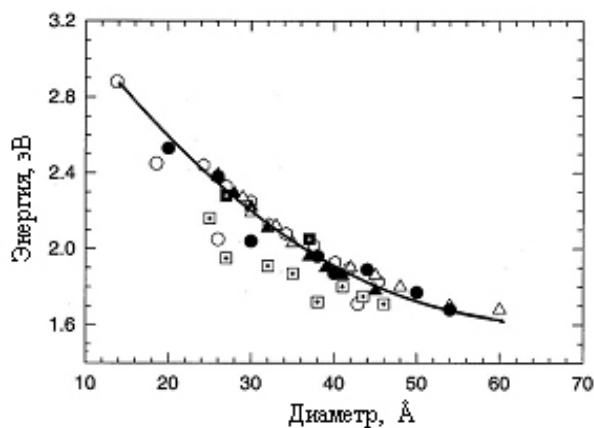


Рисунок 9 - Зависимость положения первого экситонного максимума на спектре поглощения от размера КТ InP [40]

Рекомбинация фотовозбужденной электрон-дырочной пары может происходить несколькими способами, в зависимости от того, каким частицам или квазичастицам электрон передает энергию при переходе с возбужденного в основное состояние: фонону, фотону или другому электрону.

1) В объемных полупроводниках валентная зона и зона проводимости состоят из широких, плотно расположенных групп электронных состояний, и релаксация фотосгенерированных электронов происходит с испусканием фононов, преимущественно продольных оптических фононов. В нанокристаллах энергетические состояния становятся дискретными, соседние электронные уровни могут отстоять друг от друга на несколько сотен миев. В случае КТ InP разница в энергиях между первым ($1S_e$) и вторым ($1P_e$) электронными уровнями составляет от ~ 276 мэВ (для КТ диаметром 50 \AA) до ~ 410 мэВ (КТ диаметром 26 \AA). Энергия одного продольного оптического фонона для InP составляет 43 мэВ. Таким образом, электроны могут релаксировать только через одновременное испускание нескольких фононов, такой процесс является неэффективным (проблема «бутылочного горлышка») и предполагает большие времена релаксации [41]. Расстояние между дырочными уровнями приблизительно на порядок меньше, чем между электронными уровнями, из-за большей эффективной массы дырок и вырождения валентной зоны [42]. Благодаря кулоновскому взаимодействию электрона и дырки, избыточная энергия с возбужденного электрона может передаваться дырке («внутренний» оже-процесс), которая быстро релаксирует, благодаря высокой плотности состояний. Таким образом решается проблема «бутылочного горлышка». Кулоновское взаимодействие электрона и дырки уменьшается при разделении носителей заряда, например, при захвате одного из них поверхностными дефектами.

2) Наибольший интерес с практической точки зрения представляет излучательная рекомбинация электрона и дырки, то есть релаксация с испусканием фотона. Излучательная рекомбинация конкурирует с безызлучательными процессами. Если безызлучательные процессы быстры, а излучательная рекомбинация медленная, то будет наблюдаться низкая интенсивность люминесценции. Спектр люминесценции КТ – многокомпонентен. Он состоит из пиков, соответствующих различным типам электронных переходов. Интенсивность каждой спектральной компоненты зависит от скорости соответствующих переходов [43].

При переходе электрона напрямую с низшего уровня в зоне проводимости на высший основной уровень в валентной зоне наблюдается экситонный пик люминесценции. Отличительной особенностью спектров КТ является характерный сдвиг в более красную область максимума экситонного пика на спектре люминесценции относительно первого экситонного пика поглощения (рисунок 10 [44]). Такой сдвиг называется нерезонансным Стоксовым сдвигом, и наблюдается он при возбуждении фотонами с произвольной энергией больше ширины запрещенной зоны самых маленьких КТ в образце. Величина нерезонансного Стоксова сдвига Δ_{nonres} достигает ~ 100 мэВ для КТ CdSe и ~ 200 мэВ для КТ InP [45]. К его появлению могут приводить ряд факторов, такие как структура энергетических уровней, мелкие ловушки около электронного уровня, полидисперсность КТ [46].

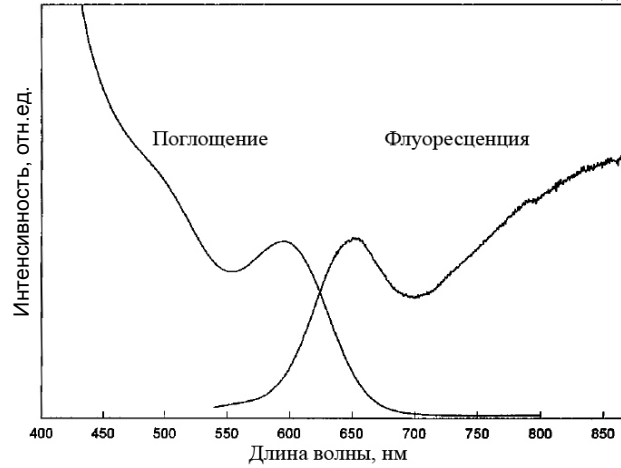


Рисунок 10 – Спектры поглощения и люминесценции образца КТ InP [44]

Влияние распределения частиц по размерам можно уменьшить, используя фотоны с достаточно низкой энергией для резонансного возбуждения КТ с большим размером. При этом наблюдается резонансный Стоксов сдвиг, величина которого Δ_{res} составляет $\sim 10\text{-}70$ мэВ для КТ InP и зависит от размера нанокристаллов: чем меньше КТ, тем больше красный сдвиг (рисунок 11 (а) [45]). Авторы [45] отмечают, что обычно времена релаксации люминесценции в КТ относительно высоки (~ 1 мсек при 10 К для CdSe и 0.5 мсек для InP) по сравнению с разрешенными переходами в объемных полупроводниках. Возникновение резонансного Стоксова сдвига в КТ InP авторы [45, 47] объясняют тем, что эмиссия происходит с внутреннего спин-запрещенного уровня, который возникает в результате расщепления исходного электрон-дырочного уровня на спин-запрещенную $|E_{\text{slow}}\rangle$ и спин-разрешенную $|E_{\text{fast}}\rangle$ компоненту из-за электрон-дырочных обменных взаимодействий (рисунок 11 (б)). Таким образом, Δ_{res} - величина расщепления между $|E_{\text{slow}}\rangle$ и $|E_{\text{fast}}\rangle$, а увеличение времени релаксации экситонной люминесценции в КТ связано с тем, что переход с $|E_{\text{slow}}\rangle$ является запрещенным по отношению к основному состоянию $|g\rangle$.

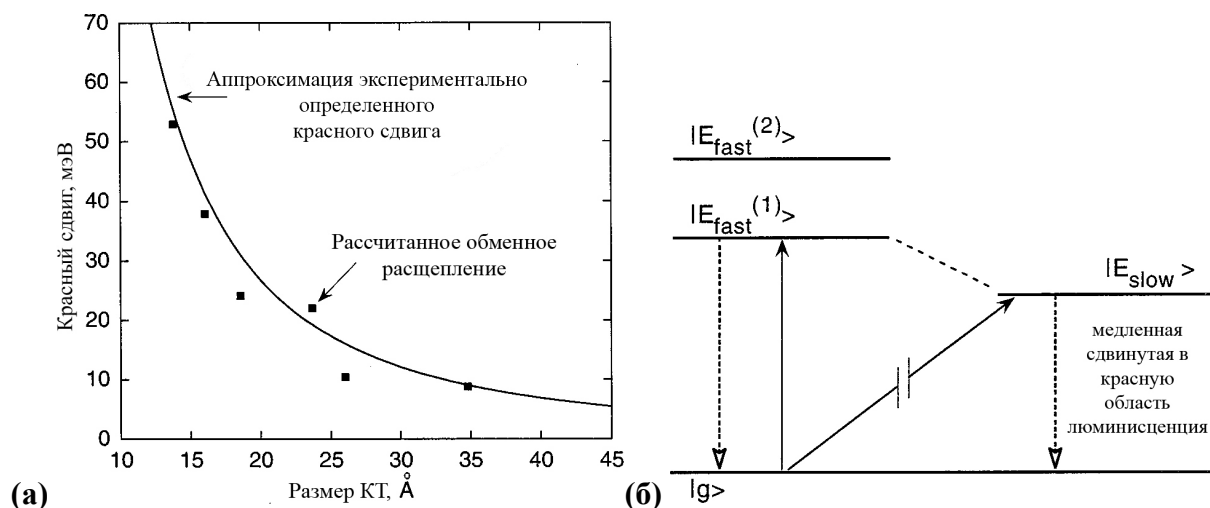


Рисунок 11 – (а) Зависимость резонансного Стоксова сдвига от размера КТ и (б) схема возникновения резонансного Стоксова сдвига за счет переходов между $|E_{slow}\rangle$ и $|g\rangle$

Обычно сразу после синтеза КТ InP отличаются низкой интенсивностью экситонной люминесценции. Низкую интенсивность люминесценции многие авторы связывают с поверхностными дефектами [48], такими как оборванные связи, являющиеся следствием плохой пассивации поверхности [45]. Теоретические расчеты показали, что если поверхность КТ полностью пассивирована, то волновые функции состояний в области запрещенной зоны являются внутренними, то есть, внутри запрещенной зоны полностью пассивированных КТ нет поверхностных состояний. Кроме того, энергетические состояния полностью пассивированных КТ не чувствительны к типу пассиватора (кроме случаев сильно электроотрицательных пассиваторов, например, кислорода). Появление на поверхности КТ всего одной оборванной связи (индия In-DB или фосфора P-DB) приводит к возникновению уровня внутри запрещенной зоны (рисунок 12 (а, б)), который может захватывать на себя фотосгенерированные носители заряда. Уровень, соответствующий оборванной связи индия, располагается на несколько десятых электронвольт ниже дна зоны проводимости вплоть до размера КТ 57 \AA , а уровень, соответствующий оборванной связи фосфора, - на несколько десятых электронвольт выше потолка валентной зоны. Волновые функции состояний оборванных связей, в отличие от волновых функций состояний валентной зоны и зоны проводимости, локализованы на поверхности КТ (атоме с оборванной связью), поэтому положение уровня оборванной связи, в отличие от положения валентной зоны и зоны проводимости, практически не зависит от размера КТ.

Наличие оборванной связи индия приводит к сдвигу минимума зоны проводимости выше по энергии по сравнению с положением в полностью пассивированной КТ, в то время как положение максимума валентной зоны остается практически неизменным. Наличие оборванной связи фосфора, наоборот, приводит к сдвигу максимума валентной зоны выше по энергии по

сравнению с положением в полностью пассивированной КТ, в то время как положение минимума зоны проводимости остается практически неизменным. Величина смещения уровней зависит от размер КТ (таблица 4).

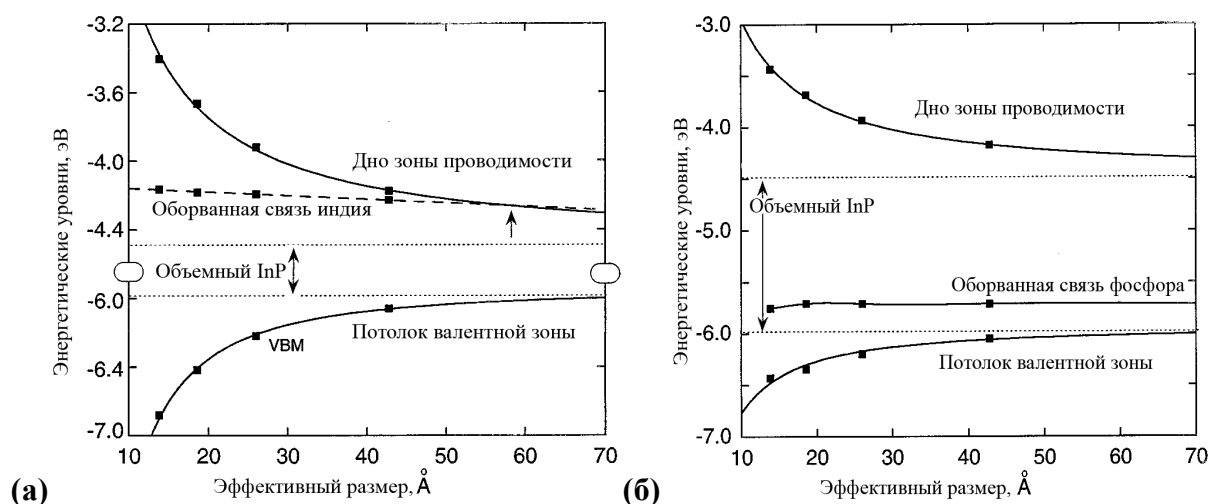


Рисунок 12 – Рассчитанные авторами [45] положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости для КТ InP с (а) оборванными связями индия и (б) оборванными связями фосфора

Таблица 4 – Сдвиг максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости при наличии оборванной связи индия или фосфора для КТ InP разного размера

Диаметр КТ (Å)	Сдвиг дна зоны проводимости Для In-DB, мэВ	Сдвиг потолка валентной зоны Для P-DB, мэВ
13.83	28.9	249.5
18.57	17.3	74.5
26.01	12.1	20.3

В результате излучательного перехода электрона с уровня, соответствующего оборванной связи индия, на основной уровень на спектре люминесценции наблюдается пик (Для КТ, размером менее 57 Å), сдвинутый в более красную область по сравнению с экситонным пиком (рисунок 10) [44]. Величина сдвига зависит от размера КТ [45]. Авторы [45] также рассчитали величину сдвига при наличии двух соседних оборванных связей и показали, что взаимодействие оборванных связей не оказывает существенного влияние на сдвиг (рисунок 13).

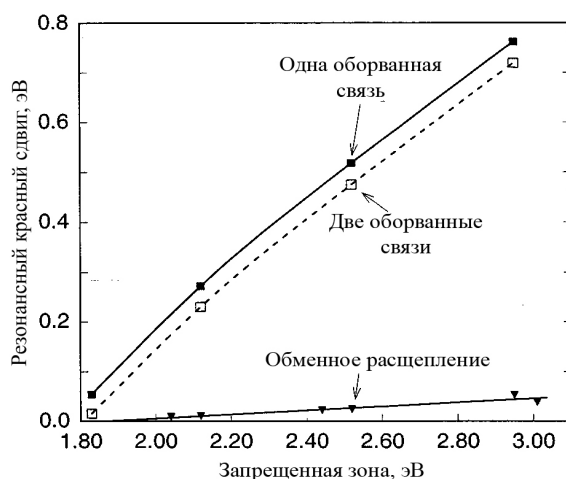


Рисунок 13 – Рассчитанная зависимость резонансного Стоксового сдвига от ширины запрещенной зоны при наличии одной (сплошная линия) или двух (пунктирная линия) связей индия

Разная локализация уровней оборванных связей и основных энергетических уровней приводит к тому, что время релаксации люминесценции с участием дефектов выше, чем экситонной. Относительная интенсивность «дефектной» люминесценции по отношению к экситонной увеличивается с уменьшением размера КТ.

Изменение соотношения In:P в синтезе в сторону увеличения количества фосфора приводит к тому, что на поверхности исчезают оборванные связи индия. В результате, «дефектный» пик исчезает, однако интенсивность люминесценции остается крайне низкой из-за оборванных связей фосфора на поверхности КТ [44]. Электронный переход между уровнем оборванной связи фосфора и дном зоны проводимости является очень слабым переходом с большим временем излучательной релаксации. Уровень оборванной связи фосфора находится рядом с потолком валентной зоны и может служить ловушкой для фотосгенерированных дырок из валентной зоны, что приводит к увеличению времени жизни дырок и является причиной низкой интенсивности экситонной люминесценции [44, 45].

3) В случае возбуждения нескольких экситонов в одной КТ, что реализуется при достаточно мощном возбуждении, возможен «внешний» оже-процесс. Рекомбинация электрон-дырочной пары сопровождается передачей энергии свободному электрону от первого возбуждения и его выбросом в ловушку в матрице (происходит фотоионизация), при этом внутри КТ остается делокализованная дырка. Заряженная КТ становится «выключенной», поскольку рекомбинация следующей фотосгенерированной электрон-дырочной пары протекает безызлучательно с передачей энергией делокализованному внутри КТ носителю заряда. Через какое-то время в результате возвращения выброшенного электрона (или захвата оставшейся дырки какой-либо ловушкой) КТ снова может стать нейтральной и переходит во «включенное»

состояние. Явление перехода КТ из неизлучающего off-состояния в излучающее on-состояние называется “мерцание” люминесценции КТ [49]. С помощью конфокальной микроскопии единичных КТ показано [50], что «мерцающее» поведение также присуще коллоидным КТ InP (рисунок 14 (а)). Вероятностное распределение off-интервалов для единичной КТ InP при комнатной температуре показано на рисунке 14 (б). Данное распределение с хорошей точностью описывается степенным законом с $m=1.5$:

$$P(t) = At^{-m}$$

Для многих других индивидуальных КТ, например CdSe [50], также характерно степенное распределение вероятности с показателем $m \sim 1.5 \pm 0.1$. Универсальность этой статистики говорит о том, что статистика для off-интервалов не чувствительна к различным характеристикам каждого нанокристалла (размер, форма, дефекты, окружение). Стоит отметить, что «мерцание» отдельных КТ приводит к уменьшению интенсивности экситонной люминесценции ансамбля КТ, поскольку в каждый момент времени в ансамбле КТ присутствует некоторое количество КТ в «выключенном» состоянии.

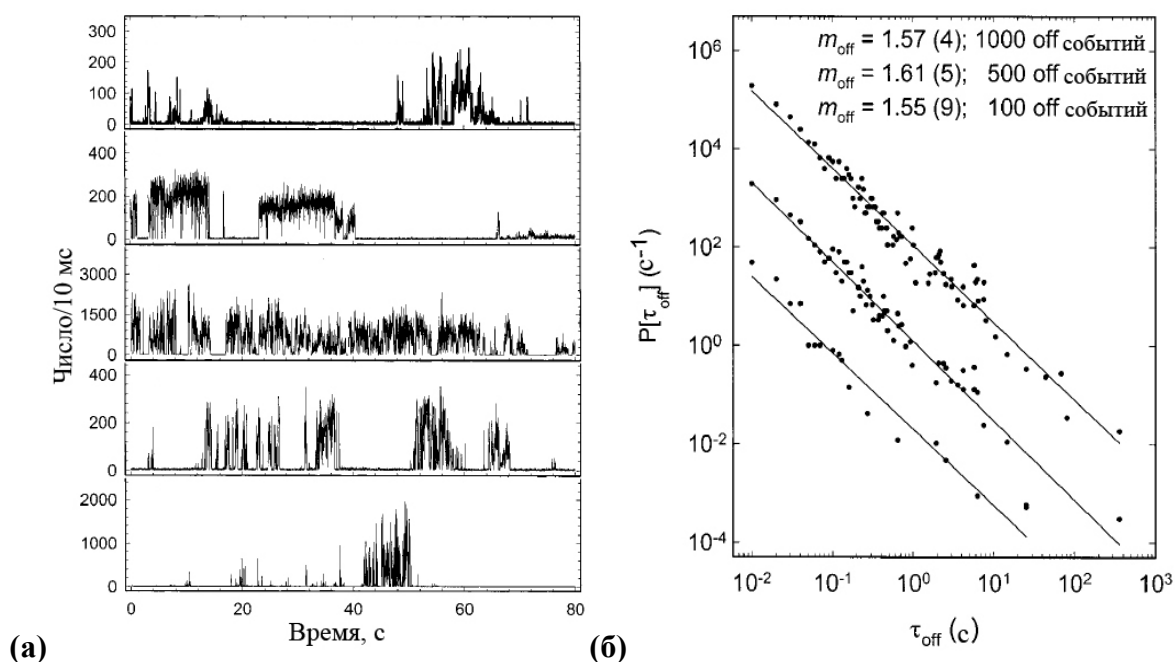


Рисунок 14 – (а) Временная зависимость интенсивности люминесценции пяти случайных КТ InP, взятых из одного ансамбля частиц, (б) вероятностное распределение off-интервалов для единичной КТ InP при комнатной температуре

2.3. Синтез нанокристаллов

2.3.1. Зародышеобразование и рост

Как известно, полидисперсные микро- и наночастицы металлов и полупроводников умели синтезировать с древних времен. Исследование на тему синтеза монодисперсных частиц ведется с 1940х годов. Тогда работы были сфокусированы на частицах микрометрового размера и их свойствах, зависящих от размера – рассеяние света, гидродинамика и каталитическая активность. Практически до конца 20-го века были распространены методы синтеза в воде и в стеклянной матрице. Начиная с 1980х годов, появляются первые результаты в синтезе монодисперсных наночастиц, в том числе и коллоидных. И с тех пор достигнут большой прогресс в этой области.

Неуменьшающийся интерес к наночастицам связан с тем, что их свойства чрезвычайно чувствительны к размеру наночастиц. Другими словами, с переходом на нано-уровень контроль размера частиц становится новым способом управления свойствами материалов. В таком случае синтез частиц с узким распределением по размерам становится важной задачей, поскольку высокая однородность частиц по размерам обуславливает единообразие их свойств. Понимание механизмов формирования наночастиц – первый шаг по направлению к созданию КТ с заданными свойствами [1, 2, 51].

Как известно, для роста кристалла в растворе необходимо присутствие зародыша, на котором будет происходить кристаллизация. Зародыш может быть внедрен в систему извне (гетерогенная нуклеация) или самопроизвольно возникать в растворе (гомогенная нуклеация). Процесс нуклеации сильно влияет на распределение кристаллов по размерам. Если при гомогенной нуклеации зародыши образуются случайным образом на протяжении всего времени кристаллизации, то у каждой частицы будет своя «история роста». Средний размер частиц в таких условиях невозможно эффективно контролировать, в результате чего получаются частицы с широким распределением по размерам (рисунок 15 (а)). Для того чтобы получить частицы с узким размерным распределением, необходимо создать такие условия, при которых зародыши будут образовываться в один момент времени, тогда последующий их рост будет происходить в одинаковых условиях и кристаллы получатся одного размера (рисунок 15 (б)). Единовременное появление большого количества зародышей в растворе можно обеспечить с помощью гетерогенной нуклеации. Рост заранее приготовленных и введенных в синтез зародышей при хорошем перемешивании приведет к кристаллам с таким же размерным распределением, что у первоначальных зародышей. Однако проблема получения большого количества зародышей с узким распределением по размерам в этом случае все еще остается нерешенной [51].

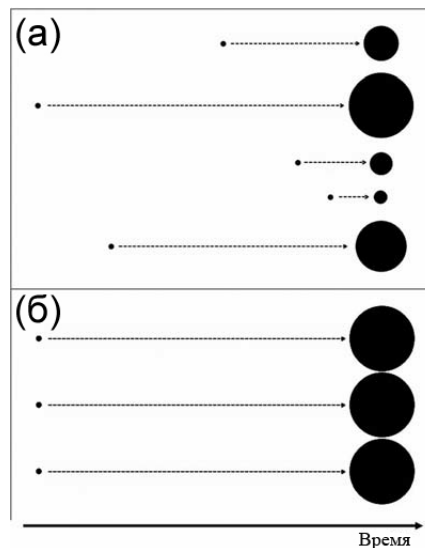


Рисунок 15 - Схема процесса кристаллизации, в котором зародышеобразование происходит (а) в течение всего процесса роста кристаллов, (б) в один момент времени

Для решения этой проблемы, рассмотрим процесс гомогенной нуклеации более подробно. Реакция зародышеобразования может быть представлена как фазовый переход мономера из раствора в кристаллическую фазу. Согласно термодинамической теории зарождения новой фазы, развитой Дж. Гиббсом (1876-78) и М. Фольмером (1939), изменение свободной энергии описывается следующим выражением:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta \mu}{V_m} = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{RT \ln S}{V_m}$$

где γ -удельная свободная поверхностная энергия, а V_m -молярный объем мономера в кристалле, $\Delta\mu$ - разность химических потенциалов между метастабильной исходной фазой и стабильной новой фазой $\Delta\mu=\mu-\mu_0$, которая характеризует степень отклонения системы от равновесного состояния, или глубину ее внедрения в метастабильную область. Величина $\Delta\mu$ может быть выражена через непосредственно измеримые величины с использованием обычных термодинамических соотношений, например $\Delta\mu = RT\ln S$, где S – степень пересыщения, которая представляет собой отношение C/C_0 , где C – концентрация мономера в растворе, а C_0 – концентрация насыщенного раствора мономера. При образовании зародышей появляется новая поверхность раздела фаз, что приводит к увеличению свободной энергии (первое слагаемое). В то же время, если пересыщение раствора $S>1$, происходит снижение энергии системы за счет химического превращения (второе слагаемое), поскольку свободная энергия мономера в кристалле меньше, чем в растворе.

На рисунке 16 (а) изображено как изменяется свободная энергия в зависимости от радиуса зародыша. Поскольку первое слагаемое пропорционально квадрату радиуса частиц, а

второе радиусу в третьей степени, то этот график будет иметь максимум при некотором значении $r=r_c$. Физический смысл этого графика заключается в следующем: в области, где $r < r_c$, единственное направление, при котором свободная энергия уменьшается, соответствует уменьшению r , то есть происходит самопроизвольное растворение зародышей с радиусом $r < r_c$. Если размер зародыша $r > r_c$, то термодинамически более предпочтителен его рост. Выражение для r_c может быть получено, исходя из условия, что $d\Delta G/dr=0$ при $r=r_c$:

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{\Delta\mu} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S}$$

Для возникновения критического зародыша необходимо затратить работу W_k , равную (по Гиббсу) одной трети его поверхностной энергии. Величину W_k можно рассматривать как высоту энергетического барьера при зарождении новой фазы; его преодоление осуществляется флуктуационным путем. Чем больше глубина внедрения в метастабильную область ($\Delta\mu$), тем ниже высота энергетического барьера W_k (рисунок 16 (б)).

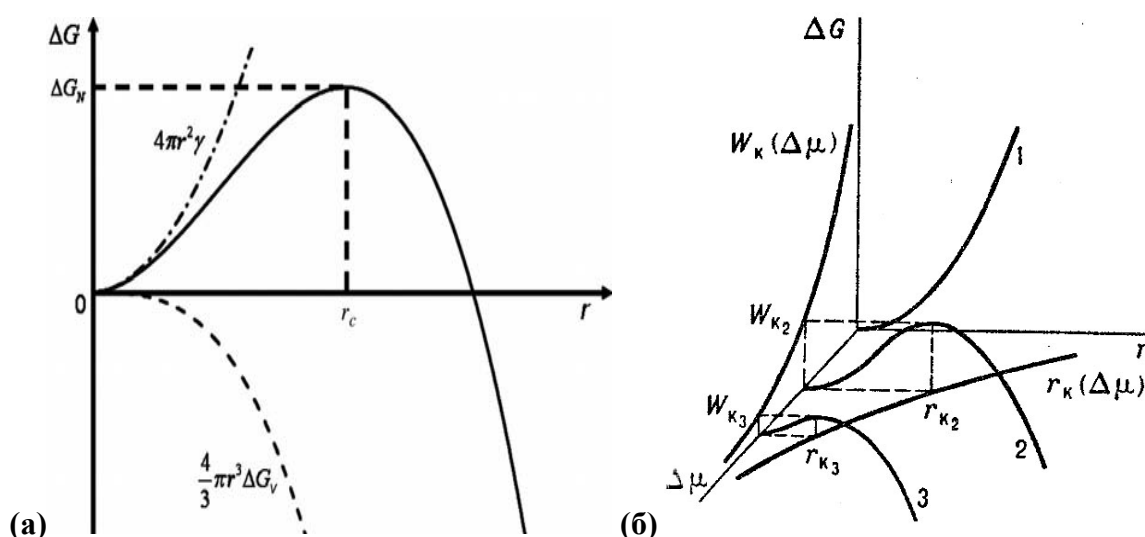


Рисунок 16 - Изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от (а) радиуса зародыша и (б) от глубины внедрения системы в метастабильную область

Таким образом, чтобы инициировать процесс гомогенной нуклеации, необходим высокий уровень пересыщения в растворе $S \gg 1$. Образование зародышей будет происходить до тех пор, пока в растворе будет сохраняться высокий уровень пересыщения, после чего гомогенная нуклеация прекратится. Диаграмма ЛаМера хорошо описывает этот процесс (рисунок 17). Именно ЛаМер впервые предложил выделить в качестве отдельных стадий нуклеацию и последующий рост кристаллов [52]. Согласно его теории, процесс формирования частиц состоит из трех стадий: (I) быстрое возрастание концентрации мономера в растворе, (II)

«взрывная нуклеация», которая значительно понижает количество мономера в растворе, (III) стадия роста, которая должна протекать в диффузионно-контролируемом режиме.



Рисунок 17 - Диаграмма ЛаМера: зависимость уровня пересыщения от времени

Взрывная нуклеация очень близка к идеальному случаю, изображенному на рисунке 15 (б). Однако в реальной системе, каким бы коротким ни было время нуклеации, в конце процесса зародышеобразования частицы будут обладать некоторым распределением по размерам (рисунок 18), поскольку высокое пересыщение в растворе способствует не только зародышеобразованию, но и росту образовавшихся зародышей, а это, как было показано ранее (рисунок 15 (а)), приводит к увеличению полидисперсности кристаллов [51].

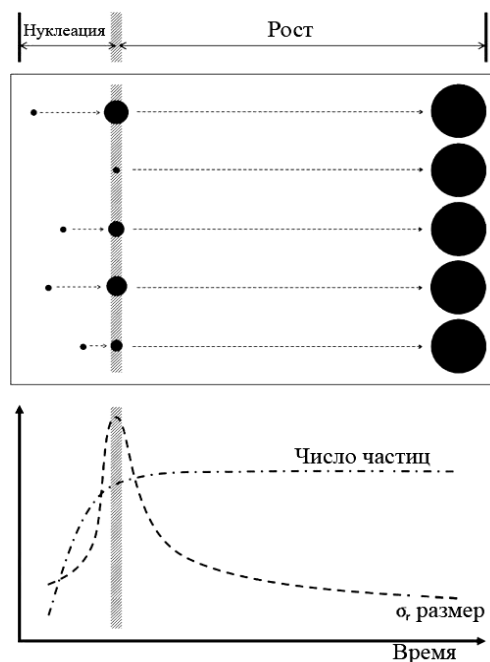


Рисунок 18 - Схема процесса с взрывной нуклеацией

Уменьшение полидисперсности может происходить в третью стадию, стадию роста частиц, которая при взрывной нуклеации по продолжительности гораздо больше, чем продолжительность периода зародышеобразования. Скорость роста кристаллов определяют два процесса – диффузия мономера к поверхности и его осаждение на поверхности. В случае, когда осаждение на поверхности происходит гораздо быстрее, чем диффузия, рост кристалла идет в диффузионно контролируемом режиме, а когда скорость диффузии больше, чем осаждения мономера, то рост кристалла идет в кинетическом режиме.

В диффузионно контролируемом режиме скорость роста кристалла определяется выражением

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_m D}{r} (C_b - C_s)$$

где D – константа диффузии, C_s – концентрация мономера у поверхности кристалла, а C_b – концентрация мономера в объеме раствора. Как видно из уравнения, скорость роста кристаллов в диффузионно контролируемом режиме обратнопропорциональна радиусу кристалла. Во время периода нуклеации число частиц очень быстро увеличивается, этот период сопровождается небольшим уширением распределения частиц по размерам из-за параллельно протекающего роста уже образовавшихся частиц (рисунок 18). Кривая σ_r достигает своего максимума в конце периода нуклеации. Потом начинается период роста частиц, во время которого число частиц остается постоянным. В диффузионно контролируемом режиме маленькие частицы растут быстрее, чем большие, в результате чего в конце все частицы становятся одинаковыми по размеру и распределение по размерам сужается. Такое сужение распределения частиц по размерам называется «фокусировкой».

Фокусировка возможна только в диффузионно-контролируемых реакциях. В реальности же во время кристаллизации происходит несколько конкурирующих процессов: осаждение растворенного вещества на поверхности частиц и растворение частиц. Скорость роста частиц с учетом процессов растворения и оседания мономера описывается следующим уравнением [51]:

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp(1/r^*)}{r^* + K \exp(\alpha/r^*)}$$

где α – некоторый коэффициент, а нормированные безразмерные величины определены следующим образом:

$$r^* = \frac{RT}{2\gamma V_m} r$$

$$\tau = \frac{R^2 T^2 D k_d^\circ}{4 \gamma^2 V_m k_p^\circ} t$$

$$K = \frac{RT}{2 \gamma V_m k_p^\circ} \frac{D}{k_d^\circ}$$

где k_d° и k_p° - константы скорости растворения и оседания мономера (объемного кристалла).

На рисунке 19 представлена зависимость скорости роста от радиуса кристаллов. Общим для всех графиков является наличие одного максимума, а также то, что при $r^* \rightarrow \infty$ скорость роста dr^*/dt стремится к нулю, а при $r^* \rightarrow 0$ dr^*/dt имеет отрицательное значение, то есть происходит растворение кристаллов. В процессе роста кристаллов наблюдаются две тенденции: рост более маленьких частиц, обусловленный массопереносом мономера, происходит быстрее, чем рост крупных частиц. При этом, в результате эффекта Гиббса-Томсона, маленькие частицы растворяются быстрее, чем крупные, поскольку маленькие частицы являются термодинамически менее стабильными. Пусть $r^* = r^*_{\max}$ соответствует максимальной скорости роста. Тогда для кристаллов с радиусом $r^* < r^*_{\max}$ влияние эффекта Гиббса-Томсона преобладает и частицы слишком нестабильны для роста. В области, где $r^* > r^*_{\max}$, эти две тенденции конкурируют между собой, и баланс между ними зависит от двух параметров: K и S .

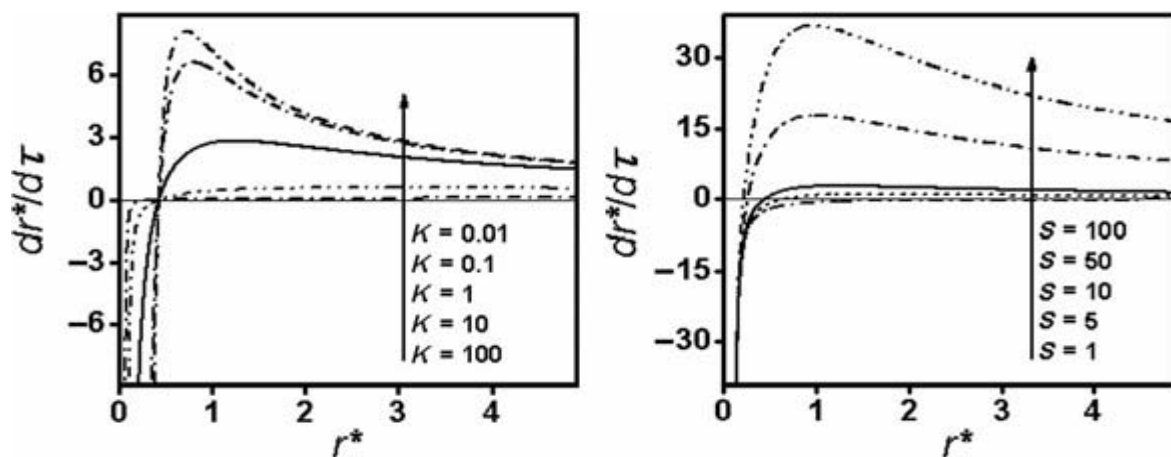


Рисунок 19 - Графики зависимости скорости роста от радиуса кристаллов при различных значениях K и S . На левом графике $S = 10$, а на правом графике $K = 1$

K – соотношение скоростей диффузии и осаждения. Когда $K \ll 1$, скорость диффузии гораздо меньше скорости осаждения, и общая кинетика роста обусловлена диффузией. Когда $K \gg 1$, процесс идет в кинетическом режиме, и скорость процесса определяется скоростью реакции. Увеличение S (пересыщения) усиливает движущую силу реакции осаждения, делая общую кинетику роста более зависимой от скорости диффузии. Обобщив вышесказанное,

оптимальные условия для фокусировки создаются, когда скорость реакции осаждения гораздо выше скорости диффузии и/или при очень высоком уровне пересыщения $S \gg 1$.

Вначале процесса роста, концентрация реагентов достаточно высокая, уровень пересыщения $S \gg 1$, зависимость dr/dt будет иметь форму как на рисунке 20 (а), в этот момент происходит фокусировка по размерам. Стадия фокусировки для некоторых систем может длиться всего несколько минут. По мере роста кристаллов реагенты исчерпываются, уровень пересыщения уменьшается, зависимость dr/dt будет иметь форму уже как на рисунке 20 (б), в этой области начинается процесс созревания (Оствальдовское созревание), при котором большие частицы продолжают расти за счёт растворения более мелких, уменьшая поверхностную энергию системы. При этом происходит дефокусировка. Если реакцию остановить на этой стадии частицы будут иметь широкое распределение по размерам [51].

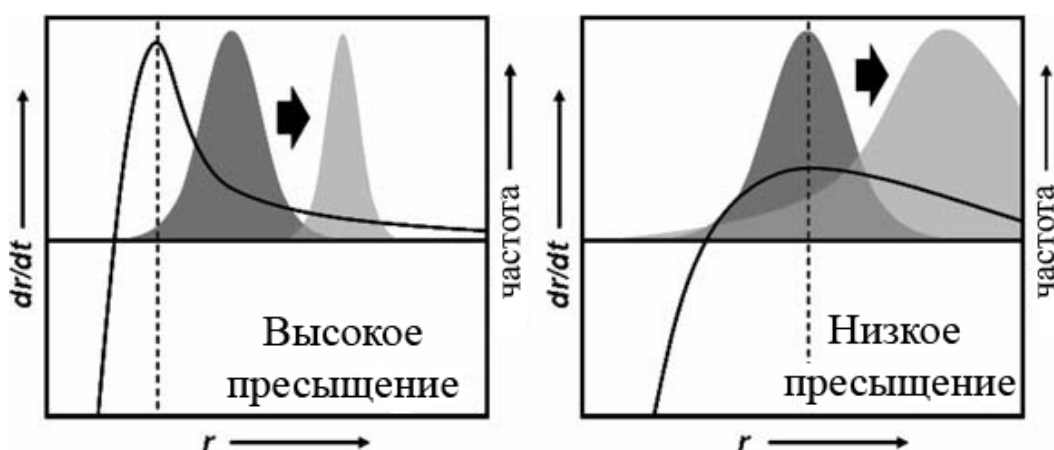


Рисунок 20 - Влияние пересыщения на скорость роста и на распределение кристаллов по размерам

2.3.2. Влияние температуры на кинетику образования и роста частиц

Одним из наиболее важных параметров реакции, который оказывает влияние на кинетику образования и роста наночастиц, является температура. Суммарная энергия активации процесса зародышеобразования учитывает вклад свободной энергии, которую необходимо превысить для образования устойчивых зародышей ΔG^* , и энергии активации перескока отдельных атомов, участвующих в зародышеобразовании ΔG_m (рисунок 21).

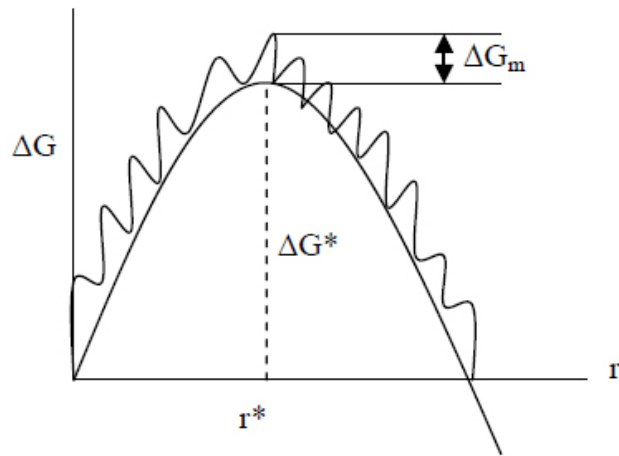


Рисунок 21 - Изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от (а) радиуса зародыша с учетом вклада энергии активации перескока отдельных атомов

Уравнение Аррениуса применительно к кинетике зародышеобразования имеет вид:

$$I = K \exp \left[-\frac{(\Delta G^* + \Delta G_m)}{K_B T} \right] = K \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{K_B T} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G_m}{K_B T} \right)$$

где K_B – константа Больцмана, а K – предэкспоненциальный множитель, который, в общем, тоже зависит от температуры. Активационный барьер ΔG^* зависит от температуры:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta S_V)^2 (\Delta T)^2}$$

где γ - удельная свободная поверхностная энергия, ΔG_V - свободная энергия на единицу объема кристалла, $\Delta T = T_c - T$, (T_c - температура фазового перехода), ΔS_V – энтропия системы, которая, можно считать, не зависит от температуры. Таким образом, скорость зародышеобразования проходит через максимум (рисунок 22) при некоторой температуре T_m (ниже температуры плавления T_c) и стремится к нулю как при $T \rightarrow 0$, так и при $T \rightarrow T_c$ [53].

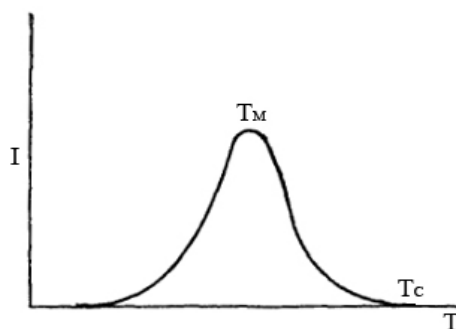


Рисунок 22 – Зависимость скорости зародышеобразования от температуры

Скорость роста кристалла, как было показано выше, в диффузионно контролируемом режиме определяется в основном диффузией, причем коэффициент диффузии растет с увеличением температуры:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

здесь E_a – энергия активации диффузии, предэкспоненциальный множитель D_0 (постоянная диффузии) - коэффициент диффузии при бесконечно большой температуре ($\text{см}^2/\text{с}$).

2.3.3. Кластеры «магического» размера

Классическая теория зародышеобразования и роста кристаллов нуждается в небольшом уточнении, связанным с существованием особо устойчивых кластеров с «магическим» размером (~1-2 нм) [49]. Дело в том, что некоторые отдельные конфигурации кластеров отличаются особенно высокой стабильностью по сравнению с другими конфигурациями. Высокая стабильность этих конфигураций связана с их структурной завершенностью. В качестве примера может служить структурный ряд усеченного октаэдра (рисунок 23). Первый магический кластер этого ряда – атом, окруженный 12 соседними атомами в гцк структуре. Последующие кластеры в этом ряду можно получить, добавляя монослой атомов на каждую грань. Таким образом, самый маленький «магический» кластер в этом ряду состоит из 13 атомов, второй из 55, третий из 147 атомов и т.д. Поверхность таких кластеров имеет четкую огранку с двумя типами граней: (111) треугольной формы и (100) квадратной формы. Формирование кластеров с другой геометрией можно описать аналогичным образом.

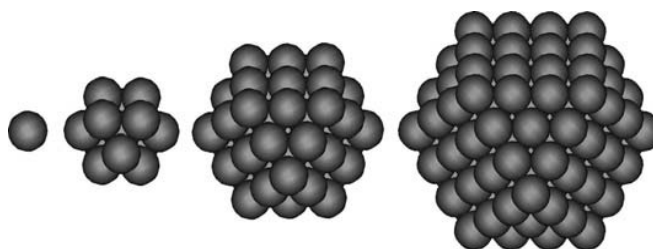


Рисунок 23 - Серия кластеров различного размера, каждый последующий кластер получен добавлением монослоя атомов на каждую грань в гцк структуре

Особая стабильность кластеров с «магическим» размером по отношению к кристаллам с другими размерами, как немного большими, так и немного меньшими, предполагает наличие минимумов в зависимости свободной энергии от радиуса частиц (рисунок 24). Процесс роста может быть представлен как серия «прыжков» через потенциальный барьер. Причем кластер

одного «магического» размера может превратиться только в кластер с большим «магическим» размером.

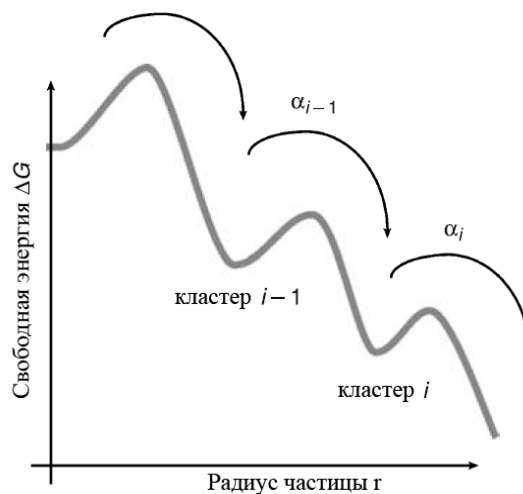


Рисунок 24 - Схема формирования кластеров с «магическим» размером

В литературе [54-57] подробно описаны «магические» кластеры различных металлов: Au, Rh, Pd, Pt и т.д. Авторы [58, 59] подтвердили спектроскопическими методами и масс-спектрометрией существование кластеров «магического» размера для системы A_2B_6 . Не так давно появились публикации о существовании кластеров «магического» размера для систем A_3B_5 [60, 61], в том числе для фосфида индия [16].

2.3.4. Стабилизация нанокристаллов

Дисперсные системы термодинамически неустойчивы из-за избытка свободной поверхностной энергии, который приводит к агрегации наноразмерных кристаллов [62]. Необходимым условием агрегации двух частиц является их сближение на расстояние, достаточное для проявления сил притяжения. Предотвращение агрегации наночастиц возможно в результате трёх факторов, влияющих на устойчивость дисперсных систем:

Кинетический фактор: если частота столкновения коллоидных частиц мала, то дисперсная система может быть кинетически устойчивой. Это может иметь место при очень малой концентрации дисперсных частиц или при очень большой вязкости дисперсионной среды, например в системах, где и дисперсная фаза, и дисперсионная среда – твёрдые вещества. *Электростатический и структурно-механический факторы* обуславливают присутствие в системе еще одного компонента – стабилизатора.

Электростатическая стабилизация дисперсных систем возникает при адсорбции ионов на поверхности КТ (или электролитической диссоциации поверхностных групп) и связана с

возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз (рисунок 25). Такая стабилизация имеет место в полярных средах, например, в воде. Поскольку частицы в целом электронейтральны, электростатическое отталкивание между ними возникает только при достаточном их сближении, когда происходит перекрытие их ионных атмосфер. Электростатическое отталкивание очень чувствительно к составу электролита среды.

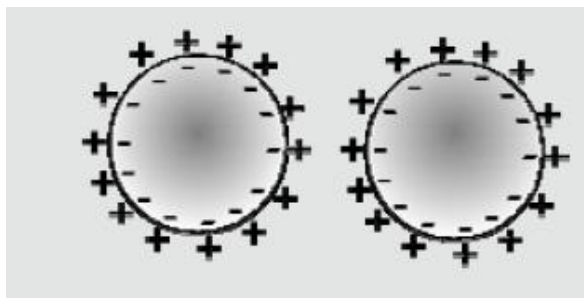


Рисунок 25 – Схематичное изображение двойного электрического слоя

Структурно-механическая стабилизация возникает при адсорбции молекул на поверхности КТ и возможна как в полярных, так и неполярных средах. Молекулы стабилизатора должны быть крепко связаны с поверхностью наночастиц, в то же время свободный конец молекулы должен иметь сильное сродство к растворителю, то есть к дисперсионной среде, обеспечивая тем самым достаточно высокую ”растворимость” КТ. Одна из причин отталкивания частиц друг от друга – осмотический эффект (рисунок 26 (а)). При достаточном сближении коллоидных частиц, происходит перекрытие окружающих их стабилизирующих слоев, которое можно рассматривать как локальное увеличение концентрации стабилизатора, а это, в случае высокого сродства стабилизатора к молекулам дисперсионной среды, ведет к увеличению свободной энергии системы. Кроме этого, сближение частиц затруднено в результате стерического фактора: при сближении частиц некоторые конформации достаточно длинных свободных концов молекул стабилизатора становятся невозможными, что приводит к уменьшению энтропии системы (рисунок 26 (б)).

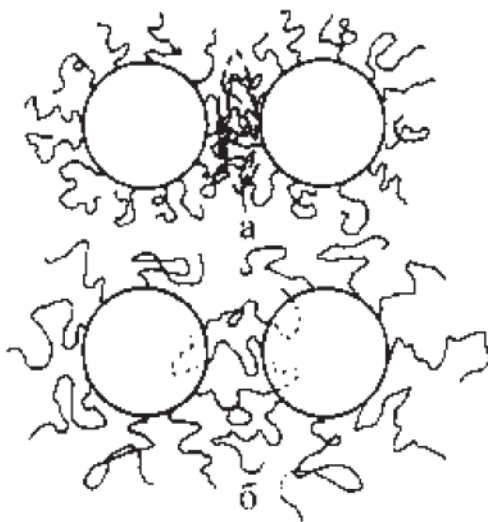


Рисунок 26 - Структурно-механический механизм стабилизации частиц

Энергия связывания молекул стабилизатора с поверхностью кристалла – один из наиболее важных параметров, влияющих на рост кристалла [63]. Энергия связывания должна обеспечивать «динамическую сольватацию» при температуре роста. Динамическая сольватация означает периодическую адсорбцию-десорбцию молекул стабилизатора на поверхности кристалла, необходимую для того, чтобы поверхность растущего кристалла была постоянно доступна молекулам мономера. К динамически сольватирующим стабилизаторам относятся алкилфосфины, алкилфосфиноксиды, алкилфосфоновые кислоты, жирные кислоты, амины и некоторые азотсодержащие ароматические соединения. Как правило, динамическая сольватация возможна при высоких температурах, понижение температуры приводит к тому, что стабилизатор перестает десорбироваться и прочно держится на поверхности кристалла. Однако динамическая сольватация возможна также и при комнатной температуре. Например, помещение при комнатной температуре в вакуум КТ, стабилизированных пиридином, который слабо адсорбирован на поверхности КТ, приводит к полному удалению стабилизатора.

Явление динамической сольватации подробно описано в работе [64] на примере КТ CdSe, стабилизированных различными первичными аминами, в ODE. Амины являются достаточно слабым лигандами, в связи с этим динамическая сольватация аминов и, как следствие, рост кристаллов возможны при относительно низких температурах синтеза, что позволяет подробно изучить этот процесс. Авторы доказали протекание динамической сольватации при повышении температуры с помощью быстрого закаливания предварительно синтезированных и нагретых образцов. Интенсивность люминесценции, которая напрямую зависит от степени пассивации поверхности стабилизатором [65], после закаливания существенно уменьшается, поскольку десорбированный при нагревании стабилизатор при резком охлаждении не успевает адсорбироваться обратно. Чем сильнее был нагрет образец, тем

сильнее был десорбирован лиганд и тем сильнее уменьшалась интенсивность люминесценции при закаливании (рисунок 27 (а)). Авторы изучали влияние длины лигандов на энергию связывания лиганда с поверхностью КТ. Амины с длинной органической цепочкой и высокой температурой кипения сильнее связаны с поверхностью КТ и хуже десорбируются при нагревании, чем амины с короткой органической цепочкой и низкой температурой кипения (рисунок 27 (б)). Поверхность кристалла, стабилизированного коротким амином, при нагревании большую часть времени будет доступна для мономера, это обеспечивает большую скорость роста частиц, стабилизированных коротким амином. Таким образом, авторы [64] установили, что чем длиннее цепочка амина (выше температура кипения), стабилизирующего КТ, тем ниже их скорость роста.

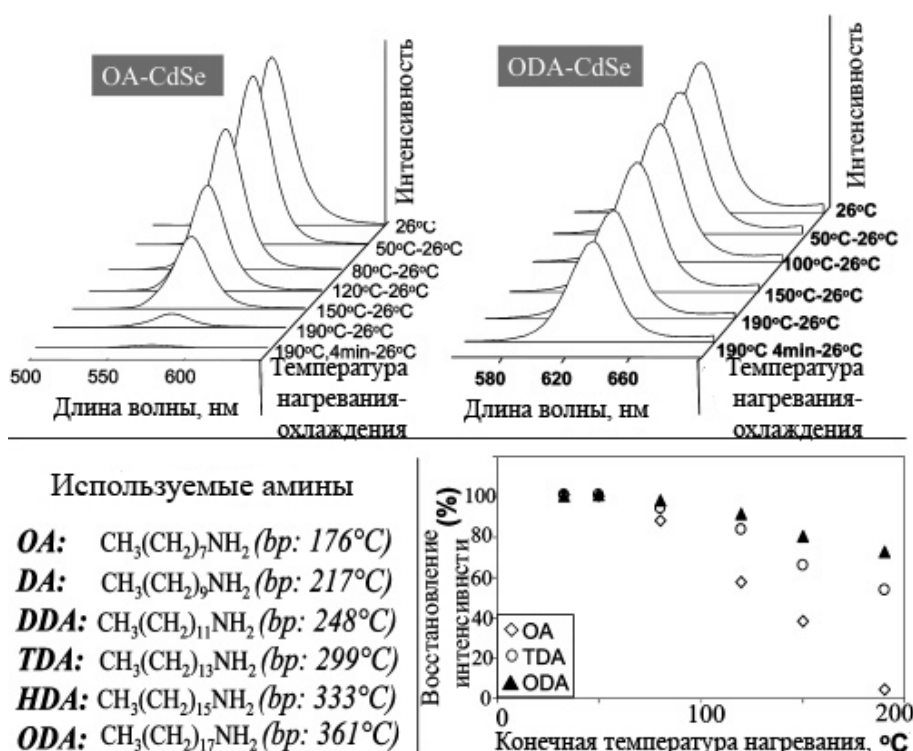


Рисунок 27 – (а) Спектры люминесценции КТ CdSe, покрытых OA (левый рисунок) и ODA (правый рисунок) после того, как горячую аликвоту охладили до комнатной температуры, (б) молекулярные формулы и температуры кипения (*bp*) используемых в синтезе в качестве стабилизаторов аминов (левый рисунок) и зависимость интенсивности люминесценции от температуры нагревания аликвот, интенсивность измерялась при комнатной температуре (правый рисунок)

В работе [64] также получены температурные зависимости скорости роста нанокристаллов для различных аминов. Увеличение температуры приводит к увеличению скорости роста кристаллов. Интересной особенностью является наличие на температурной

зависимости двух линейных областей: с малым наклоном в области низких температур и с большим наклоном в области повышенных температур. Точка перехода из одной области в другую находится в районе температуры кипения амина - на 10-20 °С ниже (рисунок 28). Когда температура синтеза меньше температуры кипения (но больше температуры плавления) амина, лиганд на поверхности КТ достаточно подвижен (находится в квази-жидком состоянии) и периодически адсорбируется и десорбируется с поверхности. Когда температура синтеза выше температуры кипения амина, или близка к ней, лиганд становится гораздо более подвижным (находится в квази-газообразном состоянии) и большую часть времени существует в десорбированном состоянии. Это существенно увеличивает скорость роста частиц.

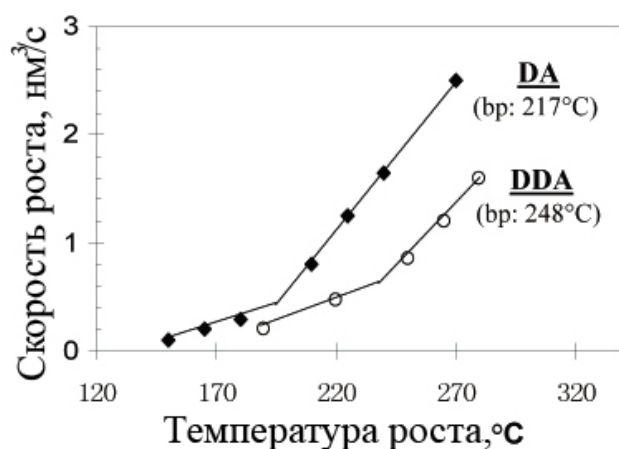


Рисунок 28 - Влияние температуры на скорость роста КТ

Используя ряд приближений, авторы [64] получили, что скорость роста КТ линейно пропорциональна температуре: $dr/dT = \alpha T$, где α – некоторая константа, которая зависит от вязкости внутри диффузионной сферы частицы. Вязкость в диффузионной сфере сильно изменяется при переходе стабилизатора от квази-жидкого в квази-газообразное состояние, этим объясняется излом на температурной зависимости скорости роста частиц (рисунок 28) в области температуры кипения амина.

Концентрация амина в синтезе также должна влиять на скорость роста КТ. Увеличение общей концентрации лиганда в растворе должно увеличивать количество лиганда, адсорбированного на поверхности КТ, а это должно привести к уменьшению скорости роста нанокристаллов. На рисунке 29 (а) показано, что добавление избытка амина при температуре гораздо ниже температуры кипения стабилизатора действительно приводит к уменьшению скорости роста частиц. Однако если избыток амина вводить в синтез при температуре в области температуры кипения стабилизатора, наблюдается увеличение скорости роста (рисунок 29 (б)). Авторы [64] объясняют такое увеличение скорости роста частиц тем, что амин является

активирующим реагентом [14]. Добавление избытка амина инициирует два противоположных процесса – уменьшение скорости роста за счет лучшей пассивации поверхности и увеличение скорости роста за счет активации прекурсоров. В случае, когда температура синтеза ниже температуры кипения и лиганд находится в квази-жидком состоянии, основной вклад в изменение скорости роста вносит пассивация поверхности. Когда температура синтеза близка к температуре кипения, стабилизатор очень подвижен и активирующее влияние амина преобладает.

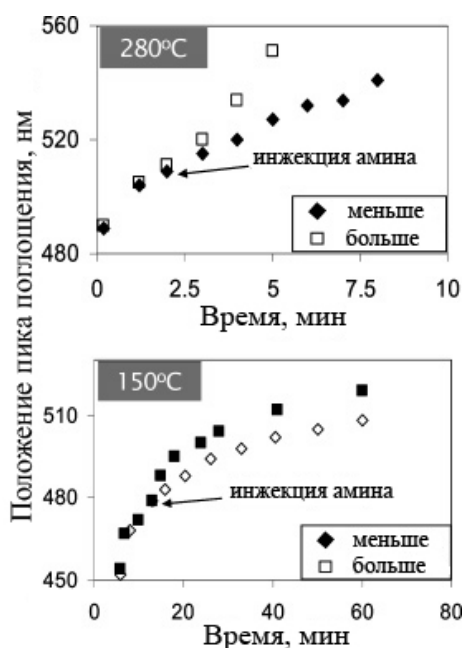


Рисунок 29 - Влияние избытка амина на скорость роста КТ при температуре (а) выше температуры кипения амина и (б) ниже температуры кипения амина

Описанные авторами зависимости чрезвычайно важны и схожи в других системах – в том числе и для КТ АЗВ5 или для других стабилизаторов [13, 14].

2.4. Методы синтеза квантовых точек

Множество различных методов синтеза КТ можно условно разделить на «физические», включающие молекулярно-лучевую эпитаксию (МВЕ), литографию, а также метод пар-жидкость-кристалл (ПЖК, VLS) [1], и «химические», или растворные, методы, которые включают в себя рост КТ в матрице, осаждение из водных растворов, а также термолиз органометаллических прекурсоров [9]. При всех своих достоинствах указанные классические физические методы синтеза дороги, неудобны, количество получающихся КТ мало, а сами КТ отличаются большой дисперсией среднего размера и привязаны к поверхности подложки. Сложность получения КТ в виде изолированных кристаллов также является недостатком метода синтеза в матрице. Метод коллоидного синтеза обладает рядом несомненных преимуществ:

- 1) Можно получить КТ с дисперсией среднего размера около 5% для А2В6 и около 10% для А3В5 материалов;
- 2) КТ, синтезированные этим методом, можно получить в виде "порошка" и диспергировать в различных средах после самого синтеза;
- 3) Метод дает возможность контролировать процесс роста КТ;
- 4) Не требуются высокие температуры, хотя высокие температуры благоприятно влияют на качество кристаллической структуры синтезируемого вещества [66].

Первые исследования в области коллоидного синтеза полупроводниковых нанокристаллов относятся к началу 1980х годов. Ранние эксперименты по созданию полупроводниковых КТ были в основном сфокусированы на А2В6 материалах. КТ на основе халькогенидов металлов достаточно легко синтезировать и для их создания доступно большое количество разных прекурсоров. Brus и коллеги в 1982 году [8] с помощью контролируемого осаждения вырастили наночастицы CdS в водных растворах. Приблизительно в это же время Brus, Efros и Ekimov описали трехмерные квантовые размерные эффекты в приближении эффективной массы [1, 7, 35, 67, 68]. Дальнейшие успехи в области создания полупроводниковых квантовых точек были достигнуты Fendler [69], который проводил синтез в обратных мицеллах, и Henglein [70], который использовал полифосфаты в качестве стабилизирующих агентов. Использование в синтезе пассивирующей поверхности реагентов привело к возможности создания повторно диспергируемых наночастиц, а также улучшить их дисперсию по размерам и уменьшить количество загрязняющих примесей. В 1988 году Steigerwald модифицировал поверхность наночастиц А2В6, синтезированных в обратных мицеллах, с помощью ковалентно связанных фенильных групп [71]. Эта работа оказалась чрезвычайно важной, поскольку в ней впервые был осуществлен переход от неорганических прекурсоров к органометаллическим. Для улучшения свойств КТ, прежде всего, в сторону

монодисперсности, а также лучшей стабилизации и кристалличности, Bawendi и коллеги проводили синтез в обратных мицеллах с последующим отжигом и растворении в растворителях-льюисовских основаниях, таких как триалкилфосфины/фосфиноксиды [72]. Позднее Murray [73] с коллегами использовал алкилфосфины в качестве координирующих растворителей для синтеза монодисперсных (с дисперсией по размерам ~5%) КТ CdE (E=S, Se, Te) методом пиролиза органометаллических прекурсоров (Me_2Cd , $(\text{TMS})_2\text{Se}$, $(\text{TMS})_2\text{S}$, $(\text{BDMS})_2\text{Te}$ или TOPSe, TOPTe). Предложенный Murray синтез был первым полностью органометаллическим растворным методом создания КТ высокого качества, он положил начало бурному росту интереса к коллоидным квантовым точкам.

Разработаны и другие методы, с другими источниками халькогена (H_2E , элементные сера, селен, алкилсилил-халькогены, производные мочевины) и металла (различные алкилметаллы, карбонилы, хлориды, карбонаты, оксиды), с другими стабилизаторами (примеры даны в [74, 75]). К другим методам можно отнести однопрекурсорные, т.е. методы пиролиза соединений, содержащих как металл, так и халькоген, например, дитиокарбаматов металлов [76], а также методы синтеза в водных растворах [77]. В последних температура синтеза достаточно низка, следовательно, кристалличность получаемых частиц невелика, а распределение по размерам широкое, что ограничивает применение названных методов.

2.4.1. Методы синтеза квантовых точек АЗВ5

Методы создания КТ А2В6, в общем, подходят для создания КТ АЗВ5. Однако синтезируемые КТ АЗВ5 гораздо хуже по своим свойствам по сравнению с КТ А2В6. Из-за большой ковалентности связи КТ АЗВ5 отличаются гораздо меньшей кристалличностью, по сравнению с КТ А2В6, синтезированных в аналогичных условиях (при той же температуре и продолжительности синтеза). Из-за большей ковалентности прекурсоров процесс зародышеобразования, также как и роста кристаллов, требует большей энергии активации, в результате чего синтез приходится вести при более высокой температуре и более продолжительное время по сравнению с синтезом А2В6. В таких условиях разделения фаз нуклеации и дальнейшего роста кристалла во времени не происходит, из-за чего полученные нанокристаллы отличаются широким размерным распределением, а пики на спектрах поглощения и люминесценции АЗВ5 соединений сильно уширены [3, 9]. Высокий интерес к КТ АЗВ5 вследствие их меньшей токсичности, а также больших Боровских радиусов экситона, способствовал поиску и разработке методов синтеза КТ АЗВ5.

Также как в случае с КТ А2В6, КТ АЗВ5 возможно синтезировать в водном растворе [78-80] или в матрице [81]. Однако, частицы, синтезированные в водном растворе, отличаются достаточно высокой полидисперсностью, а КТ, синтезированные в матрице, невозможно

выделить в виде порошка или золя. Большинство методов получения АЗВ5 соединений относятся к органометаллическим методам, которые по типу механизма можно условно разделить на четыре группы [3, 9].

1) Реакции метатезиса (обменные реакции) – реакции, в которых происходит обмен группами между двумя реагентами с образованием новых соединений. В этих реакциях часто используют галогениды индия и галлия, а также нитриды, арсениды или фосфиды щелочных металлов.

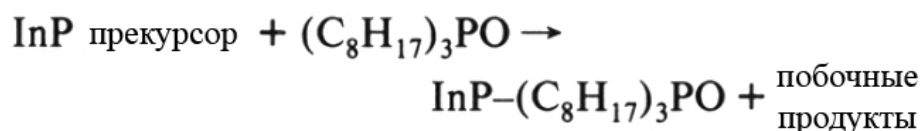
2) Термолиз - класс эндотермических реакций, в которых происходит разложение заранее синтезированного прекурсора, содержащего оба элемента 3 и 5 группы. Изначально эта реакция проводилась с разложением твердого прекурсора. Позже, для увеличения монодисперсности, реакцию стали проводить в высококипящих растворителях.

3) Дегалосилилирование – наиболее распространенный на данный момент способ синтезировать КТ АЗВ5. Для реакции используют галогениды индия и галлия, а так же такие соединения как трис(триметилсилил)фосфин (P(TMS)₃) или трис(триметилсилил)арсин (As(TMS)₃) в координирующем растворителе.

4) Трансметаллирование – относительно новый тип реакций, в которых участвуют галогениды индия или галлия (или другая соль), различные источники пниктогена (ТОРО, Mg₃As₂ и т.д.), а также восстанавливающий агент, например н-бутиллитий.

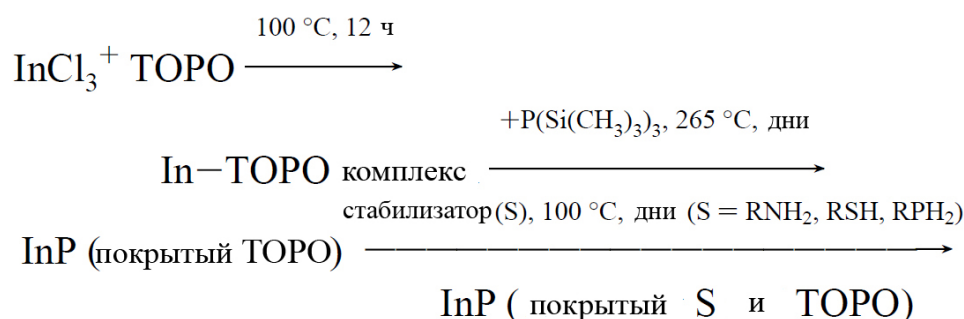
2.4.2. Органометаллические методы синтеза квантовых точек InP

К настоящему моменту КТ фосфида индия являются наиболее изученными среди других КТ АЗВ5. Первый удачный синтез КТ InP проведен группой исследователей во главе с А. J. Nozik и О. I. Micic в 1994 году [10, 11]. Для синтеза InP в коллоидном растворе авторы проводили разложение заранее синтезированного прекурсора при нагревании в ТОРО [10] или смеси ТОРО/ТОРО [11]. Прекурсор готовили при комнатной температуре из InCl₂O₄ в ацетонитриле с P(TMS)₃. Синтез проводили в течение нескольких дней при температуре 270°C.



Позднее А. Р. Alivisatos [12] и его группа разработали и дополнили этот метод. В работе [12] хлорид индия растворяли в ТОРО и выдерживали в течение 12 часов при 100°C, в результате чего образовывался In-ТОРО комплекс, который реагировал с P(TMS)₃ при температуре 265°C, реакционную массу выдерживали при температуре 265°C в течение 6 дней с целью отжига для получения хорошо закристаллизованных образцов. Для того, чтобы улучшить пассивацию поверхности, в синтез после завершения отжига добавляли

дополнительные сурфактанты, например додециламин, и выдерживали еще в течение нескольких дней при 100°C. Синтезированные образцы отличались высокой степенью кристалличности, хорошей пассивированной поверхностью и дисперсией среднего размера ~20%. Авторами предложен метод размерно-селективного разделения нанокристаллов, после которого дисперсия по размерам сужалась до ~10%.



Позже Battaglia и Peng [13] модифицировали этот синтез, используя октадецен в качестве некоординирующего растворителя и насыщенные жирные кислоты в качестве стабилизатора. Это комплексное изменение не только существенно сократило время реакции до нескольких часов, но и позволило получать КТ с узким распределением по размерам, которое сопоставимо с распределением по размерам только после размерно-селективного осаждения в предыдущих вариантах синтеза с координирующими растворителями. Авторы [13] определяли влияние длины цепочки жирных кислот и мольного соотношения In/кислота на распределение по размерам (рисунок 30, рисунок 31). Увеличение длины цепочки органической кислоты приводит к увеличению скорости процессов нуклеации и роста. Оптимальное соотношение скоростей этих процессов достигается в случае кислот со средней длиной цепочки: миристиновой и пальмитиновой кислот. Количество органической кислоты в синтезе также влияет на скорости нуклеации и роста. Авторы [13] установили, что при отклонении мольного соотношения In/кислота от 1:3 в небольших пределах наблюдается существенное увеличение дисперсии по размерам.

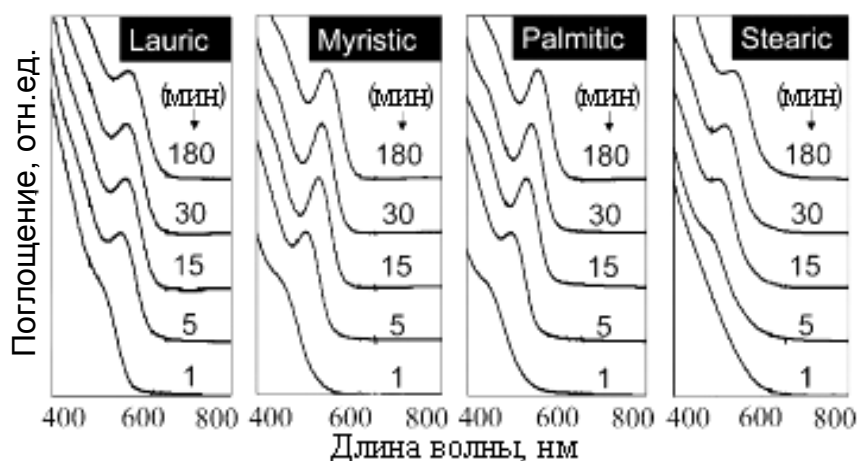


Рисунок 30 - Изменение спектров поглощения КТ InР во времени с использованием различных жирных кислот в качестве стабилизатора, мольное соотношение In/кислота=1:3 для всех образцов

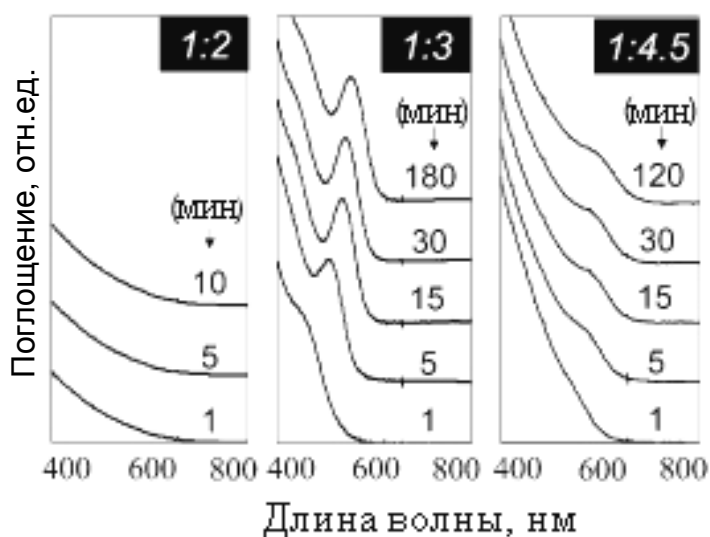
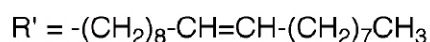
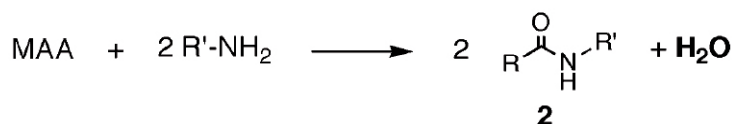
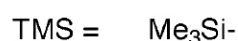
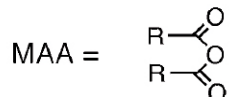


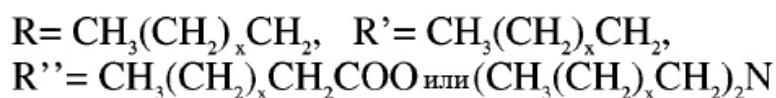
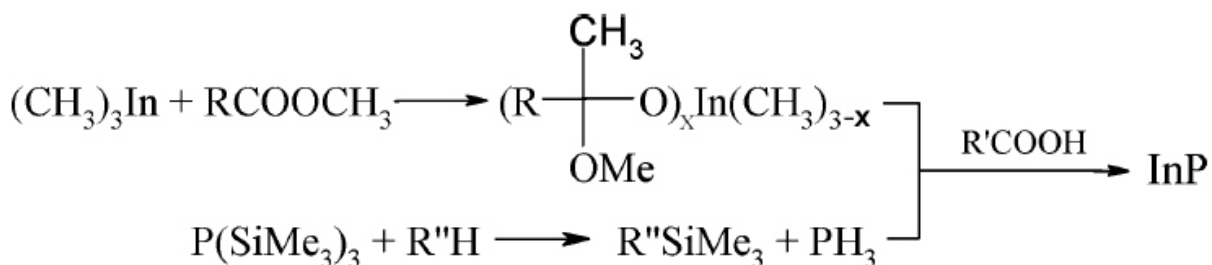
Рисунок 31 - Изменение во времени спектров поглощения КТ InР, синтезированных при 270° С с различным мольным соотношением In/кислота

Синтез КТ InР с использованием карбоновых кислот в качестве лигандов требует высоких температур (выше 250°С) для получения КТ с высокой степенью кристалличности. При высоких температурах синтеза необходима полная дегазация, чтобы предотвратить гидролиз карбоксилатов индия с образованием In₂O₃ [82]. При этом, изменяя концентрацию и длину цепочки органической кислоты, можно изменять размер КТ в достаточно узком диапазоне (положение пика поглощения в работе [13] изменялось в диапазоне 520-590 нм). Battaglia и Peng [14] обнаружили, что введение в синтез первичных аминов в качестве активирующих агентов позволяет снизить температуру синтеза ниже 190°С. При таких низких

температурах нет необходимости в полной дегазации (синтез идет в атмосфере аргона). Изменяя концентрацию амина в синтезе, можно управлять размером КТ в широком диапазоне (положение пика поглощения при добавлении амина изменялось в диапазоне 390-720 нм). С другой стороны, добавление амина в синтез при высоких температурах приводит к формированию оболочки In_2O_3 , поскольку при высоких температурах в реакционной массе происходит образование побочного продукта - ангидрида карбоновой кислоты, - который взаимодействует с амином с образованием воды, что приводит к гидролизу карбоксилатов индия [83].



КТ InP высокого качества могут быть получены также с использованием $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ в качестве активного источника индия, образующего комплекс со слабо-координирующими растворителями, такие как высококипящие эфиры жирных кислот [15]. Этот комплекс гораздо более активный по сравнению с карбоксилатами индия, что существенно увеличивает скорость нуклеации при повышении температуры, а это в свою очередь приводит к более узкому распределению по размерам синтезируемых КТ. Синтез проводили в присутствии сильных лигандов (насыщенных жирных кислот) и протонных реагентов.



Протонные реагенты (MeOH, RNH₂, RCOOH) служат активирующими агентами в синтезе КТ InP за счет взаимодействия с P(TMS)₃. Образование H_{3-n}P(TMS)_n или PH₃ ускоряет реакцию с соединениями индия [84, 85]. Авторы [85] показали, что в результате протекания побочных кислотно-катализируемых реакций, конкурирующих с основным путем образования КТ InP, происходит увеличение полидисперсности КТ (рисунок 32).

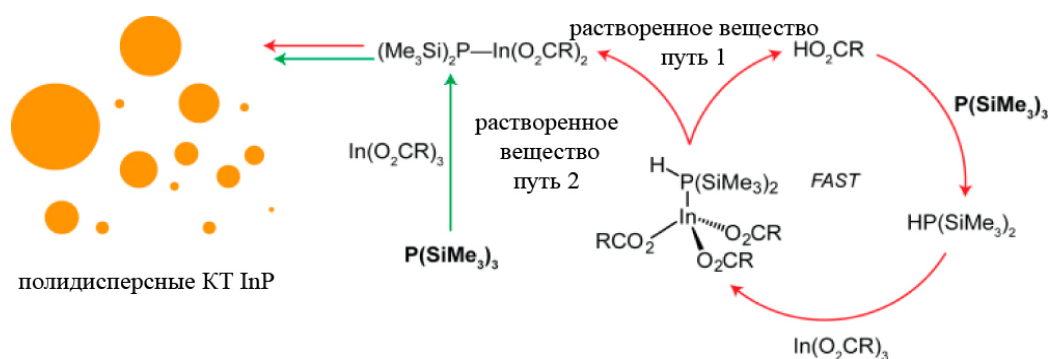


Рисунок 32 – Схема образования КТ InP, иллюстрирующая увеличение полидисперсности КТ в результате синтеза [85]

В 2010 году группа Wawendi [86] описала механизм формирования КТ InP, согласно которому амины, вопреки предыдущим публикациям, ингибируют разложение прекурсоров. Согласно этому механизму, ингибирование амином происходит в результате эффектов сольватации, которые приводят к формированию двух комплексов - 1 и 2 (рисунок 33). Как амин, так и P(TMS)₃ координируют один и тот же атом индия, следовательно, увеличение количества амина препятствует формированию комплекса 1, поскольку доступ к центральному атому стерически затруднен для фосфинового прекурсора. В результате стадии зародышеобразования молекулярный фосфор-содержащий прекурсор практически полностью израсходован. Поэтому последующий рост частиц только за счет созревания приводит к широкому распределению по размерам.



Рисунок 33 - Схема образования КТ InP, иллюстрирующая ингибирующее влияние амина [86]

Используемый во всех описанных выше реакциях дегалосилилирования источник фосфора $P(TMS)_3$ чрезвычайно активен, из-за чего практически полностью расходуется в первые секунды синтеза. В результате этого размерно-селективный рост кристаллов, для которого необходима достаточно высокая концентрация мономера в растворе, становится невозможным. Повторные инъекции $P(TMS)_3$ приводят к уширению распределения частиц по размерам, из-за нуклеации, которая происходит каждый раз при введении дополнительного количества $P(TMS)_3$ [13]. Кроме того, трудности возникают из-за побочных реакций $P(TMS)_3$ с карбоновыми кислотами, которые используют в качестве стабилизаторов [85, 87]. Для того, чтобы уменьшить реакционную способность фосфор-содержащего прекурсора, были предложены варианты замены $P(TMS)_3$ на менее активный прекурсор: с более стабильной P-Si связью за счет увеличения длины углеводородной цепочки [88] или с менее активным фосфором за счет замены Si на Ge [89]. И хотя за счет снижения активности источника фосфора удастся разделить во времени стадии зародышеобразования и роста частиц, распределение частиц по размерам остается достаточно широким. Авторы [16] объясняют такое противоречие классической теории зародышеобразования тем, что рост нанокристаллов идет через стадию формирования кластеров с «магическим» размером (рисунок 34). В таком случае рост КТ InP может происходить либо за счет растворения некоторых кластеров, либо за счет агрегации кластеров в КТ большего размера. И в том и в другом варианте снижение реактивности прекурсора не приведет к сужению распределения частиц по размерам: в первом варианте отсутствует возможность контроля концентрации мономера, поскольку мономер поступает в реакцию двумя разными путями (разложение фосфор-содержащего прекурсора и растворение кластеров), во втором варианте не удастся разделить стадии зародышеобразования и роста, поскольку разложение прекурсора приводит как к росту уже существующих в растворе КТ, так и формированию новых «магических» кластеров.

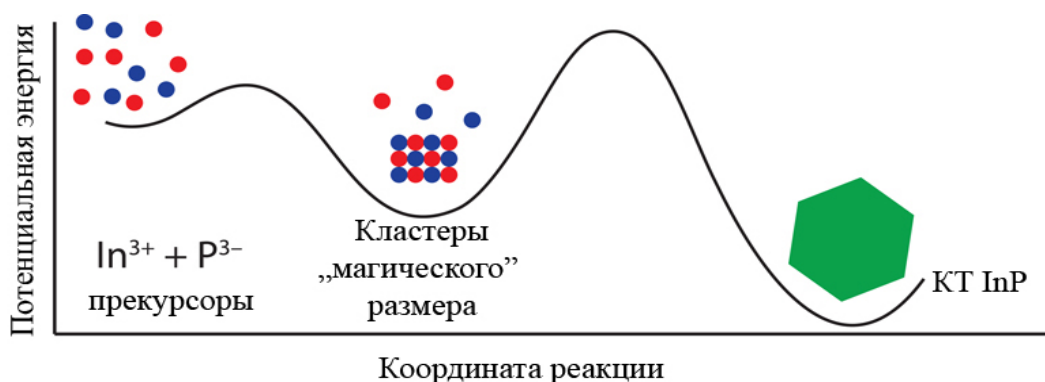


Рисунок 34 - Схема образования КТ InP, происходящее через стадию формирования кластеров с «магическим» размером [16]

Кластеры «магического» размера получены авторами [16] и выделены из реакционной массы при температуре синтеза 120 °С с использованием мирилата индия и различных источников фосфора: $P(TMS)_3$, $HP(TMS)_2$, $H_2P(TMS)$, $P(TPhS)_3$. Спектры поглощения таких кластеров отличаются наличием четкого пика при 386 нм. Авторы [16] не смогли определить точный размер таких кластеров с помощью ПЭМ, однако, ссылаясь на теоретические вычисления, предполагают, что полученные кластеры - $[InP]_{65}$ с диаметром 1.86 нм. При температурах синтеза 150 °С и выше наблюдается превращение кластеров в КТ размером ~3 нм, при этом появления КТ с промежуточными размерами не наблюдается. Авторы [16] считают, что из двух возможных механизмов превращения (за счет растворения либо за счет агрегации кластеров) механизм роста КТ за счет растворения кластеров более вероятен. Кроме того, авторы [16] исследовали влияние стабилизаторов на устойчивость кластеров «магического» размера. Было показано, что добавление в синтез октиламина приводит к дестабилизации кластеров и, как следствие, к переходу от гетерогенного механизма роста к гомогенному с монотонным изменением размеров КТ. Добавление в синтез более сильного лиганда, такого как октадецилфосфоната, приводило к увеличению стабильности кластеров «магического» размера; превращения кластеров в КТ не происходило даже при температуре 370 °С.

Реакции дегалосилилирования являются на данный момент самыми распространенными для получения КТ InP в связи с тем, что в результате синтеза получают квантовые точки достаточно высокого качества – высокой кристалличности и узким распределением по размерам. Еще одной особенностью данного метода синтеза является то, что выбор растворителя и прекурсоров очень сильно сказывается на морфологии, дисперсии по размерам и чистоте КТ, таким образом, подбирая состав реагентов можно направленно изменять свойства образцов. Несмотря на это, реакции дегалосилилирования имеют ряд существенных недостатков: $P(TMS)_3$ является чрезвычайно горючим, взрывоопасным и токсичным фосфор-содержащим прекурсором, кроме того, существенным недостатком является его высокая стоимость.

Таким образом, активно ведется поиск альтернативных источников фосфора. В отдельную группу можно выделить синтезы с использованием TOP в качестве растворителя, стабилизатора и источника фосфора [90-92]. В качестве источника индия могут выступать галогениды индия или металлический индий [92]. Расщепление C-P связи может происходить под воздействием высоких температур (180-360 °С [92], 350-500 °С [91]) или в присутствии Na [91] или n-бутиллития [90]. В результате синтеза авторы [91, 92] получили нанокристаллы размером 40-50 нм. Авторы [90] исследовали зависимость распределения КТ по размерам от активности индий-содержащего прекурсора. InF_3 отличается наименьшей реакционной способностью, благодаря чему получают КТ с наименьшим распределением по размерам и со

средним диаметром $\sim 8,2$ нм, использование InCl_3 приводит к получению КТ со средним диаметром $\sim 9,2$ нм, а InBr_3 и InI_3 – к получению нано-игл и продолговатых структур. Для улучшения оптических свойств синтезированных КТ необходимо постсинтетическое разделение частиц по размерам.

Кроме упомянутых выше реакций дегалосилилирования и трансметаллирования для получения КТ InP используют реакции метатезиса ($\text{Na}_3\text{P} + \text{InCl}_3 \rightarrow \text{InP} + \text{NaCl}$ [93, 94]), термолиза заранее синтезированного прекурсора ($\text{In}(\text{P}^t\text{Bu}_2)_3$) [95] или реакции трансметаллирования с использованием белого фосфора в качестве источника фосфора и NaBH_4 в качестве восстанавливающего агента [96, 97, 79]. В ходе этих реакций достаточно трудно контролировать размер частиц. Кроме того, синтез органометаллического прекурсора $\text{In}(\text{P}^t\text{Bu}_2)_3$ достаточно сложный и дорогостоящий, а реакции метатезиса требуют высоких температур и использования натрия для получения Na_3P . Применение белого фосфора P_4 существенно упрощает синтез КТ InP . Такой синтез возможен даже в гидротермальных условиях [79]. Однако синтезированные таким методом КТ отличаются высокой полидисперсностью и сильной агрегацией, что существенно снижает их качество. Авторы [94] предложили использовать PCl_3 , который в процессе реакции может быть восстановлен до чрезвычайно активного элементарного фосфора. В результате взаимодействия ацетата индия, PCl_3 и супергидрида ($\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) получают КТ с высокой кристалличностью и узким распределением по размерам со средним диаметром $\sim 3,5$ нм.

Авторы [98] предложили в качестве безопасного и легкодоступного альтернативного источника фосфора $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, который разлагается при повышенной температуре с выделением фосфора. Синтез проводили в автоклаве при 180°C в течение 24 часов. Поскольку во время синтеза зародышеобразование и рост КТ происходит спонтанно, и разделить две эти фазы во времени не удастся, синтезированные КТ отличаются очень широким распределением по размерам, которое удастся улучшить после размерно-селективного осаждения.

КТ с узким распределением по размерам можно получить с помощью реакции катионного обмена [99]. В этом методе синтеза заранее синтезированные монодисперсные КТ Cd_3P_2 , растворенные в TOP, вводили при 300°C в раствор хлорида индия в TOP (молярное соотношение $\text{Cd}:\text{In}=1:100$), смесь выдерживали при температуре 300°C 15 минут. Синтезированные КТ сохраняли форму и распределение по размерам исходных КТ. Успешное замещение подтверждали с помощью рентгеновской дифракции. Существенный недостаток этого метода – загрязнение синтезированных КТ InP примесью кадмия.

P.Reiss [100] использовал в своем методе синтеза Ca_3P_2 для получения PH_3 , который взаимодействовал с миристалом индия. Авторы [100] исследовали зависимость оптических свойств от различных параметров: температуры синтеза, концентрации прекурсоров,

соотношения In:MA, а также In:P. В результате синтеза получаются частицы с узким распределением по размерам, сопоставимые по качеству с КТ, синтезированными методом дегалосилилирования. Недостатком метода является использование Ca_3P_2 , который не позволяет точно контролировать количество фосфина в синтезе. Кроме того, авторы [100] не исследовали влияния типа стабилизатора, низких температур синтеза, постсинтетических модификаций на свойства КТ InP. Данный метод синтеза не применяли для легирования КТ. Исследования в этих областях представляют большой интерес.

2.4.3. Постсинтетическая обработка

В большинстве случаев, в результате синтеза получаются КТ InP неудовлетворительного качества – с широким распределением по размерам, а также низкой интенсивностью люминесценции. Эти недостатки можно исправить с помощью постсинтетических манипуляций.

2.4.3.1. Размерно-селективное осаждение

Получить монодисперсные образцы можно, разделяя исходный полидисперсный образец на фракции с более узким распределением по размерам, используя различные разделительные техники [101]. Широко распространенный способ размерно-селективного разделения частиц – осаждение из органических растворителей так называемыми осадителями - растворителями, в которых наночастицы растворяются хуже, чем в исходном растворителе [73]. Размерно-селективное осаждение применяют для разделения КТ InP: образец КТ растворяют в бутаноле, затем по каплям добавляют метанол до появления устойчивой опалесценции. Осадок центрифугируют и снова растворяют в гексане или другом неполярном растворителе. Осаждение проводят до тех пор, пока пик поглощения не перестанет сужаться [73]. Центрифугирование – необходимое условие для разделения частиц [101]. Процесс оседания под действием силы тяжести объектов с большей плотностью, чем плотность жидкости, может происходить в течение достаточно длительного времени. А для очень маленьких объектов, таких как квантовые точки, где энергия теплового движения частиц соизмерима с энергией гравитационных взаимодействий, оседания вовсе не наблюдается. Использование центробежной силы при центрифугировании позволяет разделить по размерам или форме достаточно маленькие частицы. На частицу, находящуюся в центробежном поле, действуют три основные силы: центробежная сила ($F_c = \rho_p V \omega^2 r$), выталкивающая сила ($F_b = -\rho_f V \omega^2 r$) и сила трения ($F_f = f v$), где ρ_p и ρ_f – плотности частицы и жидкости соответственно, V – объем частицы, ω – угловая скорость, r – расстояние до оси вращения, f – коэффициент трения (в общем, зависящий от размера и формы частиц), а v – скорость движения частицы. Под действием

центробежного поля частицы будут разгоняться до установления равновесия, $F_c + F_b = F_f$, а после этого будут оседать с постоянной скоростью $v = V(\rho_p - \rho_f)\omega^2 r / f$, которая, как видно из уравнения, зависит от объема (размера) частицы.

2.4.3.2. Фотохимическое травление

КТ InP сразу после синтеза отличаются низкой интенсивностью. Авторы [44] добились существенного увеличения интенсивности люминесценции с помощью травления с использованием плавиковой кислоты или NH_4F . Для проведения травления к раствору КТ (в бутаноле, гексане или толуоле) добавляли разбавленный раствор (в метаноле, бутаноле или ацетонитриле), содержащий 5% HF или NH_4F и 10 % воды. Через некоторое время травление останавливали путем добавления избытка метанола, в результате чего КТ выпадали в осадок. Квантовые выходы люминесценции травленных КТ достигали 30% при комнатной температуре [44, 102]. Позднее, авторы [103] показали, что увеличение интенсивности люминесценции в процессе травления плавиковой кислотой имеет фотохимическую природу, то есть протекает только при облучении раствора. При фотохимическом травлении раствор, содержащий КТ (в смеси гексана и бутанола), избыток TiO_2 и HF (в бутаноле) облучали в прозрачных полиперфторэтиленовых кюветах ксеноновой лампой в течение 15 часов. В качестве травителей авторы [103] также исследовали NH_4F , $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PPHF (pyridine poly(hydrogen fluoride)), HF-меламиновые комплексы. Люминесценция КТ, травленных этими реагентами, сравнима с люминесценцией образцов, травленных HF (20-40%).

На рисунке 35 представлены спектры люминесценции КТ после травления различным количеством HF. При травлении образцов в темноте (рисунок 35 (а)) люминесценция возрастает в десятки раз, однако максимальный квантовый выход не превышает 0,1-0,3%. Добавление избыточного количества травителя приводит к снижению люминесценции. Травление образцов при облучении проводили с помощью 450 Вт ксеноновой лампы с использованием различных фильтров, в зависимости от размера облучаемых частиц. При травлении с облучением фотонами с энергией больше энергии запрещенной зоны, образцы имеют квантовый выход порядка 20-40% (рисунок 35 (б)). Авторы установили оптимальное мольное соотношение HF и КТ – порядка 10^4 . Также было установлено, что пошаговое добавление HF приводит к более высоким квантовым выходам люминесценции по сравнению с одностадийным.

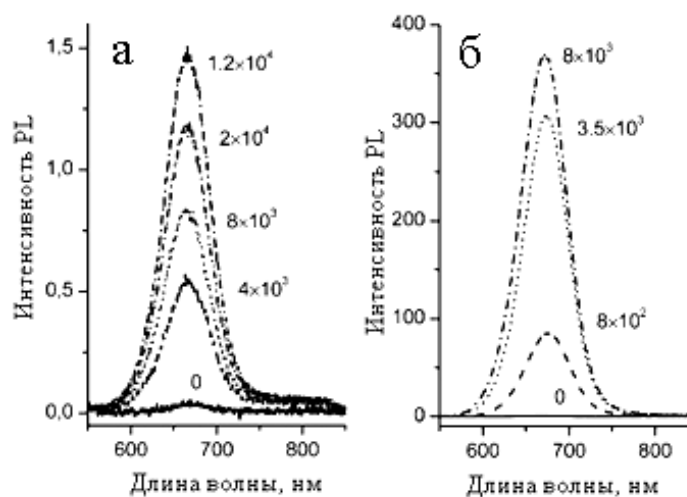


Рисунок 35 - Изменение спектров люминесценции КТ InP (а) после обработки различным количеством HF, (б) после облучения раствора КТ с травителем 450-ваттной ксеноновой лампой с фильтром, отсекающим длины волн короче 610 нм. Возле максимумов указаны молярные отношения количества HF к КТ

На рисунке 36 представлена временная зависимость квантового выхода наночастиц после обработки HF под облучением ксеноновой лампы. Как правило, наивысший квантовый выход достигался после 10 часов фототравления (не зависимо от интенсивности облучения). Люминесценция достигает определенного уровня, затем медленно угасает.

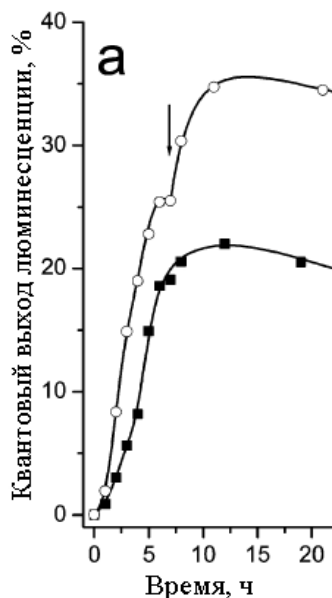


Рисунок 36 - Временная зависимость квантового выхода люминесценции для КТ с диаметром 4.5 нм (черные точки) и с диаметром 3 нм (белые точки). Стрелочкой показан момент добавления второй порции HF

После травления наблюдается небольшой синий сдвиг пиков люминесценции (рисунок 35 (б)) и поглощения, что говорит об уменьшении размера частиц. Сдвиг тем сильнее, чем меньше частицы, то есть скорость травления больше для маленьких частиц. В результате различной скорости травления больших и маленьких частиц наблюдается увеличение дисперсии по размерам в процессе травления. Для получения монодисперсных образцов авторы [103] предложили методику размерно-селективного фототравления. Метод основан на зависимости положения края поглощения КТ от размера частиц. Настраивая с помощью фильтра длину волны облучающего излучения, можно добиться, чтобы травились только самые крупные частицы (энергия фотонов больше ширины запрещенной зоны крупных частиц, но меньше ширины запрещенной зоны мелких частиц). В процессе травления крупные частицы постепенно уменьшаются в размерах, вместе с этим смещается их спектр поглощения в более высокоэнергетическую область, где образец перестает поглощать падающее излучение. В результате, процесс фототравления для этих частиц останавливается. После травления, когда размеры частиц сравниваются, фильтр убирают, добавляют некоторое количество HF и продолжают фототравление без фильтра (или с другим фильтром). В результате получают монодисперсные образцы с высокими квантовыми выходами люминесценции.

Эти же авторы в 2005 году предложили возможный механизм травления [39]. Низкие квантовые выходы люминесценции обычно обусловлены наличием на поверхности атомов, оборванные связи которых дают промежуточные уровни («ловушки») для электронов или дырок. Молекулы TOP/ТОРО хорошо стабилизируют поверхностные атомы индия, в результате чего оборванные связи индия на поверхности КТ практически отсутствуют. В то же время, пассивация атомов фосфора молекулами TOP/ТОРО маловероятна. Наличие в КТ InP «ловушек» для дырок, которыми являются оборванные связи фосфора на поверхности нанокристаллов, не так давно установили с помощью метода ЭПР [104]. Анализ фотоэлектронных спектров 2-р уровней атомов фосфора показывает, что количество поверхностных атомов фосфора с оборванными связями в процессе фототравления заметно уменьшается. При этом наблюдается заметное увеличение квантового выхода люминесценции. На рисунке 37 представлен возможный механизм фототравления [39].

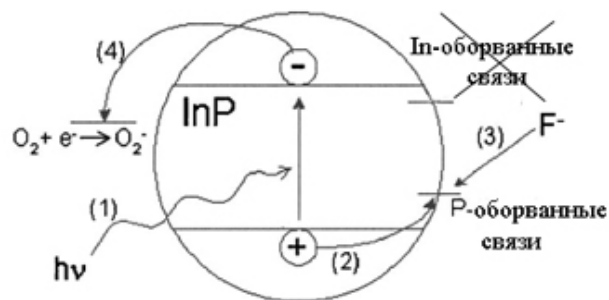


Рисунок 37 - Модель фототравления КТ InP

Первый шаг процесса фототравления – захват фотосгенерированной дырки уровнем, соответствующим оборванным связям фосфора. Этот шаг объясняет роль облучения в процессе травления. После захвата дырки оборванная связь фосфора активируется для атаки фторид-иона из ближайшего окружения. Переходное состояние нестабильно и реакция завершается сразу после превращения фосфора в PF_3 , который удаляется с поверхности КТ. Поверхность богатая индием пассивируется молекулами ТОРО, которые присутствуют в травящей смеси. Фотосгенерированные электроны реагируют с акцепторами, присутствующими в растворе, например, с кислородом. Квантовый выход образцов, которые травились в атмосфере азота, не превышает 5%.

Модель травления, представленная авторами [39], находится в хорошем согласии с предыдущими исследованиями объемного InP. Относительная стабильность граней объемного фосфида индия при фотоэлектрохимическом травлении раствором HF убывает в следующей последовательности: $(111) > (100) > (-1-1-1)$. На грани (111) присутствуют только атомы индия на поверхности, в то время как грань $(-1-1-1)$, состоящая из атомов фосфора наименее стабильна под воздействием HF. Присутствие стабилизирующих веществ, таких как ТОРО, которые селективно пассивируют обогащенную индием поверхность, увеличивает разницу в стабильности.

2.4.3.3. Нарастивание оболочки

Создание частиц типа ядро-оболочка может существенно повлиять на оптические свойства КТ. Понятие оболочка в данном случае относится к слою другого полупроводника, имеющего вклад в электронно-дырочную структуру КТ, а не к оболочке-шубе из стабилизатора. В зависимости от ширины запрещенных зон полупроводников, а также от взаимного расположения электронных уровней, можно выделить несколько типов частиц ядро-оболочка (рисунок 38) [105]:

Тип 1: Широкозонный полупроводник является оболочкой, узкозонный – ядром. Оболочка из более широкозонного полупроводника пассивирует поверхность и локализует электрон-дырочную пару внутри ядра. Данный подход используют для увеличения интенсивности люминесценции, поскольку оболочка защищает ядро от внешних физических и химических воздействий, а также уменьшает количество оборванных связей на поверхности. Кроме того, такие частицы более устойчивы против фотохимической деградации [106]. Первой описанной системой частиц ядро-оболочка типа 1 были КТ CdSe/ZnS [107]. Оболочка ZnS существенно улучшила оптические свойства КТ (квантовый выход ~50%). После наращивания оболочки наблюдался небольшой сдвиг в красную область экситонных пиков поглощения и люминесценции (на 5-10 нм) в результате частичного просачивания экситона в материал оболочки.

Тип 1 инвертированный: Оболочка из узкозонного полупроводника покрывает ядро из более широкозонного полупроводника. В зависимости от толщины оболочки носители заряда локализованы частично или полностью внутри оболочки. Длина волны люминесценции КТ такого типа зависит от толщины оболочки. В целом, пики люминесценции сильно сдвинуты в длинноволновую область. Наиболее исследованными КТ данного типа являются CdS/HgS, CdS/CdSe, ZnSe/CdSe [105]. Увеличить интенсивность люминесценции, а также устойчивость к фотохимической деградации, таких КТ можно путем наращивания второй оболочки из более широкозонного полупроводника.

Тип 2: Ширины запрещенных зон полупроводников сопоставимы, однако края зон сдвинуты друг относительно друга. В результате один из носителей зарядов в возбужденном состоянии находится в ядре, а другой в оболочке, то есть происходит пространственное разделение электрона и дырки. Вследствие уменьшения перекрывания волновых функций электрона и дырки частицы ядро-оболочка типа 2 обладают большим временем релаксации экситона по сравнению с частицами типа 1. Другим эффектом является уменьшение эффективной ширины запрещенной зоны и существенное смещение максимума люминесценции в красную область. Как правило, интенсивность люминесценции частиц ядро-оболочка типа 2 относительно низкая [106], однако ее можно увеличить, нарастив дополнительную оболочку из подходящего полупроводника. Примером КТ ядро-оболочка типа 2 могут служить CdTe/CdSe, CdSe/CdTe [105].

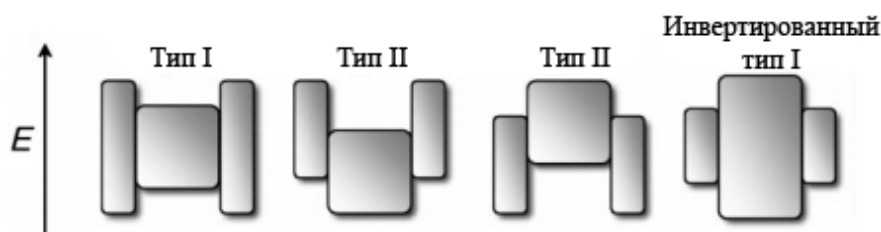


Рисунок 38 – Различные типы частиц ядро-оболочка

Если отложить энергии максимумов валентных зон и минимумов зон проводимости относительно уровня электрона в вакууме (рисунок 39 [108]), то можно сравнивать взаиморасположение зон и преимущественную локализацию носителей заряда. Из рисунка видно, что в роли пассивирующих слоев для InP в гетероструктурах первого типа могут выступать CdS, ZnS, ZnSe, а также AlP, AlAs, GaN, GaP. Следует отметить, что для получения частиц ядро-оболочка с удовлетворительными оптическими свойствами необходимо, чтобы рост оболочки был эпитаксиальный, то есть необходимо, чтобы структуры материалов ядра и оболочки были одинаковыми, а параметры элементарной ячейки - близкими. В таблице 5 [105] представлены параметры ячейки для некоторых полупроводников.

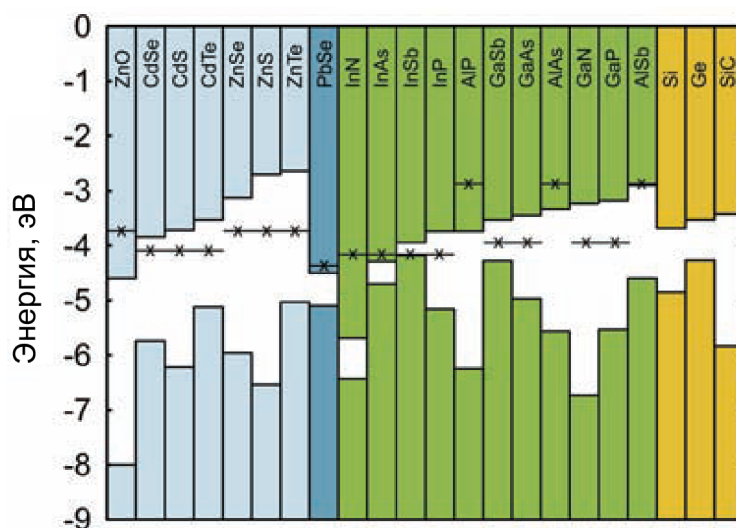


Рисунок 39 - Положение валентных зон и зон проводимости ряда полупроводников относительно уровня электрона в вакууме

Таблица 5 – Основные свойства некоторых бинарных объемных полупроводников [105]

Материал	Структура	Тип	E_g , эВ	Параметр решетки, Å	Плотность, кг/м ³
ZnS	сфалерит	II-VI	3.61	5.41	4090
ZnSe	сфалерит	II-VI	2.69	5.668	5266
ZnTe	сфалерит	II-VI	2.39	6.104	5636
CdS	вюртцит	II-VI	2.49	4.136/6.714	4820
CdSe	вюртцит	II-VI	1.74	4.3/7.01	5810
CdTe	сфалерит	II-VI	1.43	6.482	5870
GaN	вюртцит	III-V	3.44	3.188/5.185	6095
GaP	сфалерит	III-V	2.27	5.45	4138
GaAs	сфалерит	III-V	1.42	5.653	5318
GaSb	сфалерит	III-V	0.75	6.096	5614
InN	вюртцит	III-V	0.8	3.545/5.703	6810
InP	сфалерит	III-V	1.35	5.869	4787
InAs	сфалерит	III-V	0.35	6.058	5667
InSb	сфалерит	III-V	0.23	6.479	5774
PbS	NaCl	IV-VI	0.41	5.936	7597
PbSe	NaCl	IV-VI	0.28	6.117	8260
PbTe	NaCl	IV-VI	0.31	6.462	8219

Частицы типа ядро-оболочка, как правило, синтезируют с помощью двухстадийного синтеза: сначала синтезируют ядро, потом наращивают поверх ядра оболочку [106]. Условия синтеза оболочки подбирают таким образом, чтобы был возможен направленный эпитаксиальный рост оболочки, при этом нуклеация нового материала должна быть подавлена. Важными параметрами оболочки являются ее однородность, а также толщина. Условия синтеза должны обеспечивать контроль над этими параметрами. Основные трудности, которые возникают во время наращивания оболочки – агломерация ядер, нуклеация нового материала вместо наращивания оболочки, неравномерное покрытие ядер оболочкой. Один из наиболее эффективных методов наращивания оболочки на данный момент – техника SILAR (successive ion layer adsorption and reaction), что означает наращивание оболочки путём последовательного осаждения катионов и анионов на поверхности наночастиц. Эта техника препятствует побочной нуклеации материала оболочки. Кроме того, медленное добавление реагентов при наращивании

позволяет поддерживать концентрацию прекурсоров низкой, что способствует изотропному росту оболочки.

На КТ InP наращивают различные оболочки. Так, Micic и соавторы [109] наращивали на заранее синтезированные КТ InP оболочку ZnCdSe₂, которая совпадает по параметрам элементарной ячейки с InP. Квантовые выходы люминесценции покрытых оболочкой КТ составляли 5-10%. Эти же авторы наращивали [110] оболочку GaInP₂, что также приводит к увеличению интенсивности люминесценции за счет пассивации поверхности КТ. Kim и соавторы синтезировали структуры типа ядро-оболочка InP/CdS [111] и InP/CdSe [112]. Авторы обнаружили, что атомы кадмия хорошо пассивируют поверхность, в результате чего квантовый выход частиц InP/Cd достигал 36% [111]. При покрытии КТ InP селенидом кадмия вначале наблюдался рост интенсивности люминесценции (квантовый выход до 10%), затем, при увеличении толщины оболочки, квантовый выход люминесценции снижался (до 2,5%). Из-за небольшой разницы между зонами проводимости InP и CdSe (0,19 эВ) вначале получают частицы ядро-оболочка типа 1, и интенсивность люминесценции возрастает. Увеличение толщины оболочки приводит к тому, что КТ трансформируются в частицы ядро-оболочка типа 2, а это сопровождается уменьшением интенсивности люминесценции. Наращивание оболочки In₂O₃ [83] также приводит к увеличению интенсивности люминесценции (квантовый выход ~8%). Формирование оболочки In₂O₃ происходит *in situ* при высоких температурах и вызвано добавлением в реакционную массу олеиламина.

Большая часть работ по созданию частиц ядро-оболочка для КТ InP посвящена оболочке ZnS. ZnS является более широкозонным полупроводником ($E_g=3.6$ эВ (рисунок 39, таблица 5)) по сравнению с InP. Кроме того, параметры элементарных ячеек кубических кристаллических решеток обоих полупроводников достаточно близки (несоответствие всего 7.6 %), что является необходимым условием для эпитаксиального роста оболочки [24]. Haubold и группа в 2001 году [25] использовали для наращивания оболочки ZnS на предварительно синтезированные КТ (из InCl₃ и P(TMS)₃) диэтилцинк (ZnEt₂) и бис(триметилсилил)сульфид (S(TMS)₂) в TOP в качестве координирующего растворителя. В результате синтеза наблюдалось увеличение интенсивности люминесценции, которая со временем, очень медленно, продолжала увеличиваться – через 3 дня после синтеза квантовый выход составлял ~15%, через три недели – 23%. Добавление к КТ цинка без содержащего серу прекурсора не приводило к увеличению интенсивности люминесценции. На рентгенограммах образцов КТ InP/ZnS присутствовали рефлексы, относящиеся как к InP, так и ZnS. ПЭМ показала, что, несмотря на заметное улучшение оптических свойств КТ, формирование оболочки в процессе синтеза не завершено, поверхность КТ покрыта оболочкой не полностью. Prasad и соавторы [26] наращивали оболочку ZnS, используя ацетат цинка (ZnAc₂) и элементарную серу в качестве прекурсоров для оболочки.

Квантовые выходы таких частиц составляли ~15%. Рентгенограммы частиц, покрытых оболочкой, практически не отличаются от рентгенограмм исходных ядер. Авторы объясняют это маленькой толщиной оболочки. Peng, Battaglia и Xie [14] добавляли в синтез частиц типа ядро-оболочка амины в качестве активирующих агентов. Добавление аминов позволяет проводить синтез при относительно низких температурах и не использовать такие реактивные прекурсоры, как диэтилцинк. Ядра InP синтезировали при ~190°C из P(TMS)₃ и миристата индия в ODE с добавлением октиламина. Затем к КТ без предварительной очистки последовательно добавляли стеарат цинка и источник серы с интервалом в 10 минут между инъекциями (техника SILAR) и выдерживали при температуре 220°C в течение 30 минут. Синтезированные таким образом КТ отличались высокими квантовыми выходами люминесценции (до 40%), однако авторам не удалось установить структуру полученной оболочки. Ziegler и Nann [113] представили простой способ синтеза частиц ядро-оболочка. Ядра синтезировали из InCl₃, стеариновой кислоты и ундецилената цинка в ODE с добавлением гексадециламина, которые реагировали с P(TMS)₃. Частицы большего размера получали многократным добавлением прекурсоров в раствор КТ меньшего размера. Авторы [113] предположили, что в условиях синтеза не происходит легирования кристаллической решетки цинком. Покрытие поверхности частиц ионами цинка приводит к уменьшению скорости роста частиц, в результате чего наблюдается голубой сдвиг с увеличением количества цинка в синтезе. Смесь гексадециламина и стеариновой кислоты позволяет получить устойчивый комплекс In(III)-лиганд и предотвратить нежелательное образование In₂O₃. Обогащенная цинком поверхность КТ идеально подходит для наращивания оболочки ZnS. Для этого в КТ без предварительной очистки вводили диэтилдитиокарбамат цинка в ODE и выдерживали при температуре 220°C в течение 20 минут. Под действием высоких температур диэтилдитиокарбамат цинка разлагается, что приводит к формированию оболочки ZnS на поверхности КТ и, как следствие, существенному увеличению квантовых выходов люминесценции – до 60%. Синтез водорастворимых КТ, покрытых оболочкой ZnS, предложили Murase и соавторы [114]. После синтеза ядер в неполярном растворителе авторы проводили замену оболочки на водорастворимую: КТ, растворенные в органическом растворителе, смешивали с водной фазой, так называемым раствором ZT (Zn(ClO₄)₂+TGA+H₂O, где TGA-тиогликолиевая кислота). Смесь перемешивали в течение часа при 50°C, в результате чего наблюдалось обесцвечивание органического слоя и окрашивание водного слоя, что свидетельствовало о переходе КТ в водную фазу (рисунок 40). Существенное увеличение интенсивности люминесценции наблюдалось после длительного интенсивного облучения (λ=365 нм) КТ в растворе ZT – максимальный квантовый выход достигал 68%. Однако, рентгенограммы полученных частиц ядро-оболочка содержат рефлексы, относящиеся только к

ZnS, и не содержат рефлексов InP. Кроме того, элементный анализ показал, что соотношение ZnS:InP~60:1. Авторы объясняют это большой толщиной полученной оболочки.

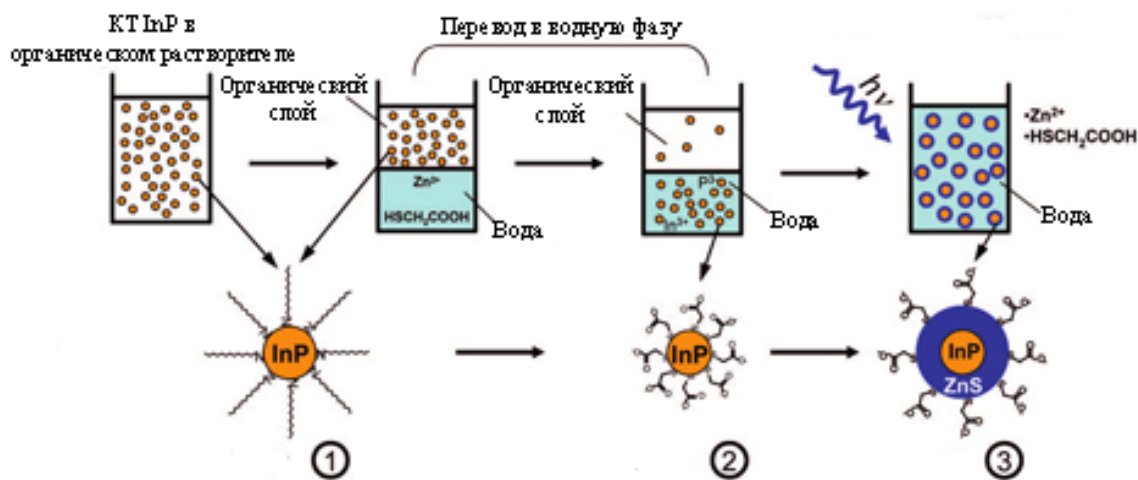


Рисунок 40 - Схема перевода КТ InP в водную фазу и наращивания оболочки ZnS

Reiss и коллеги [28] предложили простой одноступенчатый синтез, в котором смесь прекурсоров, состоящую из мирилата индия, стеарата цинка, $P(TMS)_3$ и додекантиола, быстро (в течение 3х минут) нагревали до $300^{\circ}C$ и выдерживали при этой температуре в течение 120 минут, в результате чего получают КТ с квантовыми выходами люминесценции до 70%. Синтез частиц ядро-оболочка таким способом включает стадию разложения $P(TMS)_3$ и формирования ядра при низких температурах ($\sim 60-80^{\circ}C$) и стадию роста оболочки ZnS, которая начинается при повышении температуры до $\sim 230-300^{\circ}C$ [24]. Авторы [28, 24] предполагают, что в процессе одноступенчатого синтеза происходит обмен ионами, который приводит к формированию твердого раствора [24]. Обмен ионами также играет важную роль и в двухступенчатом синтезе, в котором цинк-содержащий прекурсор вводится вначале синтеза, а наращивание оболочки происходит посредством добавления содержащего серу прекурсора после завершения роста ядер [113, 115]. В отличие от Ziegler и Nann, которые утверждают, что легирование КТ цинком в данных условиях невозможно [113], Reiss и коллеги считают, что формирование твердого раствора происходит, как в одноступенчатом, так и двухступенчатом синтезе, в результате чего на рентгенограммах наблюдаются сдвиги рефлексов, а также заметно увеличиваются Стоксовы сдвиги на оптических спектрах. Позднее, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) высокого разрешения Reiss и коллеги доказали, что в результате одноступенчатого синтеза получают однородные частицы, представляющие собой твердый раствор InPZnS, покрытые тонкой оболочкой ZnS, в то время как в результате

двухступенчатого синтеза получают частицы InP/ZnS, содержащие между ядром InP и оболочкой ZnS тонкий переходный градиентный слой In(Zn)P [24].

В 2010 году Kim и Jang предложили синтез КТ InP/ZnSe. Частицы, покрытые селенидом цинка, синтезировали из InClC_2O_4 и $\text{P}(\text{TMS})_3$ в TOP, в качестве прекурсоров для наращивания оболочки использовали смесь диэтилцинка и TOPSe, которую по каплям добавляли к нагретому до 200°C раствору КТ. На рентгенограмме после наращивания оболочки наблюдался небольшой сдвиг рефлексов, интенсивность люминесценции увеличивалась в 6.8 раз по сравнению с КТ без оболочки [29].

Для наращивания оболочек на КТ можно использовать только те материалы, которые подходят как по электронным (ширина запрещенной зоны, взаимное расположение зон ядра и оболочки), так и по структурным (соответствие кристаллических решеток ядра и оболочки) параметрам. Существует ограниченное количество соединений, которые отвечали бы этим требованиям. Создание частиц с двойной оболочкой позволяет решить данную проблему. В таких частицах между ядром и внешней оболочкой располагается промежуточная оболочка, уменьшающая напряжение в структуре, возникающее из-за несоответствия параметров кристаллической решетки [105]. Авторами [116] описывается метод создания двойной оболочки ZnSe/ZnS. В качестве ядер авторы использовали КТ, синтезированные по одноступенчатому методу, описанному в работе [28]. К синтезированным КТ добавляли стеарат цинка и TOPSe и выдерживали при 280°C в течение 20 минут для наращивания промежуточной оболочки ZnSe, после чего в раствор добавляли стеарат цинка и циклогексил изотиоцианат с последующим выдерживанием при той же температуре для наращивания второй оболочки ZnS. Для синтезированных таким образом КТ характерна интенсивная люминесценция, квантовые выходы достигали 50-70%. Однако факт наращивания двойной оболочки кажется сомнительным, поскольку исходные частицы, согласно исследованию Reiss и соавторов [28], уже представляли собой InZnPS, покрытые тонкой оболочкой ZnS, с квантовыми выходами ~70%. Несмотря на это, идея создания двойной оболочки представляет большой интерес.

Представленные выше методы наращивания оболочки описаны для синтеза ядер InP с использованием $\text{P}(\text{TMS})_3$ в качестве источника фосфора. Существует немного работ по созданию частиц типа ядро-оболочка, в которых исходные ядра синтезируют с использованием другого источника фосфора [117, 118]. Оболочку ZnS наращивали поверх ядер, синтезированных из миристана индия и PH_3 , последовательным добавлением стеарата цинка и этилксантогената цинка [118]. Авторы исследовали возможность перевода полученных КТ InP/ZnS в водную фазу без потери интенсивности люминесценции (~12%). Работ, посвященных синтезу КТ InP типа ядро-оболочка, включающего стадию формирования твердого раствора, с использованием альтернативных источников фосфора, на данный момент не найдено.

2.4.3.4. Перевод в водную фазу

На поверхности квантовых точек возможен обмен лигандов. Любой обмен приводит к некоторому ухудшению качества поверхности и падению квантового выхода люминесценции. Обмен можно проводить выдерживанием в растворе с избытком лиганда другого типа, если силы связи лигандов с поверхностью не отличаются кардинальным образом, или просто добавив небольшой избыток сильного лиганда в раствор КТ. Если лиганд имеет гидрофильный, а не гидрофобный хвост (например, тиогликолевая кислота), то можно перевести КТ в водную фазу. Способность наночастиц давать золи в воде – важный фактор, который обуславливает применение КТ в качестве биометок. Так как обмен лигандов и перевод в воду тушит люминесценцию КТ, для перевода КТ в водную фазу используют гетероструктуры первого типа, для которых падение интенсивности фотолюминесценции не столь значительно [114].

2.4.3.5. Легирование

Легирование – введение в полупроводник примесей – эффективный способ модификации электронных, оптических и магнитных свойств полупроводниковых соединений. Легирование полупроводниковых КТ имеет некоторые особенности из-за размерных эффектов. К примеру, внедрение всего одного атома примеси в нанокристалл диаметром 4 нм обеспечивает концентрацию допанта $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В случае объемного полупроводника такая концентрация примеси характерна для сильного легирования [119].

Влияние сильного легирования на оптические свойства объемных полупроводников представлено на рисунке 41. Примеси в сильно легированном полупроводнике взаимодействуют друг с другом, и возникает подзона примесных уровней. Для мелких доноров и акцепторов возле края соответствующей зоны (проводимости для n-типа и валентной для p-типа). Кроме того, напряжения кристаллической решетки, часто приводят к возникновению хвостов плотности состояний («хвост» Урбаха, TS). В результате этих эффектов ширина запрещенной зоны уменьшается, что проявляется на оптических спектрах материала: для сильно легированных полупроводников n-типа (рисунок 41 (а) левый) в голубом сдвиге спектров оптического поглощения (из-за заполнения электронами примеси зоны проводимости, так называемый, эффект Мосса-Бурштейна) и красном сдвиге спектров люминесценции. Для сильно легированных полупроводников p-типа наблюдается красный сдвиг, как на спектрах поглощения, так и на спектрах люминесценции (рисунок 41 (а) правый), из-за высокой плотности состояний в области валентной зоны, в результате чего эффект Мосса-Бурштейна нивелируется красным сдвигом за счет возникновения «хвостов» Урбаха [119].

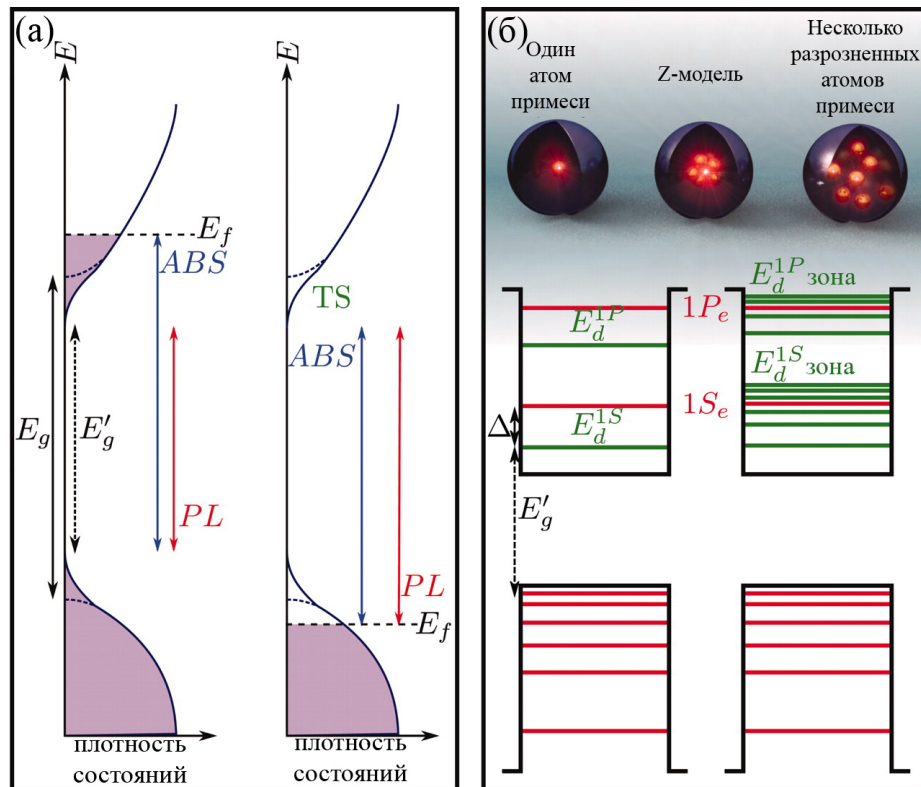


Рисунок 41 - Диаграмма, иллюстрирующая влияние сильного легирования на свойства (а) объемных (n-тип левый и p-тип правый) и (б) нанокристаллических (n – тип с одним атомом примеси левый и несколькими атомами примеси правый) полупроводников. Зеленым цветом показаны уровни примеси

Совершенно иная ситуация складывается при легировании КТ из-за дискретной природы энергетических состояний КТ. В этом случае введение в КТ всего одного атома примеси (рисунок 41 (б) левый, для примеси n-типа) приводит к появлению уровней примеси, которые существенно влияют на плотность состояний. Это влияние может быть описано водородоподобной моделью в сферических координатах как появление S- (E_d^{1S}) и P- (E_d^{2P}) уровней примеси, располагающихся на несколько десятков мэВ ниже или выше соответствующих уровней КТ (для мелких доноров и акцепторов), в результате чего происходит удвоение плотности состояний в этой энергетической области (такая привязка к уровням, по видимому, связана с тем, что авторы не учитывают локализацию носителей на атоме примеси, благодаря которой уровни примеси не должны чувствовать размер наночастицы). Особый интерес представляет введение сразу нескольких атомов примеси в одну КТ, которые взаимодействуют между собой, поскольку ограничены малым объемом КТ. В таком режиме сильного легирования делокализация и взаимодействия зарядовых состояний примеси могут быть сильно модифицированы по сравнению с объемным материалом. Кроме

того, введение одновременно нескольких атомов примесей в КТ может увеличить влияние разупорядочения кристаллической решетки и появлению «хвостов» Урбаха.

Существует несколько различных классификаций примесных центров в полупроводниках [33]. Согласно кристаллохимическому критерию примесные центры в полупроводниках можно классифицировать на узельные и междоузельные. По типу встраивания примесных уровней в энергетический спектр полупроводника различают: мелкие (вводят в запрещенную зону полупроводника энергетические уровни непосредственно вблизи краев разрешенных зон E_c и E_v) и глубокие (наоборот, дают уровни, отстоящие на большой энергетический промежуток от E_c и E_v вглубь запрещенной зоны), а также резонансные и антирезонансные уровни в зависимости от расположения в зонах проводимости и валентной соответственно.

Важное значение имеет еще одна классификация – по характеру химической связи примесного атома с собственными атомами кристалла:

1) Водородоподобные примеси образуют с полупроводниковым кристаллом раствор замещения. В этом случае валентность замещающего и замещаемого атомов отличаются на ± 1 . Для полупроводниковых соединений АЗВ5 водородоподобными являются примеси из II группы периодической системы (акцепторы), замещающие атомы в подрешетке АЗ, и атомы из VI группы (доноры), замещающие атомы в подрешетке В5.

Донорная примесь, то есть примесь с одним избыточным электроном по отношению к замещаемому атому, после термической ионизации отдает свой лишний электрон полупроводнику (легирование n-типа), а акцепторная примесь, то есть содержащая на один электрон меньше, чем замещаемый атом, может предоставить полупроводнику одну дырку (легирование p-типа). Эти избыточные электроны и дырки могут служить носителями электрического тока, что имеет большое практическое значение. В случае нанокристаллов, где носители заряда ограничены в малом объеме, наблюдается явление автоионизации допантов n- и p-типа без термической активации, что нехарактерно для объемных полупроводников [108].

2) Внедрение примесных атомов с частично заполненными электронными оболочками (d- и f-примеси) приводит к образованию магнитно активных ионов в матрице исходного полупроводника. Благодаря обменным взаимодействиям магнитных моментов этих ионов и/или благодаря взаимодействию моментов и носителей заряда, такие разбавленные магнитные полупроводники могут проявлять интересные магнитные свойства. В разбавленных магнитных полупроводниках p-типа обменные взаимодействия между дырками в валентной зоне и d-электронами примесных атомов могут приводить к появлению ферромагнетизма, благодаря магнитному взаимодействию через свободные носители. Магнитные свойства при этом зависят от концентрации свободных носителей. Важным примером является создание разбавленных

магнитных полупроводников посредством легирования полупроводников типа А2В6 или А3В5 парамагнитными ионами Mn^{2+} [17]. Исследования в области гетеровалентного легирования полупроводников А3В5 включают легирование Мп таких полупроводников, как InAs и InP.

3) Амфотерные примеси – такие примеси, которые могут служить в одном и том же полупроводниковом кристалле, как донорами электронов, так и акцепторами [33].

4) Изоэлектронные примесные состояния в кристалле могут быть осуществлены несколькими способами. Один из них может быть реализован в многокомпонентных полупроводниках, например в А3В5, при сильном легировании их обычными мелкими донорами и акцепторами. В этом случае акцепторы, например атомы Zn, замещают элемент А3, а доноры, например атомы Те, замещают элемент В5. Если и тех и других замещающих атомов будет много, то возникает большая вероятность оказаться им на соседних узлах кристаллической решетки полупроводника и образовать донорно-акцепторную пару. В этом случае суммарная валентность пары будет равна суммарной валентности замещенных атомов А3 и В5. Возникает типичная изоэлектронная ситуация. Второй возможный способ создания изовалентной ситуации – легирование кристалла изовалентными примесями (ИВП). В этом случае примесные атомы принадлежат одной и той же группе периодической системы, что и замещенные ими атомы [33].

ИВП могут ввести в запрещенную зону локальные состояния (ИВП первого рода): либо одиночные энергетические уровни, либо экситонные уровни, связанные на изоэлектронном примесном центре. ИВП второго рода – это те энергетические состояния, которые участвуют в формировании разрешенных энергетических зон, и, как правило, в этих случаях говорят об образовании непрерывных твердых растворов с изменяющимся обычно монотонным образом зонным спектром по мере увеличения концентрации ИВП [33].

5) Газообразующие примеси – примеси в полупроводниковых кристаллов водорода, кислорода, углерода, азота и др. [33].

Научные работы, посвященные легированию полупроводниковых КТ, различаются не только природой вводимых атомов, но и способами их введения. Существует несколько подходов к созданию легированных полупроводниковых КТ. Наиболее распространенный подход – введение прекурсора примеси в процессе синтеза. Основной целью является получение нанокристаллов с равномерным распределением примеси, что является крайне труднодостижимой задачей. Различные модели, объясняющие трудности создания легированных КТ, представлены на рисунке 42 [108].

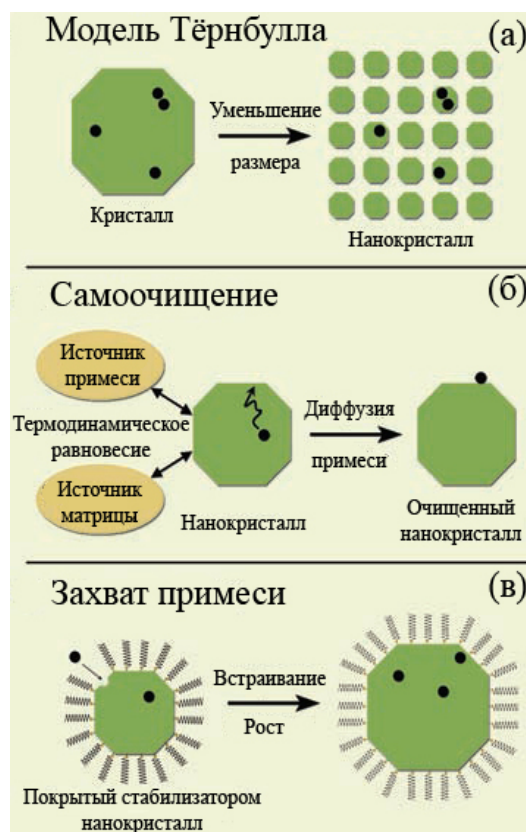


Рисунок 42 – Модели, описывающие легирование в КТ

Как уже было отмечено выше, введение всего одного атома примеси на одну КТ создает такую концентрацию примеси, которая в случае объемного полупроводника приводила бы к высокому уровню легирования, достижение которого ограничено растворимостью примеси в кристалле. Модель Тёрнбулла говорит о том, что растворимость примеси при переходе от объемного кристалла к наноразмерам остается прежней, в результате чего количество примеси на один кристалл оказывается низкой. Кроме того, при таком подходе примесь распределена по кристаллам статистически неравномерно (рисунок 42 (а)). Модель Тёрнбулла является чисто статистической и не учитывает изменения физических свойств при уменьшении размеров кристаллов, а также не объясняет низкое содержание в КТ примеси, хорошо растворимой в объемном полупроводнике, например Mn в полупроводниках типа A2B6.

Еще одна модель объясняет трудности получения легированных нанокристаллов с точки зрения термодинамики. Речь идёт об исключении примеси из критического зародыша. Для объяснения этого феномена можно привлечь теорию Гиббса-Фольмера:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta \mu}{V_m}$$

где $\Delta\mu$ - разность химимических потенциалов между метастабильной исходной фазой и стабильной новой фазой $\Delta\mu = \mu - \mu_0$. За счёт несоответствия кристаллических радиусов, включение атома примеси в зародыш неизбежно уменьшит выигрыш в энергии, связанный с переходом к термодинамически выгодной фазе. Тогда, при фиксированном размере, энергия образования легированного зародыша всегда будет выше, а радиус критического зародыша будет больше по сравнению с чистой фазой. С термодинамической точки зрения также объясняется самоочищение нанокристаллов, то есть выталкивание примеси из объема нанокристалла (рисунок 42 (б)). Этому процессу не препятствует даже сходные с основным катионом параметры катиона-примеси: размер, степень окисления, структура образующейся фазы катиона-примеси. Эта модель основана на предположении о том, что нанокристалл находится в термодинамическом равновесии со своим окружением, включая химическое равновесие между источником примеси и составляющими частями нанокристалла (в действительности, говорить о термодинамическом равновесии кристалла можно только в том случае, если он один). При этом система стремится минимизировать свободную энергию Гиббса. Ограничение этой модели заключается в том, что для самоочищения необходимым условием является возможность диффузии примеси в объеме нанокристалла [108]. Чтобы препятствовать процессу самоочищения, легированные нанокристаллы покрывают оболочкой из другого полупроводника, что увеличивает стабильность легированных КТ.

Решающий шаг к пониманию процесса легирования достигла группа во главе с Erwin [120], который впервые успешно легировал Mn^{2+} КТ CdSe. Авторы предложили кинетическую модель легирования и сделали вывод, что в основе легирования лежит адсорбция примеси на поверхности растущего нанокристалла. Если время, которое примесь находится в адсорбированном состоянии на поверхности КТ, сопоставимо со скоростью роста КТ, то примесь оказывается включенной в структуру нанокристалла (рисунок 42 (в)). Авторы определили три основных фактора, влияющих на время пребывания примеси на поверхности КТ: структура поверхности, форма КТ и стабилизатор, который должен быть не слишком сильно связанным с поверхностью КТ, чтобы не мешать адсорбции примеси на поверхности. Было показано, например, что плоскость (0 0 1) кристаллов структуры сфалерита обладает гораздо большей энергией связывания, чем две другие ориентации, или чем кристаллы со структурой вюртцита. Этим объясняется то, что все нанокристаллы, успешно легированные Mn^{2+} , имеют структуру сфалерита [49].

Еще один способ легирования КТ – метод катионного обмена [119, 121]. Легирование происходит при добавлении к заранее синтезированным КТ прекурсора, содержащего легирующую примесь. При таком подходе атомы легирующей примеси замещают атомы исходного полупроводника. В некоторых случаях эффективность катионного обмена крайне

высока, что приводит к полному замещению исходных атомов атомами примеси (рисунок 43). В результате катионного обмена КТ сохраняют свою форму и размер, если размер больше, чем ширина зоны химической реакции. Катионный обмен можно обратить вспять путем добавления избытка прекурсора, содержащего исходный металл.

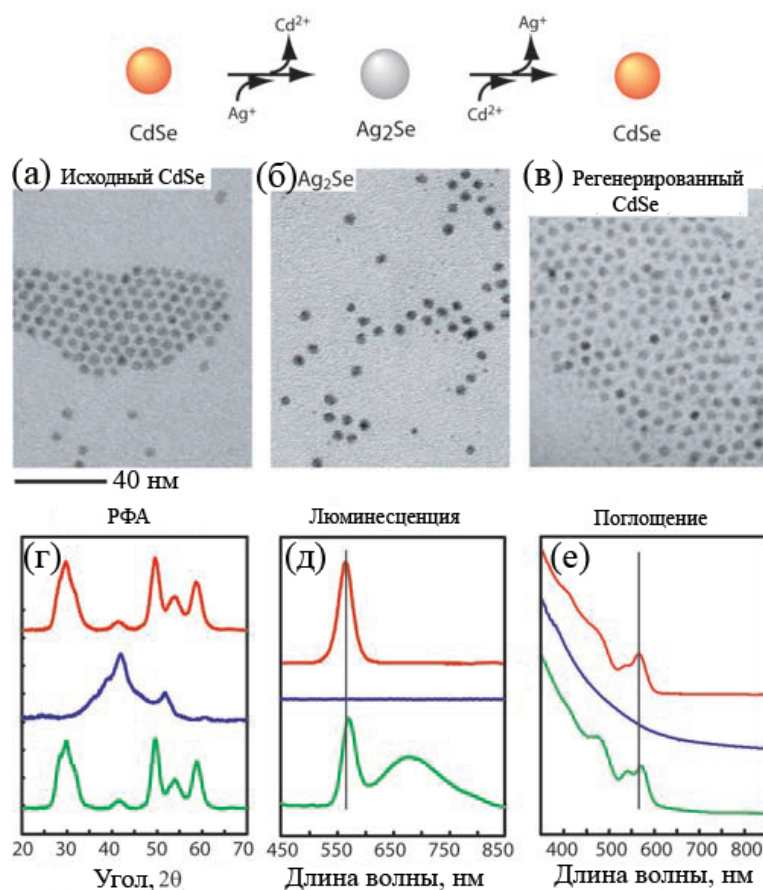


Рисунок 43 - Схема и результаты катионного обмена между атомами Cd и Ag в КТ CdSe, (а-в) – микрофотографии исходных КТ CdSe, полученных в результате катионного обмена КТ Ag₂Se и вновь регенерированных КТ CdSe, (г-е) – результаты рентгенофазового анализа, люминесцентной спектроскопии и спектроскопии поглощения (красные кривые относятся к образцам, изображённым на (а), синие- к (б), зелёные – к (в))

Преимущество этого метода заключается в том, что изменения в свойствах КТ после введения примеси могут с большой долей достоверности быть приписаны к влиянию встраивания примеси. В то время как метод с предварительным введением примеси в реакцию не позволяет полностью различить изменения свойств за счет введения примеси и влияния прекурсоров, содержащих примесь, на рост КТ.

К простым методам синтеза легированных КТ можно отнести метод, когда предварительно синтезируют фрагмент полупроводника, содержащий атомы примеси, после чего такие кластеры используют в качестве прекурсоров для роста нанокристаллов [108]. Так,

для легирования Mn КТ ZnSe Peng и соавторы [122] использовали заранее синтезированные зародыши MnSe и покрывали их оболочкой из ZnSe. Полученные КТ отличались термической стабильностью, высокими квантовыми выходами люминесценции и люминесценцией в диапазоне 545-610 нм в зависимости от толщины оболочки и природы лиганда. Аналогичным образом получали КТ ZnSe, легированные Cu [123].

Легирование полупроводников АЗВ5 представляет несомненный интерес. Однако существующие трудности, как по созданию полупроводниковых нанокристаллов типа АЗВ5, так и по легированию нанокристаллов в целом, сильно ограничивают успех в этой области. Существует небольшое количество работ, посвященных легированию КТ фосфида индия. Brock и коллеги [17] синтезировали КТ InP, легированные марганцем, в координирующем растворителе. Содержание марганца в образцах достигало 6 атомов на один нанокристалл с диаметром 3,4 нм. Методом ЭПР установили, что большая часть примеси находится вблизи поверхности КТ. Спектры люминесценции легированных КТ немного сдвинуты в красную область. Кроме того наблюдалось парамагнитное поведение с магнитным моментом $5.9 \mu_B$ на атом Mn. Авторы [18] предложили синтез легированных марганцем КТ InP в некоординирующем растворителе. Структура и оптические свойства полученных КТ оказались схожими со свойствами нелегированных образцов, однако магнитные свойства сопоставимы с ферромагнетизмом разбавленных магнитных полупроводников. Xie и Peng [19] синтезировали КТ InP, легированные медью Cu:InP, а также легированные медью и покрытые оболочкой ZnSe Cu:InP/ZnSe. Медь-содержащий прекурсор вводили после завершения роста исходных КТ InP из миристата индия и $P(TMS)_3$ в некоординирующем растворителе. Синтезированные КТ имели интенсивный пик примесной люминесценции в красной и ближней ИК области спектра (630-1100 нм), длина волны этого пика сильно зависела от размера исходных КТ. Покрытие легированных КТ оболочкой ZnSe существенно увеличивало стабильность КТ, поскольку препятствовало выходу примеси из КТ, а также усиливало интенсивность примесной люминесценции, квантовые выходы достигали 40%. КТ In(Zn)P/ZnS, легированные европием были получены Reiss и соавторами [20]. Авторы показали с помощью время-разрешенной фотолюминесцентной спектроскопии и спектроскопии возбуждения люминесценции, что происходит резонансный перенос энергии с КТ к допанту Eu^{3+} , что приводит к появлению характеристичных линий фосфоресценции.

Таким образом, несмотря на трудности в создании легированных КТ фосфида индия и весьма ограниченное количество исследований на эту тему, разработка методов легирования КТ InP представляет большой интерес и является перспективным направлением.

2.5. Постановка задачи

Хотя в литературе подробно описаны методы синтеза нелегированных коллоидных КТ InP, большая часть работ посвящена синтезу с использованием $P(TMS)_3$ в качестве источника фосфора, который имеет ряд существенных недостатков: $P(TMS)_3$ является крайне дорогостоящим, а также огнеопасным прекурсором, использование $P(TMS)_3$ требует применения специального оборудования, такого как сухая камера. Таким образом, метод синтеза с использованием $P(TMS)_3$ вряд ли может быть использован для масштабирования. Методы синтеза с использованием альтернативных источников фосфора в литературе освещены крайне слабо. На данный момент известно всего несколько публикаций, посвященных синтезу КТ InP с использованием фосфина в качестве источника фосфора. Однако предложенные авторами методики не позволяют точно контролировать количество фосфина в синтезе. Кроме того, авторы этих работ не исследовали влияния типа стабилизатора, низких температур синтеза, постсинтетических модификаций на свойства КТ InP.

Легирование КТ InP является новым направлением в области химии коллоидных КТ InP и, безусловно, представляет большой интерес. На данный момент существует небольшое количество публикаций на тему легирования КТ InP различными примесями, такими как марганец, медь и европий. Эти примеси оказывают существенное влияние на свойства синтезированных образцов. Введение цинка в КТ InP рассматривалось в литературе, в основном, в контексте наращивания оболочки более широкозонного полупроводника ZnSe или ZnS и являлось способом увеличения интенсивности люминесценции КТ InP. При этом влияние примеси на энергетическую структуру КТ InP не рассматривалось. В основе этих работ, а также в основе работ по легированию КТ InP медью, марганцем и европием, лежит метод синтеза, включающий разложение $P(TMS)_3$. Синтез с использованием фосфина на данный момент не применяли для легирования КТ InP.

Исходя из анализа литературы, поставлены следующие задачи:

1) Разработка методики синтеза нелегированных КТ InP с использованием фосфина в качестве источника фосфора, определение влияния на свойства КТ (состав, распределение по размерам, оптические свойства) условий синтеза: температуры, продолжительности, концентрации реагентов, типа стабилизатора.

2) Разработка методики синтеза, подбор прекурсоров и выбор условий для выращивания легированных КТ In(Zn)P с различным содержанием цинка.

3) Разработка методики наращивания пассивирующей оболочки ZnS и ZnSe с целью увеличения стабильности синтезированных образцов, а также для увеличения интенсивности люминесценции.

4) Характеризация синтезированных образцов, в том числе определение содержания и положения атомов цинка в КТ, с использованием спектроскопических методов, РФА, РФЛА, ПЭМ, а также при помощи послойного травления плавиковой кислотой.

5) Исследование влияния примеси цинка на оптические свойства нанокристаллов.

3. Экспериментальная часть

3.1. Оборудование и реактивы

В экспериментах использовали следующие реактивы: сера (осч), селен (осч), аргон высокой чистоты, основной карбонат индия $\text{In}(\text{OH})\text{CO}_3$ (хч), ледяная уксусная кислота (хч), уксусный ангидрид (чда), ацетат цинка дигидрат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (хч), фосфин (смесь с аргоном 1:1 марка 1, содержание PH_3 50.4 %), три-н-октилфосфин оксид $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$ (ТОРО, 90% чистоты, производства Aldrich), три-н-октилфосфин $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}$ (ТОР, 97% чистоты, производства Fluka), миристиновая кислота $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ (туга, 98% чистоты, производства Fluka), олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (olea, 90%, Aldrich). В качестве растворителей и осадителей использовали гексан (чда), толуол (хч), хлороформ (хч), ацетон (хч), октадецен $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ (ODE, 90%, Aldrich), ацетонитрил (99.9% чистоты, производства VWR International), спирт этиловый (96.5%). При травлении использовали раствор плавиковой кислоты HF (40 % водный раствор, чда), бутанол (ч). Для определения квантового выхода люминесценции использовали родамин 6Ж (чда). При проведении химического анализа для вскрытия образцов использовали азотную кислоту HNO_3 (чда). Большую часть реактивов использовали как есть, без дополнительной очистки.

Все синтезы и операции проводили в сухой стеклянной посуде или посуде из кварца, предварительно помытой ПАВ, удаляющим органику, азотной кислотой и дистиллированной водой. Перемешивание вели на мешалке с магнитным якорьком, покрытым фторопластовой оболочкой.

Операции с органическими растворителями и растворенными в них образцами проводили с использованием градуированных аптечных полипропиленовых шприцов без резиновых наконечников на поршнях и с иглами из нержавеющей стали. В ряде случаев использовали стеклянную мерную посуду – градуированные пробирки и мерные цилиндры. Отбор проб в ходе синтеза проводили шприцом с длинной фторопластовой трубкой. Ввод TOPSe и TOPS осуществлялась шприцом с длинным стеклянным капилляром.

Для выделения образцов на центрифуге ОПН-8УХЛ4.2 использовали кварцевые центрифужные пробирки. Центрифугирование на центрифуге ЕВА-21 (Hettich) проводили в одноразовых пластиковых пробирках.

Для взвешивания сухих реактивов использовали весы AN 100 (Axis) с точностью взвешивания ± 0.5 мг.

Все синтезы КТ проводили в кварцевой колбе на 15 мл со шлифом с фторопластовой пробкой с отверстиями для подвода и отвода аргона, термпары и инъекции прекурсоров при

перемешивании магнитной мешалкой в инертной атмосфере аргона, который пропускали через реакционную массу. Для нагрева использовали керамический нагреватель с регулируемой мощностью. Контроль температуры осуществлялся хромель-алюмелевой термопарой, изолированной от реакционной массы запаянной стеклянной трубкой. Спай термопары остекловали и спаяли с дном стеклянной трубки для улучшения теплового контакта с реакционной массой. Термопара отградуировали по температурам кипения гексана, воды, декана, додекана, дифенилового эфира, гексадекана, октадецена. Колебания показаний температуры составляли не более ± 1 °С. Схема синтетической установки приведена на рисунке 44.

Давление Ar в магистрали поддерживали обычным редуктором на уровне 1 избыточной атмосферы. Поток Ar ограничивался диафрагмой, встроенной в магистраль. Давление в Ar:РН₃ магистрали стабилизировали на уровне 1 избыточной атмосферы с помощью прецизионного редуктора из нержавеющей стали. Переключение реактора между Ar и Ar:РН₃ магистралями осуществлялось с помощью электромагнитного клапана (Samozzi). Момент переключения задавался вручную, а длительность импульса - с помощью электронной схемы, что обеспечивало высокую воспроизводимость количества фосфина в каждом импульсе. Каждый напуск фосфина по 1 секунде соответствовал 1.53 ммоль РН₃.

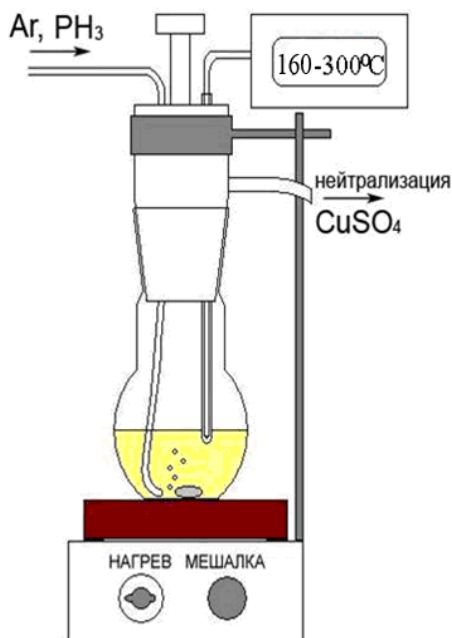


Рисунок 44 - Схема установки для синтеза КТ

3.2. Методики синтеза и исследования образцов

3.2.1. Синтез прекурсоров

В качестве индий-содержащего прекурсора в синтезе КТ использовали безводный ацетат индия, который синтезировали по следующей методике: 1 г основного карбоната индия $\text{In}(\text{OH})\text{CO}_3$ растворяли в 20 мл смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида (1:1 по объему) при кипячении и перемешивании в стеклянной колбе с обратным холодильником. Полученный насыщенный раствор охлаждали до комнатной температуры, при этом наблюдалось выпадение осадка, который выделяли декантированием. Осадок ацетата индия высушивали в вакуумированном эксикаторе над щелочью.

В качестве прекурсора, содержащего селен, использовали заранее приготовленный 2 М раствор TOPSe в триоктилфосфине. Раствор готовили из порошка селена и триоктилфосфина в мерной пробирке с хорошо пришлифованной крышкой. Для ускорения растворения смесь нагревали до 60 °С и интенсивно перемешивали. После растворения селена к полученному раствору добавляли чистый триоктилфосфин для получения нужной концентрации.

Для синтеза прекурсора, содержащего серу, 2 М раствора TOPS, тонко растертую серу смешивали с TOP. Растворение серы в TOP протекает легко.

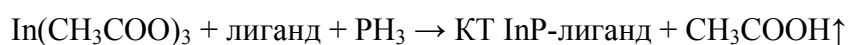
В качестве цинк-содержащего прекурсора в синтезах использовали как твердый ацетат цинка дигидрат, так и раствор олеата цинка. 1 М раствор олеата цинка готовили нагреванием $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с олеиновой кислотой в ODE при перемешивании в атмосфере аргона в течение часа при 180 °С.

3.2.2. Синтез нанокристаллов

В качестве высококипящего растворителя для проведения синтеза выбрали ODE. Этот некоординирующий растворитель позволяет эффективно контролировать скорость роста КТ, его температура кипения достаточно высока (315 °С) для покрытия всего диапазона синтетических температур.

3.2.2.1. Синтез нелегированных образцов квантовых точек InP

В основе синтеза КТ InP лежит следующая схема:



Навеску прекурсоров (0.1 ммоль $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и стабилизатор) в 2 мл ODE нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 1 часа для удаления уксусной кислоты и воды

из реакционной массы, затем пропускали фосфин небольшими контролируруемыми порциями. Для точного дозирования количества PH_3 давление в магистрали поддерживали равной одной избыточной атмосфере, а напуск проводили двумя порциями по 1 секунде. Избыток фосфина нейтрализовали в растворе CuSO_4 . После пропускания фосфина реакционную массу выдерживали в течение 15 минут при температуре синтеза, затем охлаждали до комнатной температуры. Для легированных образцов проводили исследование влияния на свойства синтезированных КТ следующих условий синтеза: температура и продолжительность синтеза, а также тип и количество стабилизатора. Температуру синтеза варьировали в диапазоне от 160°C до 300°C . В качестве стабилизатора использовали миристиновую кислоту, олеиновую кислоту или смесь TOP/ТОРО. Для исследования влияния продолжительности синтеза на свойства КТ кроме описанного выше синтеза, проводили синтез закаленных образцов - сразу после пропускания фосфина при заданной температуре раствор охлаждали до комнатной температуры с помощью вентилятора УВО-2.6-6.5, $260\text{ м}^3/\text{ч}$, тем самым быстро (менее, чем за 1 минуту) останавливали рост КТ. После завершения синтеза и охлаждения реакционной массы до комнатной температуры проводили очистку образцов. Очищенные образцы хранили в концентрированном виде в закрытых пузырьках без доступа воздуха и в темном месте.

3.2.2.2. Синтез легированных образцов квантовых точек $\text{In}(\text{Zn})\text{P}$

Синтез легированных образцов проводили аналогично синтезу нелегированных КТ. Навеску $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ помещали в колбу вместе с остальными прекурсорами в начале синтеза. Для легирования КТ InP цинком выбрали оптимальную температуру (230°C), которая, согласно результатам, полученным при синтезе нелегированных КТ, позволяет получать образцы с наилучшими свойствами: узким распределением по размерам, высокой степенью кристалличности образцов, наименьшим количеством побочных продуктов и непрореагировавших прекурсоров в реакционной массе после синтеза. Для легированных образцов проводили исследование влияния на свойства полученных КТ следующих условий синтеза: количество легирующей примеси, тип и количество стабилизатора. Мольное соотношение $n_{\text{Zn}}:n_{\text{In}}$ (далее M_0) в реакционной массе варьировали от 0.5 до 5. В качестве стабилизатора использовали миристиновую кислоту, олеиновую кислоту и смесь TOP/ТОРО.

3.2.2.3. Нарращивание оболочки ZnX

Нарращивание оболочки из более широкозонного полупроводника (ZnX , где $\text{X}=\text{Se}, \text{S}$) проводили двумя способами. В качестве стабилизатора в обоих случаях использовали олеиновую кислоту.

1) Первый способ основан на подробно описанной в литературе технике SILAR. В рамках этой техники, сначала синтезировали ядра InP при 230° С без добавления цинка. Нарращивание оболочки проводили на ядра InP без их предварительной очистки. Результаты для КТ, очищенных методом переосаждения, аналогичны, поэтому данные для этих образцов не приводятся. После завершения синтеза ядер InP, через 15 минут после пропускания фосфина, в раствор вводили различное количество предварительно синтезированного олеата цинка (M_0 варьировали от 1 до 5), смесь выдерживали при температуре 230 °С в течение 30 минут. Затем в реакционную массу добавляли эквимолярное цинку количество TOPX. Затем температуру повышали до 300 °С и выдерживали в течение 1 часа. После завершения синтеза колбу охлаждали до комнатной температуры и проводили очистку образца. Для КТ, покрытых оболочкой ZnX первым способом, исследовали влияние количества TOP при наращивании оболочки на свойства КТ. Для этого при добавлении TOPX в реакционную массу вводили некоторое избыточное количество TOP (от 0.05 до 1.5 мл). Для образца с $M_0=1$ исследовали влияние на свойства КТ количества TOP, но без добавления TOPX.

2) Во втором способе использовали ядра In(Zn)P, синтезированные при 230 °С, легированные различным количеством цинка (M_0 варьировали от 1 до 5). Через 15 минут после пропускания фосфина в раствор вводили эквимолярное цинку количество TOPX. Затем температуру повышали до 300 °С и выдерживали в течение 1 часа. В работе также исследовали, как на свойства КТ влияет изменение количества TOPX. Мольное соотношение TOPX:Zn изменяли от 0.5 до 2 для образца с $M_0=1$. При создании двойной оболочки ZnSe/ZnS, вначале наращивали описанным выше способом ZnSe, затем реакционную массу охлаждали до температуры 230 °С, в раствор вводили такое же количество TOPS и снова нагревали до 300 °С и выдерживали в течение 1 часа. После наращивания оболочек раствор охлаждали до комнатной температуры, проводили очистку и исследование свойств образцов.

Ниже представлена таблица 6 с основными условиями синтеза и условными обозначениями синтезированных образцов:

Таблица 6 - Перечень образцов и основные условия синтеза

Название образца	Стабилизатор	Т синтеза, °С	Кол-во стаб-ра на 0.1 ммоль In, ммоль	Кол-во Zn на 0.1 ммоль In, ммоль	Кол-во Se на 0.1 ммоль In, ммоль	Кол-во S на 0.1 ммоль In, ммоль	Особые условия
Нелегированные образцы							
M160	myr	160	0.3				
M160_PН ₃	myr	160	0.3				избыток РН ₃
M180	myr	180	0.3				
M200	myr	200	0.3				
M220	myr	220	0.3				
M230	myr	230	0.3				
M240	myr	240	0.3				
M240_0.5	myr	240	0.15				
M240_2	myr	240	0.6				
M260	myr	260	0.3				
M280	myr	280	0.3				
M160охл	myr	160	0.3				закачивание
M180охл	myr	180	0.3				закачивание
M200охл	myr	200	0.3				закачивание
Термически обработанные образцы							
T160	ТОР/ТОРО	160	0.3/0.3				
T180	ТОР/ТОРО	180	0.3/0.3				
T200	ТОР/ТОРО	200	0.3/0.3				
T220	ТОР/ТОРО	220	0.3/0.3				
T240	ТОР/ТОРО	240	0.3/0.3				
T240_0,5	ТОР/ТОРО	240	0.15/0.15				
T240_2	ТОР/ТОРО	240	0.6/0.6				
T260	ТОР/ТОРО	260	0.3/0.3				
T280	ТОР/ТОРО	280	0.3/0.3				
T160охл	ТОР/ТОРО	160	0.3/0.3				закачивание

Таблица 6 - Продолжение

O160	ole	160	0.3				
O180	ole	180	0.3				
O180_0.5	ole	180	0.15				
O180_2	ole	180	0.6				
O200	ole	200	0.3				
O220	ole	220	0.3				
O230	ole	230	0.3				
O240	ole	240	0.3				
O240_0.5	ole	240	0.15				
O240_2	ole	240	0.6				
O260	ole	260	0.3				
O280	ole	280	0.3				
O160охл	ole	160	0.3				закаливание
O180охл	ole	180	0.3				закаливание
O200охл	ole	200	0.3				закаливание
Легированные образцы							
M0.5	myr	230	0.3	0.05			
M0.75	myr	230	0.3	0.075			
M1	myr	230	0.3	0.1			
M1.5	myr	230	0.3	0.15			
M2	myr	230	0.3	0.2			
M3	myr	230	0.3	0.3			
M5	myr	230	0.3	0.5			
Ми0.5	myr	230	0.4	0.05			
Ми0.75	myr	230	0.45	0.075			
Ми1	myr	230	0.5	0.1			
Ми1.5	myr	230	0.6	0.15			
Ми2	myr	230	0.7	0.2			
Мн1	myr	230	0.2	0.1			
Мнн1	myr	230	0.1	0.1			
T1	ТОР/ТОРО	230	0.3/0.3	0.1			

Таблица 6 - Продолжение

O0.5	ole	230	0.3	0.05			
O0.75	ole	230	0.3	0.075			
O1	ole	230	0.3	0.1			
O1.5	ole	230	0.3	0.15			
O2	ole	230	0.3	0.2			
O3	ole	230	0.3	0.3			
O5	ole	230	0.3	0.5			
Частицы типа ядро-оболочка							
Первый способ, техника SILAR							
O1_230_Zn	ole	230	0.3	0.1			1 час 300°C, V(TOP) 0.05-1.5 мл
O1_230_ZnSe	ole	230	0.3	0.1	0.1		1 час 300°C V(TOP) 0.05-1.5 мл
O2_230_ZnSe	ole	230	0.3	0.2	0.2		1 час 300°C V(TOP) 0.1- 0.5 мл
O3_230_ZnSe	ole	230	0.3	0.3	0.3		1 час 300°C V(TOP) 0.2- 0.3 мл
O4_230_ZnSe	ole	230	0.3	0.4	0.4		1 час 300°C V(TOP) 0.2- 1.5 мл
O5_230_ZnSe	ole	230	0.3	0.5	0.5		1 час 300°C V(TOP) 0.25-1.5 мл
O1_230_ZnS	ole	230	0.3	0.1		0.1	1 час 300°C V(TOP) 0.05-1.5 мл

Таблица 6 - Продолжение

Второй способ, синтез из легированных КТ							
O1_ZnSe	ole	230	0.3	0.1	0.1		1 час 300°C V(TOP) 0.05-1.5 мл
O1.5_ZnSe	ole	230	0.3	0.15	0.15		1 час 300°C
O2_ZnSe	ole	230	0.3	0.2	0.2		1 час 300°C
O3_ZnSe	ole	230	0.3	0.3	0.3		1 час 300°C
O5_ZnSe	ole	230	0.3	0.5	0.5		1 час 300°C
O1.5_ZnSe_0,5	ole	230	0.3	0.15	0.075		1 час 300°C
O1.5_ZnSe_2	ole	230	0.3	0.15	0.3		1 час 300°C
O1_ZnS	ole	230	0.3	0.1		0.1	1 час 300°C
O1.5_ZnS	ole	230	0.3	0.15		0.15	1 час 300°C
O2_ZnS	ole	230	0.3	0.2		0.2	1 час 300°C
O3_ZnS	ole	230	0.3	0.3		0.3	1 час 300°C
O5_ZnS	ole	230	0.3	0.5		0.5	1 час 300°C
O1.5_ZnS_0,5	ole	230	0.3	0.15		0.075	1 час 300°C
O1.5_ZnS_2	ole	230	0.3	0.15		0.3	1 час 300°C
O1_ZnSe_ZnS	ole	230	0.3	0.1	0.1	0.1	1 час 300°C +1 час 300°C
O1.5_ZnSe_ZnS	ole	230	0.3	0.15	0.15	0.15	1 час 300°C +1 час 300°C
O2_ZnSe_ZnS	ole	230	0.3	0.2	0.2	0.2	1 час 300°C +1 час 300°C
O3_ZnSe_ZnS	ole	230	0.3	0.3	0.3	0.3	1 час 300°C +1 час 300°C
O5_ZnSe_ZnS	ole	230	0.3	0.5	0.5	0.5	1 час 300°C +1 час 300°C

3.2.3. Очистка синтезированных образцов

После синтеза образцы необходимо очистить от непрореагировавших прекурсоров и побочных продуктов. Классической методикой очистки образцов от непрореагировавших реагентов считается многократное переосаждение из неполярного растворителя полярными

осадителями. КТ, стабилизированные миристиновой или олеиновой кислотой, синтезированные при высоких температурах синтеза (выше 200 °С), легко осаждаются ацетоном. В реакционную массу добавляли ацетон в объемном соотношении 10:1, смесь центрифугировали в течение 10 минут, после чего практически бесцветный раствор декантировали, а получившийся осадок квантовых точек растворяли в гексане. Очистку переосаждением проводили 2 раза. Образцы, стабилизированные TOP/ТОРО, не удается полностью осадить ацетоном – в растворе остается большое количество КТ. Образцы, стабилизированные TOP/ТОРО, осаждали смесью ацетон-ацетонитрил в объемном соотношении 2:1. Для осаждения смесь добавляли в реакционную массу в десятикратном избытке и центрифугировали в течение 10 минут. КТ, стабилизированные TOP/ТОРО, плохо растворяются в гексане, поэтому после центрифугирования и декантации осадок растворяли в толуоле. Стоит отметить, что количественное выделение КТ из реакционной массы методом переосаждения возможно только в случае образцов, синтезированных при высоких температурах и без избытка стабилизатора, поскольку в остальных случаях в растворе присутствует большое количество органических побочных продуктов или непрореагировавших прекурсоров, которые делают раствор вязким, часто гелеобразным, и мешают отделению КТ от раствора.

В связи с наблюдавшимися трудностями в выделении очищенных образцов нами предложен альтернативный способ очистки образцов – электрофорез. Электрофорез проводили в стеклянной U-образной трубке в ацетоне, в качестве электродов использовали пластинки из нержавеющей стали, расстояние между пластинками составляло 10 см. Для очистки небольшое количество реакционной массы помещали в области катода, осаждение проходило на аноде при напряжении 1 кВ. Отрицательный заряд на поверхности КТ связан с наличием групп CH_3COO^- , растворенных в небольшом количестве в стабилизаторе TOP/ТОРО, либо с наличием групп $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO}^-/\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^-$, которые сами являются стабилизаторами в синтезе. Так, на ИК-спектрах образцов даже после первого переосаждения ацетоном присутствуют пики, соответствующие группам COO^- на поверхности КТ, в том числе и для образцов, стабилизированных TOP/ТОРО (рисунок 45). В таблице 7 представлены характеристические частоты колебаний основных типов групп, присутствующих в образцах.

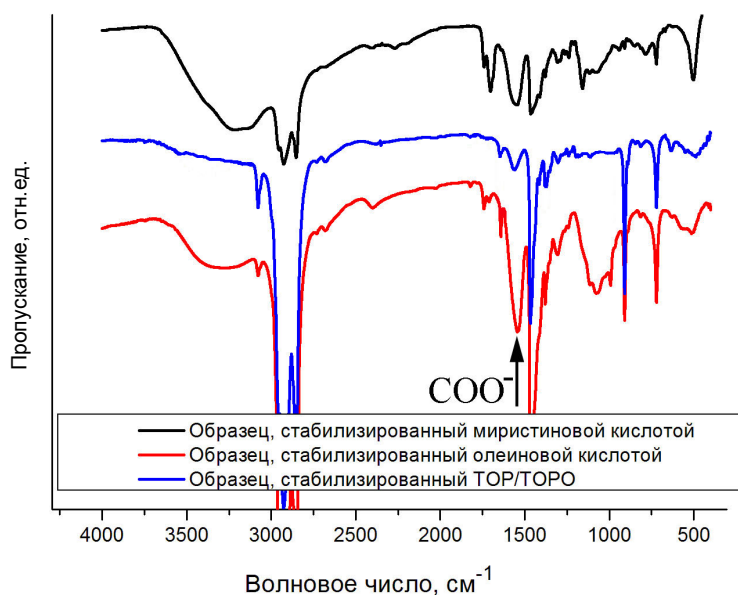


Рисунок 45 - ИК-спектры КТ с разными стабилизаторами

Таблица 7 - Характеристические частоты колебаний [124-126]

Волновые числа, см ⁻¹	Структурные фрагменты, типы колебаний	Комментарий
3600-3000	O-H st	myra, olea, In(OH) ₃
3095-3075	=CH ₂ st	ODE
3000-2840	C-H st	
2440-2275	P-H st	
1765-1645	C=O st	myra, olea
1690-1635	C=C st	ODE
1610-1550	(COO ⁻) st as	
1470-1430	CH ₃ δ as или CH ₂ δ	
1450-1400	(COO ⁻) st sy	
1300-800	-OH	myra, olea, In(OH) ₃
1080-1090	PH ₂ δ	R _n PH _{3-n}
1005-985	CHR=CH ₂	ODE
920-900		
770-720	-(CH ₂) _n -	

Электрофорез проводили до полного обесцвечивания раствора, которое наступало в течение ~1 минуты. Осадок с анода смывали гексаном (в случае образцов, стабилизированных

миристиновой или олеиновой кислотой) или толуолом (в случае образцов, стабилизированных ТОР/ТОРО). Потери образца при таком методе очистки незначительны.

Метод электрофореза также использовали для нанесения образцов КТ в виде пленки на кремниевые подложки для РФА. В этом случае в качестве катода использовали пластинку из нержавеющей стали, а в качестве анода - кремниевую пластинку.

3.2.4. Травление плавиковой кислотой

Травление плавиковой кислотой проводили на воздухе в пластиковых кюветах. Для травления 0.2 мл гексанового или толуольного раствора КТ с известной концентрацией растворяли в 1.3 мл бутанола, добавляли 0.3 ммоль ТОРО, после чего вносили раствор HF в бутаноле (1:10). Часть образцов травили в темноте. Фототравление при дневном освещении проводили в течение нескольких дней, спектры люминесценции снимали через регулярные промежутки времени, чтобы наблюдать изменение оптических свойств с течением времени. Часть образцов помещали в прозрачные фторопластовые кюветы и травили под воздействием ксеноновой лампы ДКсШ-150 с кварцевым конденсором и фильтром БС-8, отсекающим область спектра до 360 нм. Ток в лампе был 7 А, плотность мощности света на образце – 5 Вт/см². В процессе фототравления варьировали продолжительность облучения и количество плавиковой кислоты. Мольное соотношение КТ:HF варьировали от 1:10³ до 1:10⁵. Образцы после фототравления очищали с помощью переосаждения смесью ацетон-ацетонитрил описанным выше способом, с последующим центрифугированием и растворением в гексане или толуоле.

3.2.5. Методы исследования

3.2.5.1. Спектроскопия поглощения

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary 50 Varian в кварцевых и акриловых кюветах с основанием 1x1 см в диапазоне 200-1100 нм. Перед съемкой образцов КТ устанавливали базовую линию по кювете с чистым растворителем. Для записи формы спектра использовали золи наночастиц в гексане или толуоле с оптической плотностью 0.1-0.5 на длине волны первого максимума поглощения. По спектрам поглощения рассчитывали диаметр частиц, исходя из калибровочных графиков из литературных данных (рисунок 9) [40] или из собственных экспериментальных данных ПЭМ. Коэффициент экстинкции определяли из калибровочной зависимости, полученной авторами [39]. Данные калибровочные зависимости применимы для КТ InP размером от 2 до 6 нм. Концентрацию КТ определяли, используя закон Бугера-Ламберта-Бера: $C = A_{350} / (\epsilon_{350} L)$, где A_{350} - коэффициент поглощения для данного образца

на 350 нм; L-длина оптического пути (1 см), ϵ_{350} – коэффициент экстинкции на 350 нм ((моль/см)⁻¹), C – концентрация наночастиц (моль КТ) [53].

3.2.5.2. Фотолюминесцентная спектроскопия (PL), измерение квантового выхода

Для записи спектров люминесценции использовали оптоволоконный спектрометр USB 4000 (Ocean Optics) в диапазоне длин волн 450-1000 нм. Образец возбуждали непрерывным полупроводниковым лазером с длиной волны 405 нм мощностью 40 мВт с диаметром пучка 1 мм. Спектральную зависимость чувствительности прибора откалибровали по вольфрамовой лампе с температурой нити 2600 К. Измерения проводили в кварцевых и акриловых кюветах на воздухе. Для записи формы спектра готовили золи наночастиц с оптической плотностью порядка 0.1-0.5 на длине волны первого экситонного максимума поглощения.

Люминесцентную спектроскопию при низкой температуре (77.4 К) выполняли в кварцевом дюаре с тройными стенками. Пространство между средними и внутренними стенками заполняли жидким азотом, во внутреннюю камеру помещали кремниевую пластинку с нанесенными на нее КТ. Образцы наносили на кремниевые пластины накопыванием гексановых растворов с последующим высушиванием растворителя.

Измерения квантового выхода люминесценции проводили в кварцевой кювете. Образцом сравнения был спиртовой раствор родамина 6Ж с оптической плотностью в диапазоне 0.05-0.1 на длине волны возбуждающего излучения (405 нм). Образцы КТ разбавляли до такой же оптической плотности (относительная погрешность в пределах 5%), затем записывали спектры PL. Квантовый выход рассчитывали по формуле: $QY = QY_{rod} S_{КТ} / S_{rod}$, где QY_{rod} – квантовый выход родамина 6Ж (98%), S_{rod} – площадь пика люминесценции родамина 6Ж, $S_{КТ}$ – площадь люминесцентного пика образца КТ. Из-за близких значений показателей преломления спирта ($n_d = 1.3611 \cdot 10^{20}$), гексана ($n_d = 1.3749 \cdot 10^{20}$) и толуола ($n_d = 1.4960 \cdot 10^{20}$) их влиянием пренебрегали [127].

3.2.5.3. Время-разрешенная спектроскопия

Время-разрешенную спектроскопию использовали для изучения затухания экситонной люминесценции в диапазоне 550-650 нм и примесной люминесценции в диапазоне 650-750 нм. Люминесценцию возбуждали импульсным криптоновым лазером (337.5 нм, 1 мДж, 20 нс, 15 Гц). Излучение образца, после дифракционного монохроматора (МДР-23), регистрировали фотоумножителем ФЭУ62, сигнал с которого согласованным кабелем передавался на вход цифрового осциллографа DSO1202B Huntek (200 МГц). Сигнал регистрировали во временном интервале до 2 мкс после импульса лазера.

3.2.5.4. ИК-спектроскопия

ИК-спектры записывали на Фурье спектрометре Frontier (Perkin-Elmer) с приставкой диффузного отражения (Pike) на воздухе при комнатной температуре в интервале 4000-400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для ИК-спектроскопии образцы наносили на одноразовые золотые зеркала 5x5 мм при помощи электрофореза или высушиванием золь КТ на поверхности зеркала. Расшифровку ИК-спектров проводили с использованием справочных материалов [124-126].

3.2.5.5. Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 на Cu K α излучении ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$). Образцы осаждали из золь КТ электрофорезом на монокристаллических Si <100> подложках, а также простым накапыванием образцов на указанные подложки. Обработку рентгенограмм проводили при помощи программы WinXPow и рентгеновской базы данных PC PDF. Средний размер нанокристаллов рассчитывали по уширению рефлексов на дифрактограммах по формуле Дебая-Шерера: $d = \lambda/\beta \cos\theta$, где d – средний размер нанокристалла (нм), λ - длина волны использованного излучения (нм), β - ширина рефлекса на половине высоты (в радианах и в единицах 2θ), θ - дифракционный угол (в радианах) [128]. Для твердых растворов из величины смещения рефлексов рассчитывали по правилу Брэгга — Вульфа межплоскостные расстояния d : $2d\sin\theta=n\lambda$, где θ - дифракционный угол, λ – длина волны рентгеновского излучения, $n=1, 2, 3$.

3.2.5.6. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)

Определение содержания примеси выполняли с помощью РФЛА на спектрометре Mistral M1 (Bruker), при анодном напряжении 50 кВ с молибденовым фильтром. Время накопления сигнала составляло 900 секунд. Для анализа использовали достаточно концентрированные (~50 мг/мл) золи КТ в ODE. Пробу объемом 0.1 мл помещали в одноразовую пластиковую кювету. В полученных рентгеновских спектрах определяли интегральную интенсивность K α -линий цинка и индия. Отношение интегральной интенсивности линии цинка к интегральной интенсивности линии индия использовали в качестве аналитического сигнала для определения относительного содержания примеси (далее М).

Поскольку легкие элементы, присутствующие в образцах КТ (Н, С, О, Р), не анализируются программным обеспечением прибора, определение содержаний элементов по деконволюции затруднено. Однако определение цинка возможно с помощью стандартных растворов.

В качестве стандартов использовали растворы мирилата индия и мирилата цинка в ODE. Для приготовления стандартов использовали миристиновую кислоту и ацетат индия или ацетат цинка дигидрат. Навески прекурсоров растворяли в ODE при температуре 150 °С и интенсивном перемешивании в токе аргона и выдерживали при этой температуре в течение часа для удаления воды и уксусной кислоты.

Калибровка, полученная с помощью ряда стандартов с элементным содержанием индия, варьирующимся от 0.5 до 3.4 мМ, приведена на рисунке 46. Калибровка, полученная с помощью ряда стандартов с элементным содержанием цинка, варьирующимся от 0.9 до 9.2 мМ, приведена на рисунке 47.

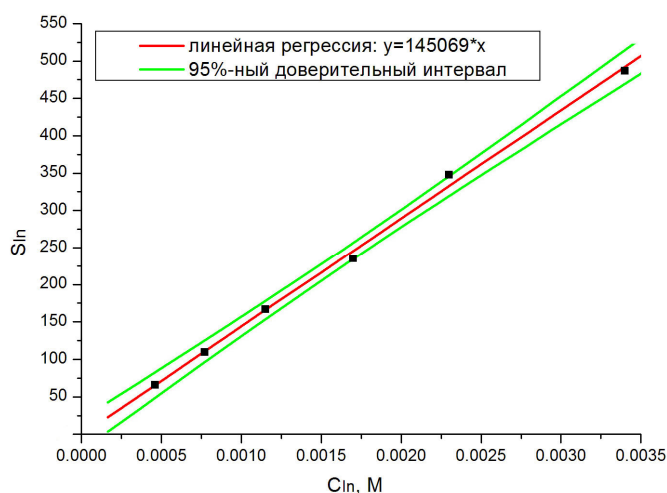


Рисунок 46 - Калибровочная зависимость интегральной интенсивности Ка линий индия от содержания индия в образце

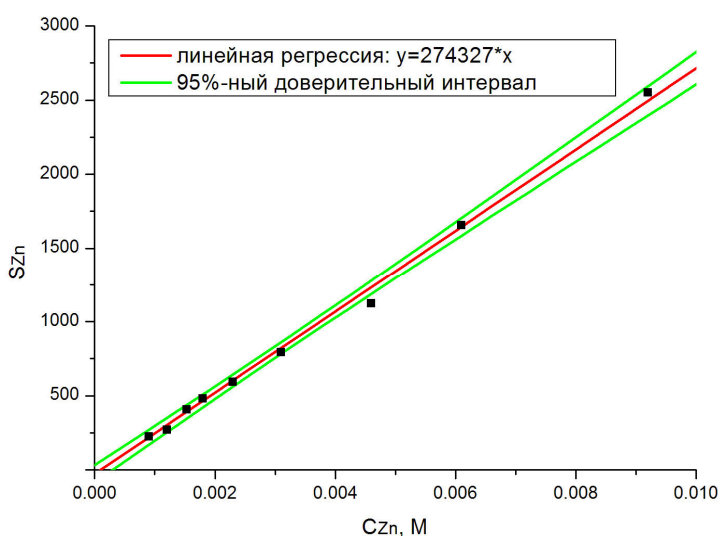


Рисунок 47 - Калибровочная зависимость интегральной интенсивности Ка линий цинка от содержания цинка в образце

Т.к. L-серия In имеет меньшую энергию, чем K-край поглощения Zn, а K-серия In имеет значительно большую энергию, чем K-край поглощения Zn, то, учитывая небольшие концентрации In и Zn, влиянием их друг на друга пренебрегали. Относительное содержание цинка в образце рассчитывали по формуле $M=C_{Zn}/C_{In}=0,529S_{Zn}/S_{In}$, где S_{Zn} и S_{In} - интегральная интенсивность линии цинка и индия соответственно.

3.2.5.7. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

Поскольку легкие элементы, присутствующие в образцах КТ, такие как фосфор, невозможно определять с помощью метода РФЛА, определение соотношения In:P проводили методом ИСП-МС. Измерения проводились на приборе Optima 4300 DV (Perkin Elmer). Прибор градуировали по стандартным растворам, а также по внутреннему стандарту Sc. При анализе использовали линию испускания In при 230.6 нм, а для P - при 214.9 нм.

Гексановые или толуольные золи квантовых точек InP выпаривали феном до постоянной массы в тарированных стеклянных пузырьках на 5 мл. Масса порошка КТ была не менее 5 мг. В пузырек добавляли 2 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривали досуха, затем добавляли еще 1 мл кислоты, нагревали до появления паров и охлаждали. Таким образом избавлялись от органических примесей. Концентрированный раствор переносили в мерную колбу на 25 мл, доводили дистиллированной водой до метки и анализировали.

3.2.5.8. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

ПЭМ образцов выполняли на микроскопе LEO912 AB OMEGA при 100 кэВ. Микроскоп позволяет наблюдать контрастные объекты размером от 1-1.5 нм с разрешением 0.3 нм. Просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР), а так же электронную дифракцию, выполняли на микроскопе Tecnai G2 30 UT (LaB6) при 300 кэВ с разрешением 0.17 нм и оборудованным EDX-детектором. Темнопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ), полученная в электронах с большим углом рассеяния (HAADF-STEM), а также EDX-картирование, выполнены на абберационно скорректированном микроскопе JEM ARM200F cold FEG при 80 кэВ с разрешением 0.07 нм. Часть образцов исследовали на FEI Titan 80-300 при 200 кэВ в режиме HAADF-STEM. Образцы готовили разбавлением гексанового или толуольного золя до концентраций порядка десятка мкг КТ на мл. Затем растворы накапывали на медные сеточки для микроскопии с тонкой углеродной пленкой. Изображения с микроскопа обрабатывали полуавтоматически и автоматически с помощью программы Image Pro Plus 6.0. Распределение по размерам КТ определяли для выборок из около 300 наночастиц.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Нелегированные квантовые точки InP

Перед тем как синтезировать легированные образцы КТ In(Zn)P с помощью метода с использованием фосфина в качестве источника фосфора необходимо определить влияние основных параметров синтеза на свойства нелегированных КТ. Общим для всех синтезов оставалось количество фосфина в синтезе, а также время, в течение которого образец выдерживали при температуре синтеза после пропускания фосфина. Фосфин во всех синтезах попускали в большом избытке (более чем в десятикратном по отношению к индию). Время выдерживания раствора КТ при температуре синтеза после пропускания фосфина для большинства образцов (кроме закаленных) составляло 15 минут. В процессе синтеза нелегированных образцов варьировали следующие параметры: температура синтеза, тип стабилизатора, мольное соотношение In:стабилизатор.

4.1.1. Общая характеристика полученных квантовых точек

В результате работы получена серия растворов, представляющих собой золи КТ InP в ODE. Растворы образцов, синтезированных при низких температурах (160 °C-200 °C), бледно-желтые, практически бесцветные, концентрация КТ InP в образце очень маленькая, растворы содержат большое количество непрореагировавших прекурсоров. Это сильно затрудняет отделение КТ от реакционной массы. Растворы КТ, синтезированных при более высоких температурах, наоборот имеют очень интенсивную окраску. Такие образцы практически не содержат органических примесей и непрореагировавших реагентов, легко переосаждаются ацетоном. Однако, образцы, стабилизированные TOP/ТОРО и синтезированные при температуре выше 260°C, невозможно выделить из реакционной массы из-за частичного разрушения стабилизатора, что приводит к слипанию частиц и выпадению их в нерастворимый осадок. Для образцов, стабилизированных миристиновой или олеиновой кислотой, такого слипания не наблюдается.

Скорость окрашивания раствора прекурсоров после пропускания фосфина зависит от температуры синтеза: при низких температурах происходит постепенное окрашивание раствора из бледно-желтого в оранжевый, а затем в красный (в случае TOP/ТОРО-образцов) или коричневый (в случае образцов, стабилизированных органической кислотой). При высоких температурах синтеза раствор окрашивается в красный или коричневый цвет практически мгновенно после пропускания фосфина.

4.1.2. Очистка синтезированных образцов

После синтеза образцы необходимо очистить. Традиционно для очистки КТ используют метод осаждения полярным осадителем из неполярного растворителя с последующим растворением в неполярном растворителе. Для того чтобы увеличить скорость осаждения КТ, необходимо центрифугирование. Во время постсинтетической очистки из образца удаляется большая часть непрореагировавших прекурсоров и побочных продуктов реакции, которые остаются в растворе. Однако, поскольку скорость оседания пропорциональна объему частицы (см. пункт 2.4.3.1, [101]), часто оказывается невозможным осаждение самых мелких нанокристаллов, в результате чего происходит частичная потеря образца. Для того чтобы избежать потерь образца, применяют скоростные центрифуги, а также используют жесткие осадители (например, этанол). Однако при воздействии на КТ жестких осадителей с поверхности КТ удаляется часть стабилизатора, что сопровождается потерей растворимости КТ. В случае, когда в образце присутствует большое количество побочных продуктов, раствор становится вязким, часто гелеобразным, в результате этого потери образца при очистке методом осаждения становятся еще более существенными. Захват гелеобразных побочных продуктов при осаждении в осадок приводит к слипанию КТ, которое затрудняет последующее переведение образца в неполярный растворитель, что также приводит к потерям образца после очистки. Таким образом, важной задачей является разработка метода очистки КТ, который позволял бы выделить КТ из реакционной массы без потерь и с наименьшим содержанием непрореагировавших прекурсоров и побочных продуктов. Таким методом является предложенный нами метод электрофореза КТ.

Влияние постсинтетической очистки на состав и свойства КТ исследовали на примере образца M260 – образец, синтезированный при 260 °С и стабилизированный миристиновой кислотой. Образец M260 представляет собой насыщенный темно-коричневый раствор, содержащий небольшое количество непрореагировавших прекурсоров. Образец практически не люминесцирует сразу после синтеза (квантовый выход люминесценции <0.3 %). Часть образца очищали многократным переосаждением ацетоном, другую часть образца многократно очищали методом электрофореза. Для качественного анализа состава поверхности КТ после каждой очистки записывали ИК-спектр. Кроме того, ИК-спектр записывали через 30 дней после последней очистки с целью определить, как изменяется поверхность КТ со временем. Образцы хранили в стеклянных виалах с крышкой в темноте. За изменением оптических свойств наблюдали с помощью спектроскопии поглощения и люминесценции. Контроль над распределением частиц по размерам в процессе очистки осуществляли с помощью спектроскопии поглощения.

На рисунке 48 представлены спектры поглощения M260 до очистки и после многократного переосаждения ацетоном. Отчетливо видно, что эти спектры совпадают. Спектр поглощения M260, очищенного электрофорезом также совпадает со спектром поглощения неочищенного образца (приложение 1), откуда следует, что в процессе очистки как методом переосаждения, так методом электрофореза, не происходит фракционирования образцов по размерам.

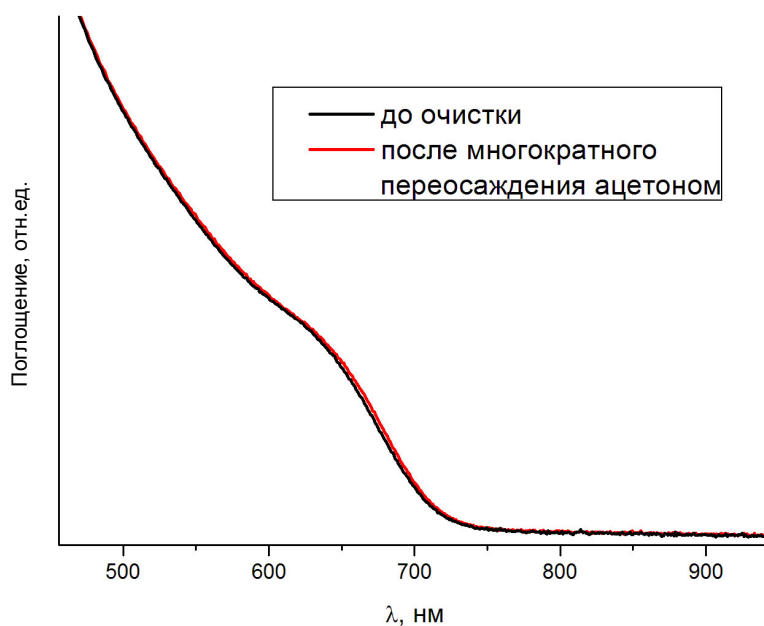


Рисунок 48 - Спектры поглощения образца M260 до очистки и после многократного переосаждения ацетоном

4.1.2.1. Очистка методом переосаждения ацетоном

ИК-спектроскопия позволяет по характерным колебаниям качественно определить состав поверхности образца. На рисунке 49 представлена эволюция ИК-спектра образца в процессе осаждения ацетоном (поскольку ИК-спектры второй и последующих очисток совпадают, представлены спектры только после первой и после второй очистки), а также ИК-спектры записанные через 30 дней после очистки. Отнесение пиков представлено в таблице 7.

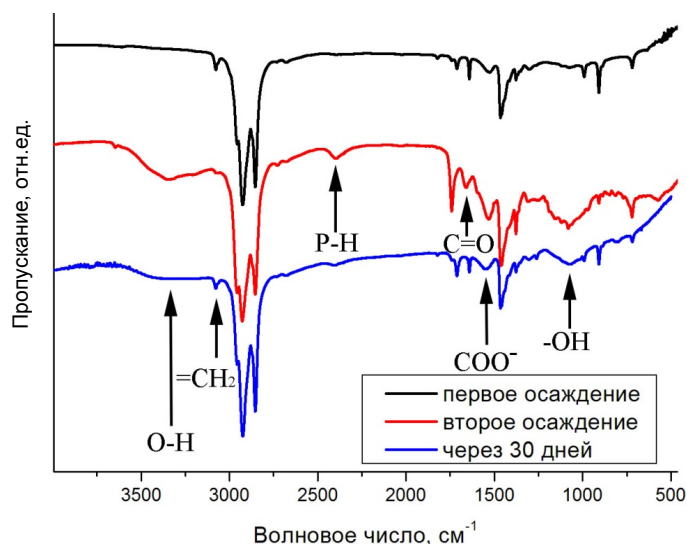


Рисунок 49 - ИК-спектры образца M260, на разных этапах очистки переосаждением ацетоном

В первую очередь, на ИК-спектрах можно выделить колебания, характерные для групп, входящих в состав органических молекул стабилизатора: C-H, CH_3 δ as или CH_2 δ , $-(\text{CH}_2)_n-$, которые являются общими для всех стадий очистки. Кроме того, на ИК-спектрах всех стадий очистки присутствуют пики, соответствующие колебаниям $=\text{CH}_2$ st, $\text{C}=\text{C}$ st, $\text{CHR}=\text{CH}_2$. Это говорит о том, что в результате очистки образца методом переосаждения не удается до конца избавиться от примеси растворителя ODE.

Кроме упомянутых выше колебаний, на спектре образца после первой очистки присутствуют колебания COO^- st as. Мирикат ион присутствует в образце в виде стабилизатора, координирующего атомы индия на поверхности КТ. Также мирикат ион может присутствовать в виде небольшого количества непрореагировавших мириката индия или миристиновой кислоты, которые вместе с растворителем ODE не до конца отмываются в процессе первой очистки. Колебания, характерные для органических кислот ($\text{C}=\text{O}$ st, O-H st, -OH), на спектре отсутствуют. Это позволяет заключить, что после первой очистки в образце нет свободной миристиновой кислоты. На рисунке 50 (а) представлено схематичное изображение КТ InP после первой стадии очистки.

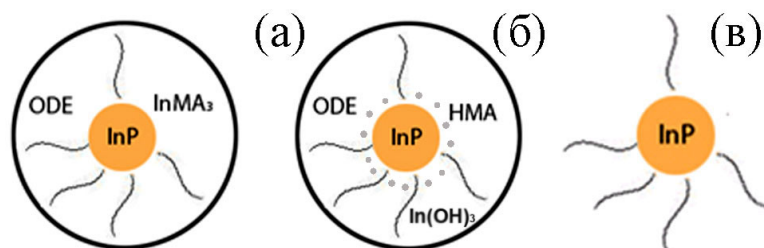
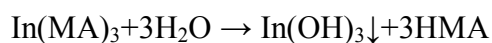
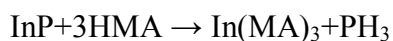


Рисунок 50 - Вид КТ на разных этапах очистки (а) после первой очистки, (б) после второй очистки переосаждением, (в) после второй очистки электрофорезом.

В процессе второй очистки мирилат индия подвергается гидролизу из-за присутствующей в осадителе воды:



При этом на ИК-спектрах появляются пики, соответствующие колебаниям C=O st, O-H st и -OH, характерные для миристиновой кислоты и гидроксида индия. На рисунке 50 (б) представлено схематичное изображение КТ InP после второй стадии очистки. Со временем миристиновая кислота, появившаяся в результате гидролиза, постепенно растворяет поверхность КТ InP и, координируя атомы индия, стабилизирует ее поверхность:



Об этом свидетельствует появления на ИК-спектре образца после второй очистки пика, соответствующего колебаниям P-H. Через 30 дней в результате взаимодействия миристиновой кислоты с поверхностью КТ в образце практически не остается свободной миристиновой кислоты. На спектре образца через 30 дней после очистки, также как и на спектре после первой очистки, отсутствует пик колебаний C=O st, характерных для органических кислот. Интенсивность пиков, соответствующих колебаниям O-H st и -OH, уменьшается, однако эти пики не пропадают полностью, поскольку колебания O-H st и -OH характерны как для миристиновой кислоты, так и для гидроксида индия, примесь которого остается в образце в небольшом количестве. По мере расходования миристиновой кислоты, происходит уменьшение количества оборванных связей индия на поверхности КТ, что приводит к небольшому увеличению интенсивности люминесценции – квантовый выход составляет ~1 %.

Известно, что интенсивность люминесценции может возрастать с течением времени также из-за окисления поверхности КТ кислородом воздуха. Для того, чтобы доказать, что интенсивность люминесценции увеличивалась именно в результате гидролиза, проверяли люминесцентные свойства образцов сравнения: дегазированные и запаянные в ампулы реакционную массу и очищенный многократным переосаждением образец. Спустя 30 дней реакционная масса не люминесцировала, в то время как квантовый выход образца, очищенного многократным переосаждением, составлял ~1% даже без доступа кислорода.

4.1.2.2. Очистка методом электрофореза

Метод электрофореза позволяет количественно выделять КТ из реакционной массы. Также, как и в случае очистки методом осаждения, при использовании электрофореза, для наиболее полной очистки образца необходимо многократное (не менее, чем двукратное) повторение процесса. После первой очистки методом электрофореза, также как и после первой очистки методом осаждения, в образце присутствуют примесь ODE и мирилат ион, который может находиться в образце как стабилизатор, координирующий атомы индия на поверхности

КТ, а также в виде небольшого количества непрореагировавшего миристана индия. Об этом свидетельствуют пики на ИК-спектре, соответствующие колебаниям $=CH_2$ st, $C=C$ st, $CHR=CH_2$, COO^- st as (рисунок 51). Схематичное изображение КТ после первой очистки методом электрофореза аналогично представленному на рисунке 50 (а).

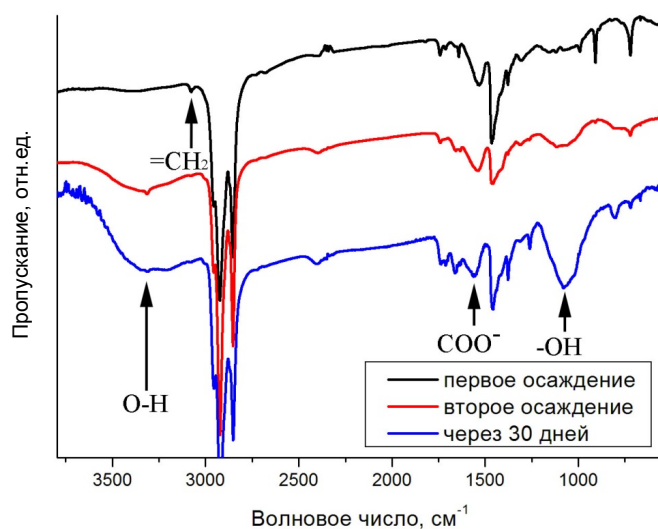


Рисунок 51 - ИК-спектры образца M260, на разных этапах очистки электрофорезом

В процессе второго осаждения электрофорезом ODE полностью смывается с поверхности КТ (рисунок 50 (в)), а также происходит гидролиз миристана индия с образованием $In(OH)_3$, о чем свидетельствует увеличение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям $C=O$ st, $O-H$ st, $-OH$. Интенсивность этих пиков продолжает постепенно увеличиваться в течение 30 дней. Таким образом, после многократной очистки методом электрофореза вследствие того, что очищенная от ODE поверхность КТ становится более доступной молекулам воды, находящимся в воздухе, происходит ее постепенная дестабилизация. Из-за плохой стабилизации поверхности КТ, очищенные методом электрофореза, не люминесцируют.

В дополнение к спектрометрическим методам проводили сравнительный анализ изображений, полученных ПЭМ (рисунок 52), для образцов, очищенных различными способами. Все частицы, независимо от способа очистки, имеют сферическую форму со средним диаметром 4-5 нм. Отличительной особенностью этих изображений является взаимное расположение частиц относительно друг друга: КТ, очищенные осаждением ацетоном, распределены равномерно, на больших расстояниях друг от друга, поскольку слой ODE мешает КТ сблизиться (рисунок 52 (а)). В то же время КТ, очищенные методом электрофореза, при высушивании золя собираются в кучки (рисунок 52 (б)) за счет Ван-дер-Ваальсовых сил,

расстояние между КТ в которых определяется толщиной оболочек и глубиной их взаимопроникновения (1-3 нм).

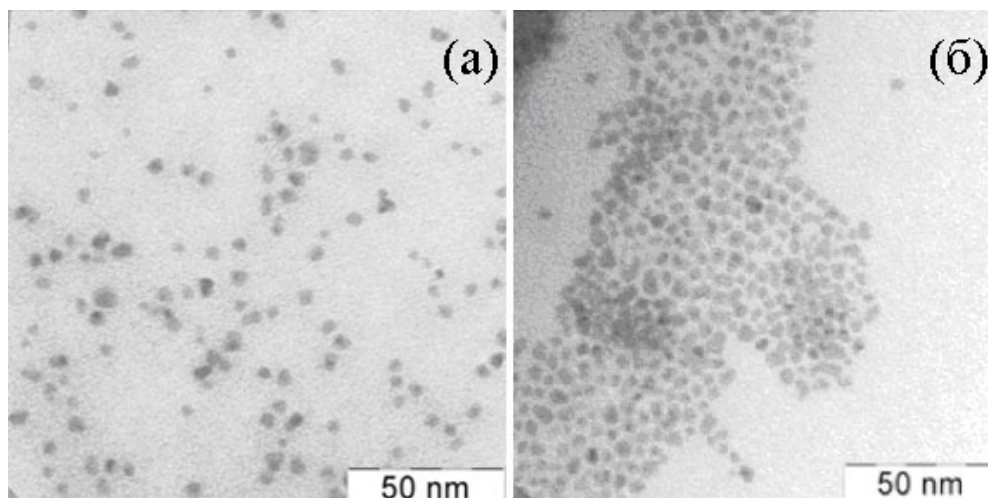


Рисунок 52 - ПЭМ образца M260, очищенного (а) методом переосаждения ацетоном, (б) электрофорезом

Результаты, полученные для образца M260, в общем, характерны и для других образцов. Однако, образцы, синтезированные при низких температурах синтеза, содержат большое количество непрореагировавшей реакционной массы, которая делает образец вязким. В результате, при очистке низкотемпературных образцов методом переосаждения, теряется большая часть КТ. Поэтому количественное выделение КТ из реакционной массы методом переосаждения возможно только в случае образцов, синтезированных при высоких температурах. Электрофорез позволяет выделить КТ из реакционной массы практически без потерь. Аналогичные зависимости наблюдаются для образцов, стабилизированных олеиновой кислотой, однако контролировать с помощью ИК-спектроскопии степень очистки олеиновых образцов от ODE не представляется возможным из-за наличия в цепочке олеиновой кислоты двойной связи. Очистка методом электрофореза для образцов, стабилизированных TOP/ТОРО, возможна только на первой стадии, пока в образце присутствует примесь ацетата индия, благодаря которому КТ притягиваются к аноду.

Обобщив результаты, полученные для разных методов очистки, можно сделать следующие выводы:

1) В результате очистки методом осаждения полярным осадителем не удастся полностью очистить образец КТ от побочных соединений: миристана или олеата индия, ODE, что в случае низкотемпературного синтеза, когда раствор становится вязким, приводит к существенным потерям образца. Гидролиз карбоксилата индия водой, присутствующей в ацетоне, приводит к появлению в образцах примеси гидроксида индия. Кроме того, в результате гидролиза

образуется небольшое количество карбоновой кислоты, которая постепенно пассивирует поверхность КТ и, тем самым, способствует небольшому увеличению интенсивности люминесценции (КВ ~ 1 %).

2) Метод электрофореза - эффективный метод, позволяющий количественно выделить синтезированные КТ из реакционной массы, в том числе из вязких растворов. Однако в результате очистки поверхность КТ становится более доступной для воздействия окружающей среды. В результате гидролиза в процессе очистки методом электрофореза, также как и в случае очистки методом осаждения, в образце появляется примесь гидроксида индия.

Все приведенные ниже результаты получены для образцов, очищенных от реакционной массы методом электрофореза. В некоторых случаях, когда концентрация побочных продуктов невысока или в случае образцов, стабилизированных ТОР/ТОРО, использовали метод осаждения полярным осадителем.

4.1.3. Фазовый состав полученных квантовых точек

Фазовый состав образцов, синтезированных с помощью метода синтеза с использованием фосфина, определяли методом рентгеновской дифракции. Было установлено, что все образцы, стабилизированные ТОР/ТОРО содержат только одну фазу не зависимо от температуры синтеза: три основных рефлекса на дифрактограмме (рисунок 53) соответствуют отражениям от семейств плоскостей 111, 220, 311 гранцентрированной кубической ячейки фосфида индия с параметром $a \approx 5.9 \text{ \AA}$ (F-43m, PDF 32-452). Рефлексы на рентгенограмме уширены, что говорит о маленьком размере полученных кристаллов. По формуле Дебая-Шерера оценили средний размер частиц $d \sim 3\text{-}5 \text{ нм}$.

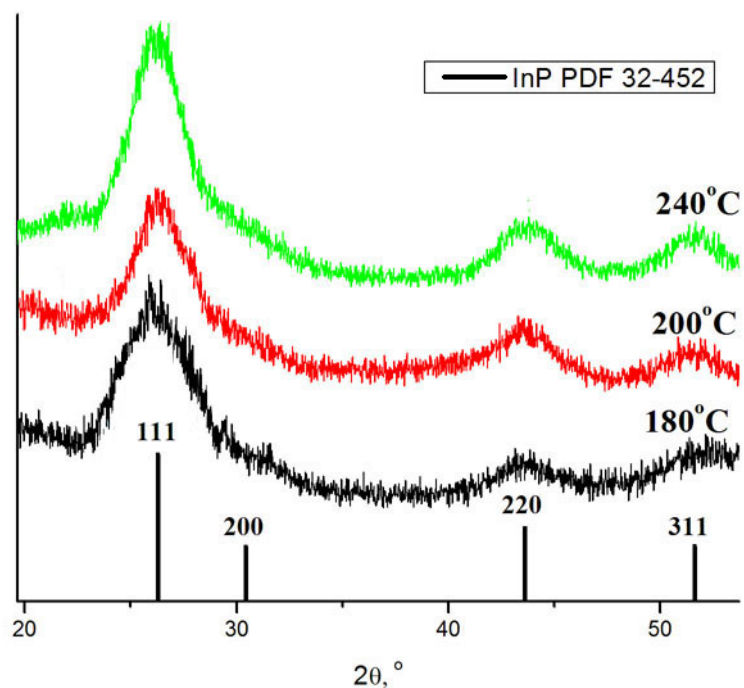


Рисунок 53 – Дифрактограммы образцов, стабилизированных ТОР/ТОРО, синтезированных при различных температурах

Методом рентгеновской дифракции установлено, что образцы, стабилизированные миристиновой или олеиновой кислотой, синтезированные при температурах 240 °C и выше, также однофазны и представляют собой нанокристаллический фосфид индия. При температурах синтеза, начиная с 220 °C и ниже, в образцах наблюдается небольшое количество примеси гидроксида индия $\text{In}(\text{OH})_3$. Понижение температуры синтеза приводит к увеличению количества гидроксида индия (рисунок 54, приложение 2).

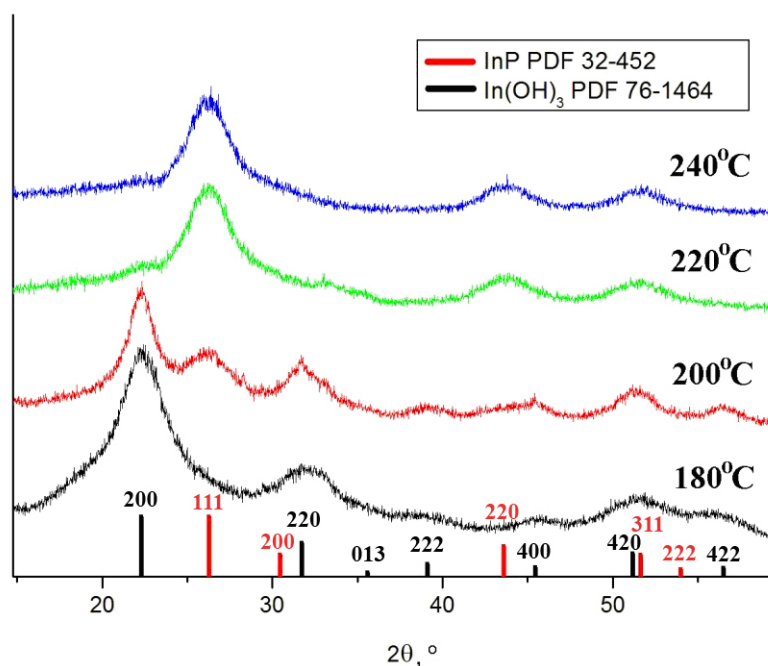


Рисунок 54 - Дифрактограммы образцов, стабилизированных миристиновой кислотой, синтезированных при различных температурах

Ранее (см. пункт 4.1.2.) было установлено, что к образованию примеси гидроксида индия приводит гидролиз непрореагировавшего миристана или олеата индия в образцах в процессе постсинтетической очистки (как при очистке осаждением, так при очистке электрофорезом) или при взаимодействии с парами воды в атмосфере при хранении. В образцах, синтезированных при низкой температуре, присутствует большое количество непрореагировавшего прекурсора индия, таким образом, в этих образцах наблюдаются больше примеси гидроксида индия. Для подтверждения этой гипотезы мы провели синтез с миристиновой кислотой в качестве стабилизатора при 160°C. В этом синтезе фосфин пропускали в количестве в 5 раз большем, чем в стандартном синтезе, для того, чтобы индий-содержащий прекурсор прореагировал полностью. В результате получили насыщенный раствор, который практически не содержал непрореагировавших прекурсоров. По данным РФА после очистки такой образец содержал только одну фазу – нанокристаллический фосфид индия (приложение 3). Примеси гидроксида индия также не содержится в образцах, стабилизированных ТОР/ТОРО, поскольку он образует прочные In-ТОРО комплексы, что препятствует гидролизу на поверхности КТ.

4.1.4. Элементный состав полученных квантовых точек

В таблице 8 представлены результаты химического анализа, полученные методом ИСП-МС для серии образцов, стабилизированных миристиновой кислотой, а также для нескольких образцов, стабилизированных олеиновой кислотой и ТОР/ТОРО. Проведенный анализ

показывает, что все образцы имеют схожий элементный состав, который немного изменяется в зависимости от типа стабилизатора, а также от размера частиц. Все образцы имеют массовую долю In+P в пределах 45-65% массы образца, и эта массовая доля пропорциональна среднему размеру частиц, рассчитанному из спектров поглощения (см. пункт 4.1.6.1), что может свидетельствовать о хорошей пассивации поверхности КТ стабилизатором. Соотношение $n_{In}:n_P$ для всех образцов немного больше единицы, причем с понижением температуры синтеза избыток индия в образце увеличивается.

Таблица 8 – Результаты химического анализа образцов КТ InP

Название образца	С, мг/л		$n_{In}:n_P$	d, нм	массовая доля In+P, %
	In	P			
M200	105.0	23.2	1.22	4.1	61
M220	101.6	24.8	1.11	4.2	61
M240	102.8	25.8	1.07	4.5	63
O240	87.9	21.4	1.08	4.2	52
T200	72.5	19.2	1.02	3.9	46

4.1.5. Морфология полученных квантовых точек

Морфологию частиц исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Все синтезированные частицы имеют форму, близкую к сферической, размер частиц варьируется в диапазоне 2-7 нм со средней дисперсией по размерам не более 20%. В качестве примера на рисунке 55 (а) представлено HAADF-STEM изображение образца M260. На рисунке 55 (б) представлено распределение частиц этого образца по размерам, полученное обработкой HAADF-STEM изображения. С помощью просвечивающей электронной микроскопии с этого образца также получена электронная дифракция (рисунок 55 (а)), которая соответствует гранецентрированной кубической ячейке фосфида индия с параметром $a \approx 5.9 \text{ \AA}$ (PDF 32-452). На этом же рисунке представлено HAADF-STEM изображение с высоким разрешением отдельной КТ - проекция на плоскость [011]. EDX-анализ (рисунок 56) подтверждает наличие в образце индия и фосфора в мольном соотношении 1.14:0.86, что хорошо согласуется с данными химического анализа методом ИСП-МС (таблица 8).

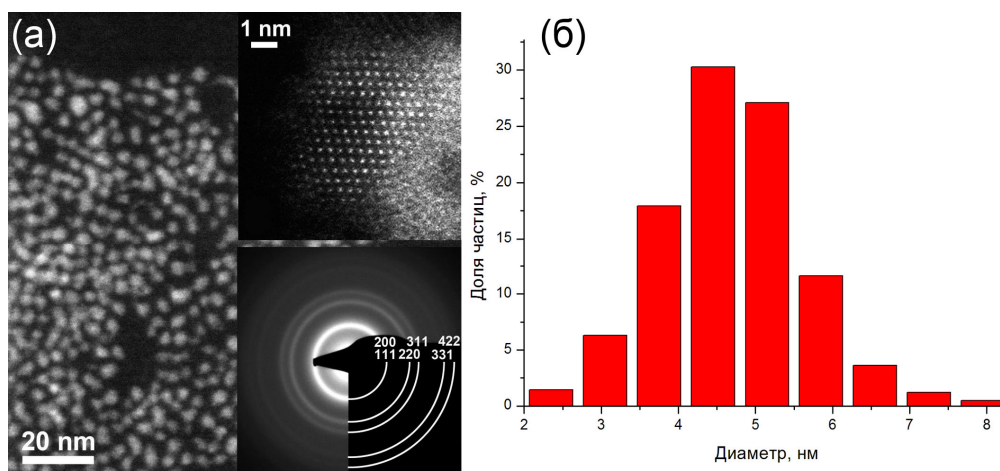


Рисунок 55 – (а) HAADF-STEM изображение образца M260, (б) распределение по размерам КТ образца M260

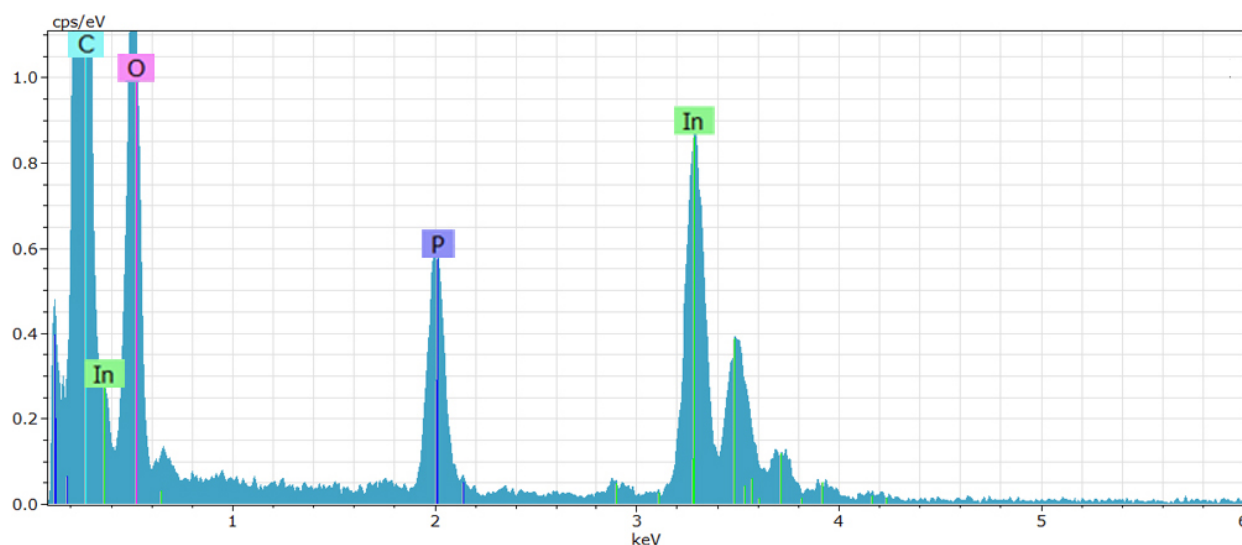


Рисунок 56 – EDX-спектр образца M260

4.1.6. Оптические свойства полученных квантовых точек

4.1.6.1. Спектроскопия поглощения

Метод оптической спектроскопии использовали для исследования влияния условий синтеза на распределение по размерам синтезированных образцов КТ. На рисунке 57 представлены спектры поглощения частиц, синтезированных при различных температурах и стабилизированных различными стабилизаторами. Полосы на спектрах поглощения не имеют ярко-выраженной формы, скорее напоминают плечо, что говорит о достаточно большой полидисперсности частиц. В общем случае, при увеличении температуры синтеза увеличивается средний размер частиц и наблюдается смещение полос экситонного поглощения в сторону больших длин волн. Также с ростом температуры синтеза экситонная полоса

становится более размытой. То есть при высоких температурах синтеза распределение частиц по размерам более широкое.

На рисунке 58 представлена зависимость ширины запрещенной зоны КТ от температуры синтеза для различных типов стабилизатора.

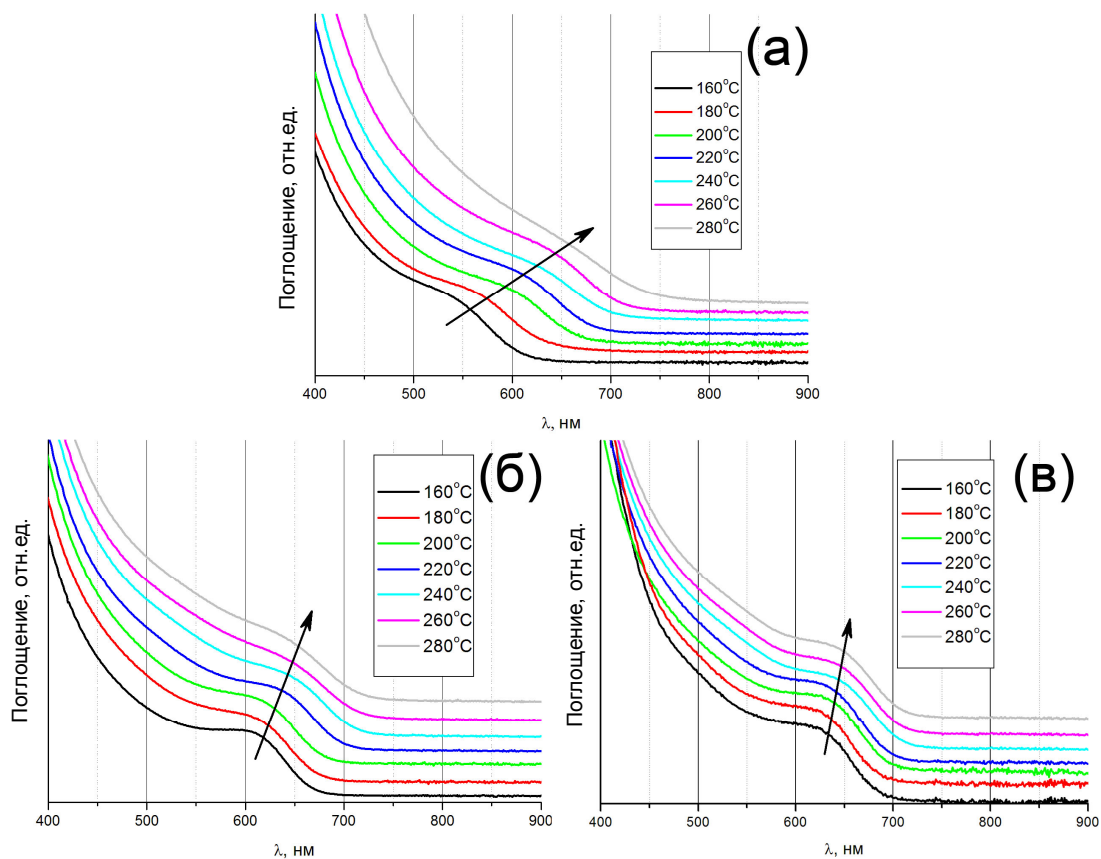


Рисунок 57 - Спектры поглощения образцов, синтезированных при различных температурах и стабилизированных (а) ТОР/ТОРО, (б) миристиновой кислотой, (в) олеиновой кислотой

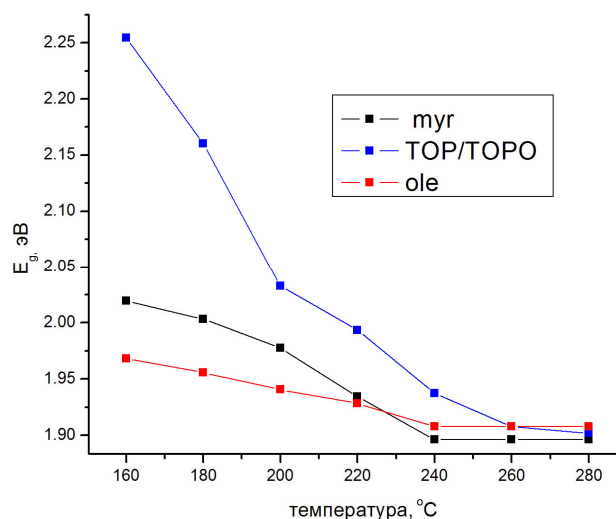


Рисунок 58 - Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры синтеза для образцов с различными стабилизаторами

Как видно из рисунка 58, средняя ширина запрещенной зоны образцов, стабилизированных TOP/ТОРО, сильно зависит от температуры синтеза и монотонно уменьшается с ростом температуры синтеза. Средняя ширина запрещенной зоны для образцов, стабилизированных миристиновой кислотой, уменьшается при увеличении температуры синтеза до ~ 240 °C, после чего перестает изменяться. Ширина запрещенной зоны частиц, стабилизированных олеиновой кислотой, гораздо слабее зависит от температуры синтеза.

Интересной особенностью отличаются спектры поглощения закаленных образцов, синтезированных при низких температурах - до 200 °C (рисунок 59). На спектрах поглощения присутствует четкий узкий пик при ~ 400 нм. Причем положение этого пика не меняется при изменении температуры синтеза в диапазоне 160-200 °C (рисунок 59 (а)). При увеличении температуры этот пик размывается, а в области 600 нм появляется плечо, характерное для КТ, синтезированных без закаливания. При температуре синтеза выше 200 °C узкий пик полностью исчезает. Обнаруженный нами пик на 400 нм соответствует кластерам с «магическим размером», появление которого уже позднее было объяснено в литературе [16] (см. пункт 2.4.2). Рост КТ через стадию формирования такого кластера приводит к широкому распределению по размерам частиц и, как следствие, размытому пику поглощения. Эти кластеры устойчивы некоторое время во время синтеза при низких температурах, поэтому при закаливании образцов можно обнаружить пик на спектрах поглощения при ~ 400 нм. После синтеза такие кластеры могут храниться в сухом виде или при заморозке (~ 0 °C). При комнатной температуре кластеры постепенно деградируют (рисунок 59 (б)). Появление кластеров с «магическим размером» характерно для образцов, стабилизированных миристиновой и олеиновой кислотой. Для образцов, стабилизированных TOP/ТОРО, формирование таких кластеров при закаливании не

удалось обнаружить, поскольку концентрация КТ в этих образцах слишком маленькая для возможности исследования образца.

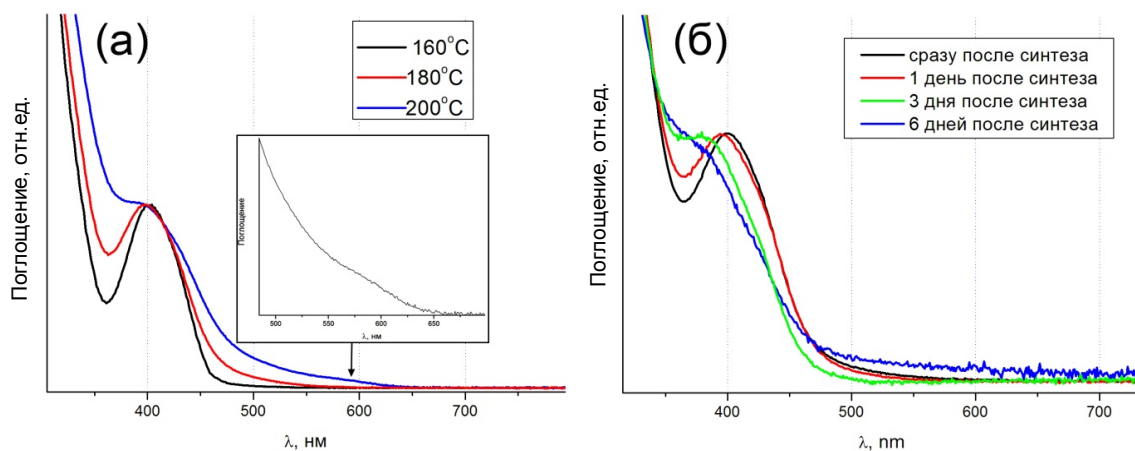


Рисунок 59 – (а) Спектры поглощения закаленных образцов, синтезированных при различных температурах: M160охл, M180охл, M200охл (б) Изменение спектра поглощения образца M160охл

Как известно (см. пункт 2.2), спектроскопию поглощения можно использовать для определения размера частиц, основываясь на зависимости $E_g(r)$, не прибегая к использованию ПЭМ, которая является достаточно сложным и трудоемким методом. Однако для определения размера частиц с помощью спектроскопии поглощения необходимо построение калибровочных зависимостей. В нашей работе калибровочную зависимость получали, сопоставляя данные о среднем размере частиц, полученные ПЭМ, с положением максимумов на спектрах оптического поглощения нелегированных частиц. На рисунке 60 представлена зависимость длины волны экситонной полосы поглощения от диаметра частиц. В таблице 9 представлено сопоставление наших данных и данных, рассчитанных с помощью калибровочной зависимости из литературы [40]. Как видно, данные неплохо соответствуют друг другу, хотя наши данные немного завышены. Это может быть связано со способом обработки изображения ПЭМ. Завышение результатов возможно и по другой причине: на поверхности нелегированных частиц присутствует небольшой аморфизованный слой, который виден на изображениях ПЭМ с малым увеличением, но не оказывает влияния на ширину запрещенной зоны КТ, а значит, и на положение полос поглощения и люминесценции. Чтобы оценить реальный размер кристаллического ядра, необходимо использовать ПЭМВР, которая является гораздо более трудоемким методом анализа. Однако использование ПЭМ с малым увеличением для построения калибровочных зависимостей для оценки размера КТ по спектрам поглощения является также целесообразным, поскольку толщина аморфного слоя небольшая и, как правило,

постоянная. При этом размер частиц, рассчитанный по калибровочной зависимости с использованием ПЭМ с малым увеличением, окажется лишь немного выше, чем рассчитанный по калибровочной зависимости с использованием ПЭМВР.

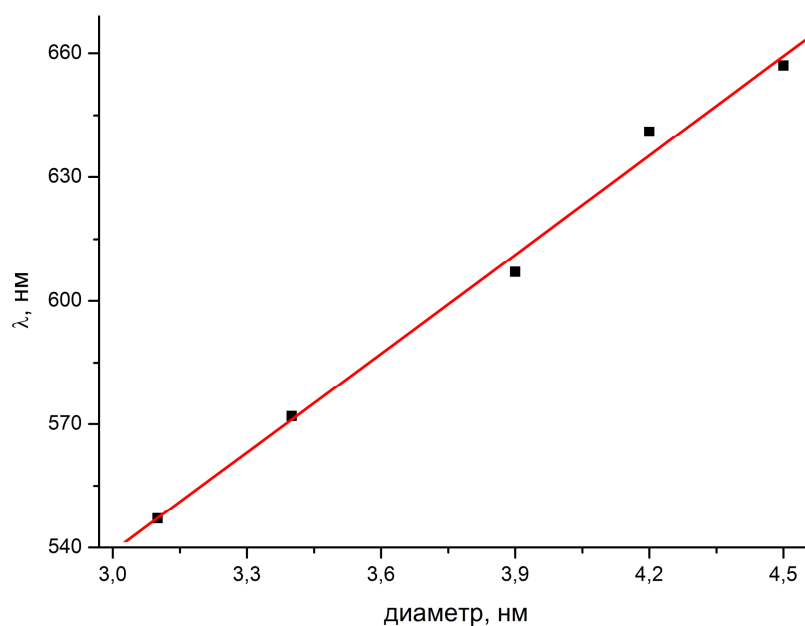


Рисунок 60 – Калибровочная зависимость длины волны максимума экситонного поглощения от диаметра частиц

Таблица 9 - Сопоставление диаметра частиц и длины волны экситонной полосы поглощения

Название образца	λ, нм	диаметр, нм наши данные	диаметр, нм [40]
T160	547	3.1	2.8
T180	572	3.4	3.2
T200	607	3.9	3.5
M220	641	4.2	3.9
M240	657	4.5	4.2

4.1.6.2. Люминесцентная спектроскопия

Полоса на спектрах люминесценции сдвинута в область больших длин волн по отношению к экситонной полосе на спектре поглощения (рисунок 61) – наблюдается так называемый нерезонансный Стоксов сдвиг. Величина Стоксова сдвига для образцов,

синтезированных с помощью метода с использованием фосфина, – 30-50 нм, что хорошо согласуется с литературными данными для других методов синтеза КТ InP [45]. Как правило, интенсивность люминесценции КТ InP очень низкая из-за оборванных связей фосфора на поверхности КТ. Сразу после синтеза КТ практически не люминесцируют (квантовый выход люминесценции <math><0.3\%</math>). После очистки, а также спустя некоторое время из-за окисления поверхности, интенсивность люминесценции немного увеличивается (квантовый выход люминесценции $\sim 1\%$). Характерной особенностью спектров люминесценции чистых нелегированных образцов является “красный горб” – широкая полоса люминесценции 700-900 нм, которая связана с поверхностными дефектами и характерна для большинства КТ (A2B6, A3B5, A4 и др.). В случае КТ InP полоса люминесценции в длинноволновой области спектра отвечает оборванным связям индия и исчезает при добавлении избыточного количества стабилизатора, координирующего атомы индия на поверхности (рисунок 62). При нехватке стабилизатора на поверхности КТ присутствует большое количество дефектов и относительная интенсивность длинноволновой полосы люминесценции высока. При этом, независимо от количества стабилизатора, квантовые выходы люминесценции образцов не превышают 1%. Кроме того, избыточное количество стабилизатора приводит к увеличению количества побочных продуктов в реакционной массе после синтеза, повышению вязкости растворов, в результате чего такие растворы плохо поддаются очистке. Таким образом, в большинстве синтезов брали мольное соотношение $n_{\text{In}}:n_{\text{стабилизатор}}=1:3$.

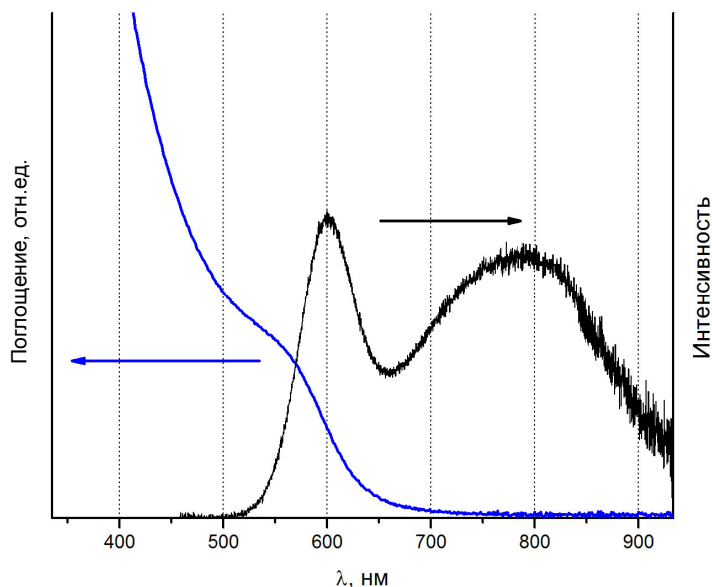


Рисунок 61 - Спектры поглощения и люминесценции образца T180 сразу после синтеза

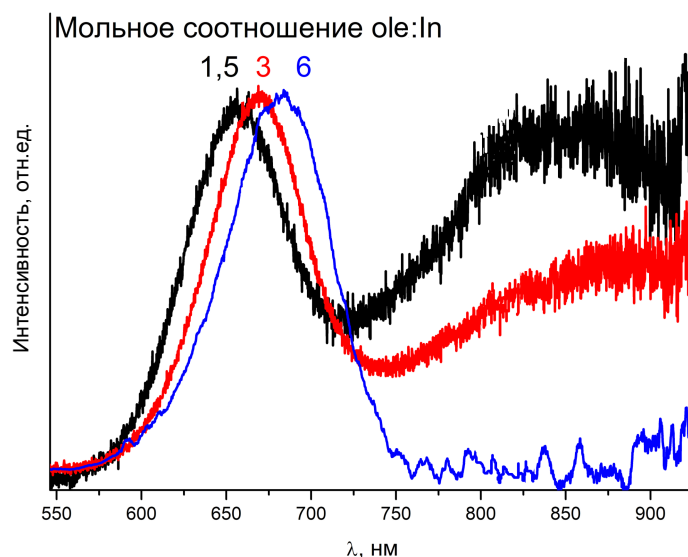


Рисунок 62 – Спектры люминесценции образца O240 с различным количеством стабилизатора

Из рисунка 62 также видно, что изменение концентрации стабилизатора в реакционной массе влияет на размер получаемых частиц. В случае частиц, стабилизированных органической кислотой и синтезированных при температуре 240 °С и выше, наблюдается смещение экситонной полосы люминесценции в более длинноволновую область с увеличением количества лиганда в реакционной массе. При температуре синтеза ниже 240 °С, а также в случае образцов, стабилизированных ТОР/ТОРО, наблюдается обратная зависимость - увеличение количества лиганда в реакционной массе приводит к смещению экситонной полосы люминесценции (и поглощения) в более коротковолновую область (приложение 4).

Кластеры «магического» размера отличаются относительно интенсивной люминесценцией сразу после синтеза (квантовый выход ~1-2%). На рисунке 63 представлен типичный спектр люминесценции кластеров «магического» размера. Как видно из рисунка, форма экситонной полосы люминесценции несимметричная, с плечом в более длинноволновой области спектра и максимумом на длине волны 520 нм. Несимметричность полосы можно объяснить вкладом в спектр экситонной люминесценции от КТ, также присутствующих в образце в небольшом количестве. Максимум полосы люминесценции сдвинут относительно максимума поглощения на ~120 нм. Увеличение Стоксова сдвига с уменьшением размера частиц хорошо согласуется с литературными данными [45] (см. пункт 2.2).

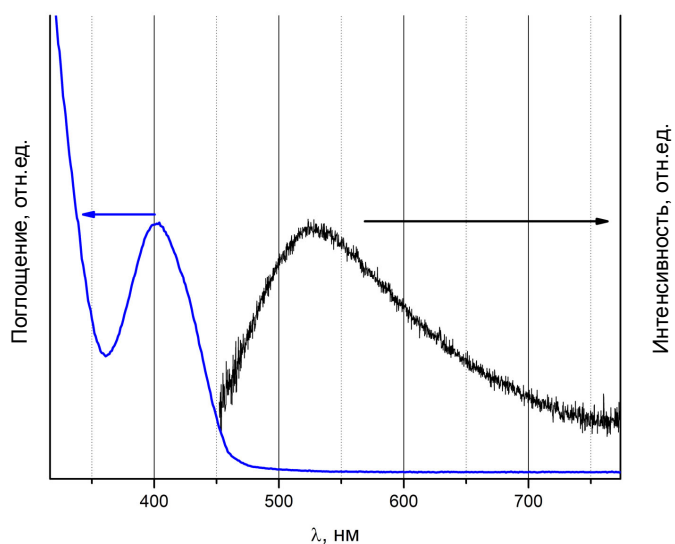


Рисунок 63 – Спектры поглощения и люминесценции образца M180охл сразу после синтеза

4.1.7. Особенности метода синтеза с использованием фосфина

Как известно, вследствие квантового размерного эффекта многие свойства КТ определяются их размером, который зависит от того, каким образом протекают стадии зародышеобразования и последующего роста. Для получения образцов с узким распределением по размерам необходимо разделить эти стадии по времени, для этого необходимо создать высокий уровень пересыщения. Кроме того, необходимо закончить реакцию до начала стадии Оствальдовского созревания. С этой целью, в раствор, содержащий стабилизатор и индий-содержащий прекурсор, попускали фосфин небольшими порциями в большом избытке, а время выдерживания раствора КТ при температуре синтеза после пропускания фосфина для большинства образцов (кроме закаленных) составляло всего 15 минут. Из литературы известно, что время, в течение которого происходит стадия «фокусировки» частиц по размерам, для некоторых систем может длиться всего несколько минут [51] (см. пункт 2.3.1). Предполагалось, что при продолжительности синтеза 15 минут вклад Оствальдовского созревания в распределение частиц по размерам будет незначителен. В процессе синтеза варьировали тип стабилизатора и температуру – параметры, которые также оказывают существенное влияние на процессы зародышеобразования и роста нанокристаллов. В условиях нашего синтеза наблюдали увеличение скорости зародышеобразования с увеличением температуры синтеза для всех типов стабилизатора – растворы становились более концентрированными, цвет растворов более насыщенный. Кроме того, после синтеза при низких температурах в образце присутствовало большое количество непрореагировавших прекурсоров, а при высоких температурах синтеза непрореагировавшие прекурсоры отсутствовали, что также может

свидетельствовать об увеличении скорости процесса зародышеобразования. Однако стоит учитывать, что расходование прекурсоров в процессе синтеза обусловлено не только скоростью зародышеобразования, но и скоростью роста нанокристаллов. Скорость роста нанокристаллов определяют несколько факторов:

1) Скорость диффузии прекурсоров к поверхности нанокристаллов, которая увеличивается с ростом температуры и слабо зависит от типа стабилизатора в наших условиях синтеза.

2) Скорость осаждения мономера, которая также увеличивается с ростом температуры, но сильно зависит от типа стабилизатора и энергии его связывания с поверхностью КТ. Чем прочнее стабилизатор связан с поверхностью, тем хуже обеспечивается «динамическая сольватация» и тем медленнее происходит рост кристалла [64] (см. пункт 2.3.4). Так, размер КТ, стабилизированных ТОР/ТОРО, вплоть до температуры синтеза 240 °С гораздо меньше, чем размер КТ (рисунок 58), стабилизированных органической кислотой, поскольку ТОР/ТОРО сильный лиганд и прочно связан с поверхностью КТ в виде In-ТОРО комплекса. Скорость роста образцов, стабилизированных органическими кислотами, которые слабее связаны с поверхностью КТ, заметно выше. При этом температурная зависимость размера КТ (или величины E_g , рисунок 58), стабилизированных олеиновой кислотой, отличается от аналогичной зависимости для КТ, стабилизированных миристиновой кислотой: размер КТ олеиновых образцов слабо зависит от температуры синтеза, в то время как размер КТ миристиновых образцов существенно увеличивается с ростом температуры до 240 °С, после чего перестает изменяться. Согласно авторам [64] на зависимости скорости роста кристаллов от температуры должно присутствовать две области – одна, более пологая, в области низких температур, другая, с более крутым уклоном, в области высоких температур синтеза. Точка перехода из одной области в другую находится в районе температуры кипения стабилизатора (на 10-20 °С ниже), поскольку при температуре выше кипения подвижность стабилизатора увеличивается, что обеспечивает лучший доступ мономера к поверхности КТ. Такая зависимость обнаружена для КТ CdSe, стабилизированных различными аминами. Мы предполагаем, что в нашем случае наблюдается аналогичное явление. Температура кипения олеиновой кислоты - 360 °С, миристиновой кислоты - 248 °С [127]. Таким образом, диапазон ростовых температур лежит ниже температуры кипения олеиновой кислоты, поэтому скорость роста олеиновых образцов слабо зависит от температуры синтеза (пологий участок, рисунок 58). Температура кипения миристиновой кислоты находится внутри диапазона ростовых температур. На рисунке 58 видно, что размер КТ существенно увеличивается с ростом температуры в области температур с ~200 °С до 240 °С, то есть там, где температурная зависимость скорости роста находится в области с более крутым уклоном. Начиная с температуры 240 °С размер частиц остается

постоянным. Это связано с тем, что при высокой температуре синтеза из-за высокой скорости роста индий-содержащий прекурсор расходуется полностью, и дальнейшее повышение температуры не влияет на размер КТ.

Как уже было отмечено выше, на скорость расходования прекурсоров влияет как скорость роста КТ, так и скорость зародышеобразования. Низкая скорость зародышеобразования приводит к образованию меньшего числа зародышей, на рост которых расходуется прекурсор. Таким образом, если скорость роста достаточно высокая, чтобы за время синтеза израсходовался весь прекурсор, то, чем меньше количество зародышей, тем больше средний размер кристаллов. Чем слабее лиганд, тем больше образуется зародышей в начальный момент синтеза. TOP/ТОРО является достаточно сильным лигандом и не только уменьшает скорость роста нанокристаллов, но и препятствует зародышеобразованию. Таким образом, в наших условиях синтеза температурная зависимость размера частиц, стабилизированных TOP/ТОРО, не выходит на плато, поскольку в условиях синтеза индий-содержащий прекурсор не успевает полностью израсходоваться. Исходя из анализа полученных результатов, миристиновая кислота - более слабый стабилизатор, чем TOP/ТОРО, но более сильный, чем олеиновая кислота. Размер частиц, стабилизированных миристиновой кислотой, при низких температурах синтеза меньше, чем частиц, стабилизированных олеиновой кислотой, поскольку скорость роста таких частиц меньше. При высоких температурах синтеза, когда индий-содержащий прекурсор успевает израсходоваться в процессе роста, размер частиц получается больше в образце, где присутствовало меньшее число зародышей, то есть в образце с более сильным лигандом, миристиновой кислотой (рисунок 58).

Добавление избыточного количества стабилизатора влияет на процессы зародышеобразования и роста частиц аналогично увеличению силы лиганда. При этом в условиях нашего синтеза лиганды не выступают в качестве активирующих агентов, как в случае синтеза с разложением $P(TMS)_3$ [64]. Избыток стабилизатора приводит к уменьшению стабильности зародышей и, как следствие, меньшему их числу в результате стадии зародышеобразования. Поэтому при высоких температурах синтеза, когда скорость роста достаточно высока, чтобы индий-содержащий прекурсор израсходовался полностью, увеличение количества органической кислоты приводит к увеличению среднего размера частиц (рисунок 62). При низких температурах синтеза, а также в случае TOP/ТОРО-образцов, когда индий-содержащий прекурсор расходуется не полностью, увеличение количества лиганда в синтезе, наоборот, приводит к уменьшению среднего размера частиц, поскольку избыток стабилизатора также уменьшает скорость роста КТ.

Как известно из литературных данных, отличительной особенностью синтеза КТ фосфида индия является большая дисперсия по размерам полученных образцов [16] (см. пункт

2.4.2). Несмотря на то, что в процессе синтеза с использованием фосфина были созданы условия получения монодисперсных образцов (высокий уровень пересыщения, относительно низкая реактивность источника фосфора, небольшая продолжительность стадии роста КТ, см пункт 2.3.1), синтезированные образцы отличались достаточно большой дисперсией по размерам ~20%. Причем дисперсия частиц по размерам в случае высокотемпературных образцов больше, чем в случае низкотемпературных образцов: полосы на спектрах поглощения высокотемпературных образцов более уширенные (рисунок 57). Это можно объяснить тем, что при высоких температурах синтеза, когда скорость кристаллов высокая, Оствальдовское созревание начинает оказывать заметное влияние, несмотря на небольшую продолжительность стадии роста КТ. Однако даже в случае низкотемпературных образцов распределение по размерам достаточно широкое. Широкое распределение по размерам связано с тем, что рост КТ в синтезе с использованием фосфина происходит через стадию формирования кластеров «магического» размера. Размер таких частиц точно померить с помощью ПЭМ не удалось, однако из теоретических вычислений (из литературных данных [16]) можно заключить, что в результате синтеза получают кластеры $[\text{InP}]_{65}$ с диаметром 1.86 нм. Таким образом, для того, чтобы из кластеров получилась КТ с размером 3.5-4 нм, необходима коалесценция 6-10 кластеров. Кроме того, рост КТ возможен за счет растворения кластеров и повышения концентрации мономера в синтезе. Наличие нескольких параллельных путей формирования КТ приводит к невозможности контроля роста КТ и, как следствие, широкому распределению по размерам.

При закаливании TOP/TORO-образцов появление таких кластеров не удалось обнаружить. Однако большая полидисперсность TOP/TORO-образцов позволяет предположить, что механизм их роста также включает в себя стадию формирования кластеров «магического» размера, продолжительность жизни которых вследствие малой устойчивости гораздо меньше, чем в случае образцов, стабилизированных органической кислотой. Малая устойчивость кластеров, стабилизированных TOP/TORO, объясняется тем, что TOP/TORO более сильный лиганд и поверхностная энергия покрытых им КТ меньше, соответственно меньше разница в энергиях между кластером магического размера и КТ, т.е. энергия активации роста кластеров или их коалесценции ниже, чем в случае КТ, стабилизированных органической кислотой.

Обобщив полученные результаты, можно выделить следующие характерные особенности метода синтеза с использованием фосфина:

Преимущество метода синтеза с использованием фосфина перед другими – его простота и экспрессность. При этом в результате метода синтеза с использованием фосфина можно получить КТ InP по качеству сопоставимые с образцами, полученными наиболее распространенным на данный момент методом синтеза – с использованием в качестве

источника фосфора $P(TMS)_3$. Средний размер синтезированных КТ изменяется в пределах 3-5 нм в зависимости от условий синтеза, средняя дисперсия по размерам не превышает 20%. Из-за дефектов на поверхности КТ интенсивность люминесценции синтезированных образцов слабая (~1%). Существенно улучшить свойства синтезированных КТ (уменьшить дисперсию по размерам, увеличить интенсивность люминесценции) возможно с помощью постсинтетической обработки.

4.1.8. Постсинтетическая обработка образцов: фототравление с использованием HF

КТ InP сразу после синтеза отличаются низкой интенсивностью люминесценции из-за оборванных связей фосфора на поверхности КТ, которые являются ловушками дырок. Одним из эффективных методов увеличения интенсивности люминесценции синтезированных КТ, является фототравление с использованием плавиковой кислоты. Авторами [39] описан механизм, согласно которому в процессе фототравления плавиковой кислотой атомы фосфора уходят с поверхности КТ в виде PF_3 . В результате этого заметно (в десятки раз) увеличивается квантовый выход люминесценции полученных образцов. Нами получены зависимости люминесцентных свойств КТ от интенсивности облучения, продолжительности травления, а также концентрации плавиковой кислоты. Для определения влияния интенсивности облучения на люминесцентные свойства КТ к образцу добавляли HF в полной темноте, при облучении естественным дневным освещением, а также при облучении ксеноновой лампой.

4.1.8.1. Травление без облучения

Добавление КТ плавиковой кислоты в полной темноте приводит к сильному смещению пиков люминесценции в область с меньшими длинами волн, при этом квантовые выходы люминесценции остаются низкими (КВ ~ 1-2 %). Интенсивность люминесценции не зависит от количества добавляемой кислоты. Таким образом, можно заключить, что в темноте происходит растворение КТ под воздействием кислоты. Постепенное уменьшение размера КТ за счет растворения поверхностного слоя под воздействием HF использовали в дальнейшем для определения положения легирующей примеси в структуре КТ (см. пункт 4.2.3).

4.1.8.2. Травление при естественном дневном облучении

Сильное смещение пиков люминесценции в более коротковолновую область после добавления HF при естественном дневном облучении сопровождается заметным увеличением интенсивности люминесценции. При естественном облучении имеют места два параллельных процесса: постепенное растворение частиц (как в темноте), которое приводит к уменьшению размера частиц, и фототравление поверхности, которое имеет фотохимическую природу и

приводит к увеличению интенсивности люминесценции за счет уменьшения количества оборванных связей фосфора.

Скорость обоих процессов зависит от количества плавиковой кислоты во время травления. Рисунок 64 иллюстрирует влияние количества плавиковой кислоты на процесс растворения КТ: большее количество кислоты способствует более быстрому растворению частиц и большему смещению полосы люминесценции. На фотографии во вкладке к рисунку 64 представлена люминесценция образца T240 с различным количеством HF через 4 дня после начала травления.

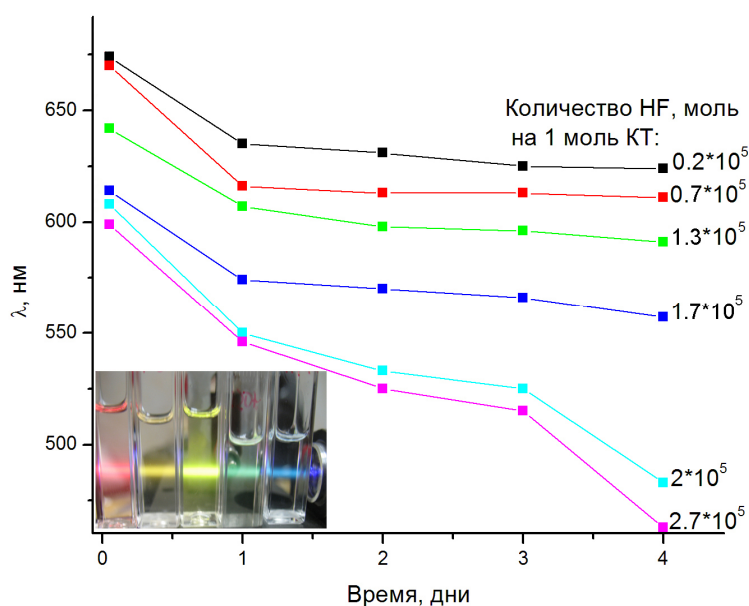


Рисунок 64 - Зависимость положения максимума полосы люминесценции от продолжительности травления различными количествами плавиковой кислоты при естественном облучении, во вкладке – фотография образца T240, травленого различным количеством кислоты

Влияние количества плавиковой кислоты на процесс фототравления поверхности представлено на рисунке 69 и рисунке 70. При добавлении небольшого количества кислоты интенсивность люминесценции увеличивается постепенно и выходит на стационарный уровень с КВ~10 % (рисунок 65 (а)). При добавлении большого количества кислоты интенсивность люминесценции резко возрастает, достигает своего максимума с КВ~10 % , после чего постепенно снижается (рисунок 65 (б)). При этом наблюдается помутнение раствора и постепенное выпадение образца в осадок вследствие дестабилизации поверхности из-за воздействия кислоты. На рисунке 66 представлено как изменяется интенсивность люминесценции образца T240 в зависимости от количества кислоты и продолжительности

травления. Максимальная величина квантового выхода люминесценции, не зависимо от количества используемой кислоты, не превышает 10%. Аналогичные зависимости наблюдались для всех образцов КТ. Исходя из анализа рисунка 66, выбрана оптимальная концентрация HF для использования при фототравлении с ксеноновой лампой: чтобы процесс происходил без разрушения образца, и чтобы была возможность остановить травление до начала снижения интенсивности люминесценции.

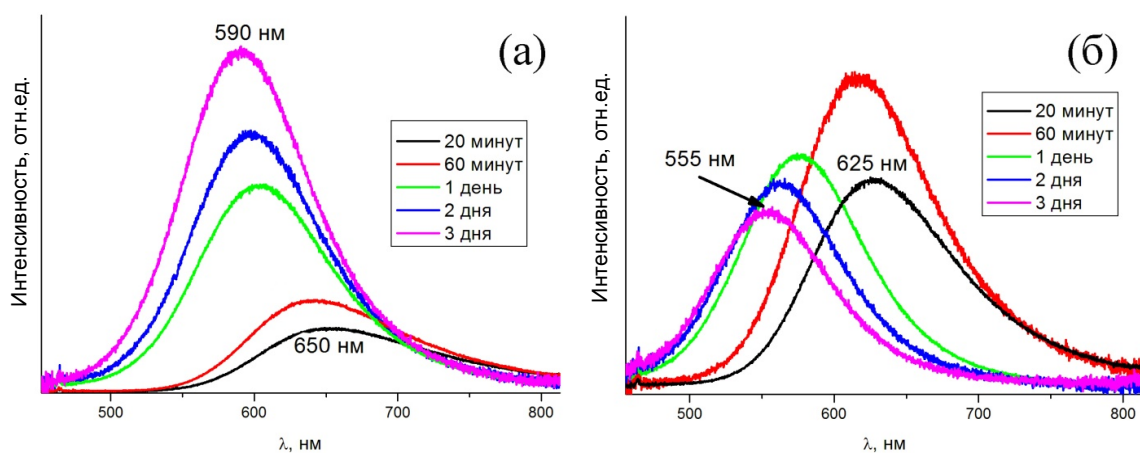


Рисунок 65 - Изменение спектров люминесценции образца T240 в процессе фототравления (а) меньшим количеством плавиковой кислоты $n(\text{HF}):n(\text{КТ})=1.3 \cdot 10^5$, (б) большим количеством кислоты $n(\text{HF}):n(\text{КТ})=1.7 \cdot 10^5$

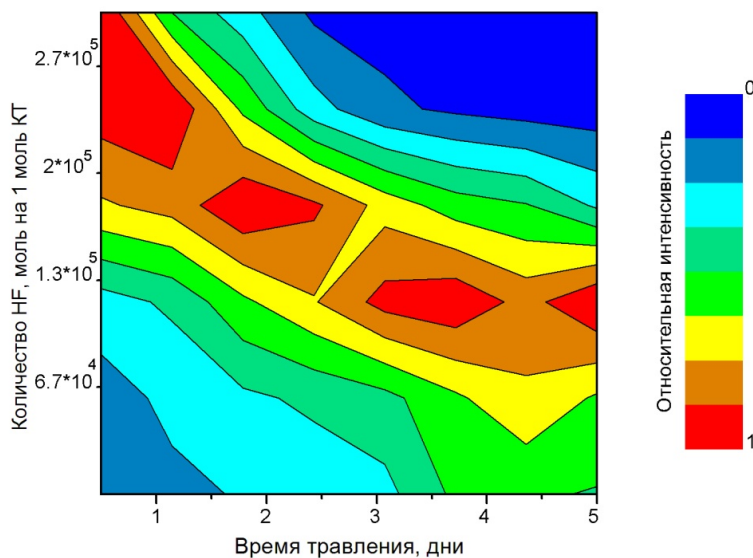


Рисунок 66 - Зависимость интенсивности люминесценции от количества плавиковой кислоты и продолжительности травления

4.1.8.3. Травление с облучением ксеноновой лампой

Облучение более мощным источником, ксеноновой лампой, способствует увеличению вклада фотохимической составляющей - фототравления поверхности с увеличением интенсивности люминесценции КТ. В процессе фототравления с ксеноновой лампой квантовый выход люминесценции постепенно увеличивается и достигает постоянного значения ~20 % при добавлении оптимального количества кислоты $n(\text{HF}):n(\text{КТ}) \leq 1.3 \cdot 10^5$ (рисунок 67). Больше количество кислоты так же, как и в случае травления при естественном дневном облучении, приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции и последующему ее уменьшению, а также выпадению КТ в нерастворимый осадок. Стоит отметить, что увеличение интенсивности излучения влияет на скорость фотохимической составляющей (изменение интенсивности люминесценции происходит в течение всего нескольких минут) и не влияет на скорость растворения КТ: в результате добавления HF и облучения ксеноновой лампой происходит лишь небольшой сдвиг полос люминесценции в более коротковолновую область из-за малой продолжительности фототравления.

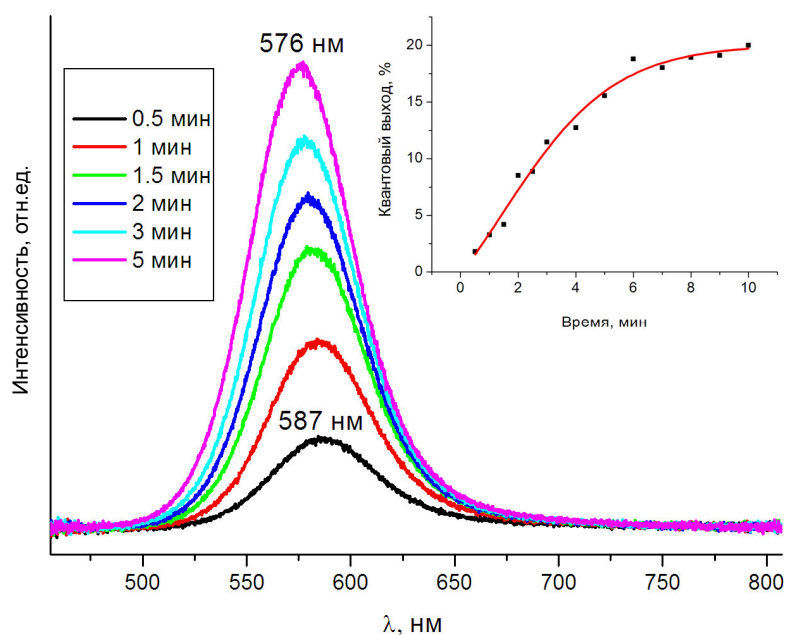


Рисунок 67 - Изменение спектров люминесценции образца Т180 в процессе фототравления, на вставке зависимость квантового выхода люминесценции от продолжительности фототравления

Обобщив вышесказанное, можно утверждать, что в результате добавления к частицам HF происходит два процесса: растворение КТ и фотохимическое травление поверхности. Скорость растворения частиц зависит только от количества травителя и не зависит от интенсивности падающего излучения. Процесс фототравления поверхности КТ, наоборот,

напрямую зависит от интенсивности падающего излучения – чем интенсивнее падающее излучение, тем быстрее и интенсивнее проходит травление поверхности.

Все образцы после фототравления с оптимальным количеством HF легко очищаются методом переосаждения смесью ацетона и ацетонитрила, после чего легко растворяются в гексане или толуоле. Выпавший осадок КТ при избыточном добавлении HF растворить не удалось. Таким образом, подобраны оптимальные количества травящей смеси и условия, при которых удастся получить КТ InP с достаточно высокой интенсивностью люминесценции.

4.2. Легированные квантовые точки In(Zn)P

Исходя из анализа влияния условий синтеза на свойства нелегированных образцов, для синтеза легированных КТ выбрана оптимальная температура 230 °С, поскольку при этой температуре синтезированные образцы практически не содержат непрореагировавших прекурсоров в реакционной массе и, как следствие, примеси гидроксида индия после очистки. Кроме того, при данной температуре стадия Оствальдовского созревания не вносит существенного вклада в дисперсию частиц по размерам и полосы на спектрах поглощения менее уширенные. Как и в случае нелегированных образцов, для всех синтезов легированных образцов было одинаковым количество фосфина, а также время, в течение которого образец выдерживали при температуре 230 °С после пропускания фосфина.

В процессе синтеза исследовали влияние на свойства КТ следующих параметров синтеза: количество вводимой примеси, тип и количество стабилизатора. Большой интерес к КТ связан с их уникальными оптическими свойствами, в частности с интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Как известно из литературных данных, добавление к КТ InP цинка может привести к увеличению интенсивности люминесценции КТ [28, 113, 115]. Это происходит из-за пассивации поверхности КТ ионами цинка и чаще всего упоминается в литературе в контексте наращивания оболочки ZnS или ZnSe. В связи с этим, одной из основных целей данной работы являлась разработка метода синтеза с использованием фосфина, в результате которого удалось бы получить легированные цинком КТ In(Zn)P с максимальной интенсивностью люминесценции, которая при этом была бы стабильна во времени. Таким образом, интенсивность люминесценции и стабильность оптических свойств были основными критериями оценки качества синтезируемых КТ. Кроме этого, несомненный интерес представляет вопрос о том, где располагаются атомы примеси (на поверхности или внутри КТ, распределение примеси по радиусу КТ).

Для исследования влияния типа стабилизатора на свойства КТ проводили синтез с $M_0=1$ и различными стабилизаторами: миристиновая кислота, олеиновая кислота и смесь TOP/ТОРО. На рисунке 68 представлены спектры люминесценции образцов с различными стабилизаторами - M1, O1, T1. Как видно из спектров, самая интенсивная люминесценция - у образцов, стабилизированных олеиновой кислотой. Слабее, но также достаточно интенсивная люминесценция - у образцов, стабилизированных миристиновой кислотой. Интенсивность люминесценции частиц, стабилизированных TOP/ТОРО, очень низкая. Исходя из этого, можно предположить, что прочность связи стабилизатора с поверхностью КТ играет существенную роль в процессе легирования КТ цинком. В результате исследования особенностей синтеза нелегированных образцов установлено (см. пункт 4.1.7), что олеиновая кислота слабее остальных стабилизаторов связана с поверхностью КТ и обеспечивает динамическую

сольватацию. TOP/TOPO, наоборот, образует In-TOPO комплексы и прочно держится на поверхности КТ. При легировании это мешает цинку адсорбироваться на поверхности, в результате чего наблюдается низкая интенсивность люминесценции таких КТ.

Дальнейшие результаты представлены, в основном, для образцов, стабилизированных миристиновой кислотой, поскольку большая часть исследований при синтезе нелегированных образцов проводили именно для миристиновых КТ. Кроме того, ожидалось, отсутствие принципиальной разницы в механизме процесса легирования для миристиновых и олеиновых образцов. Однако основные зависимости в процессе легирования получены также и для образцов, стабилизированных олеиновой кислотой, поскольку интенсивность их люминесценции выше.

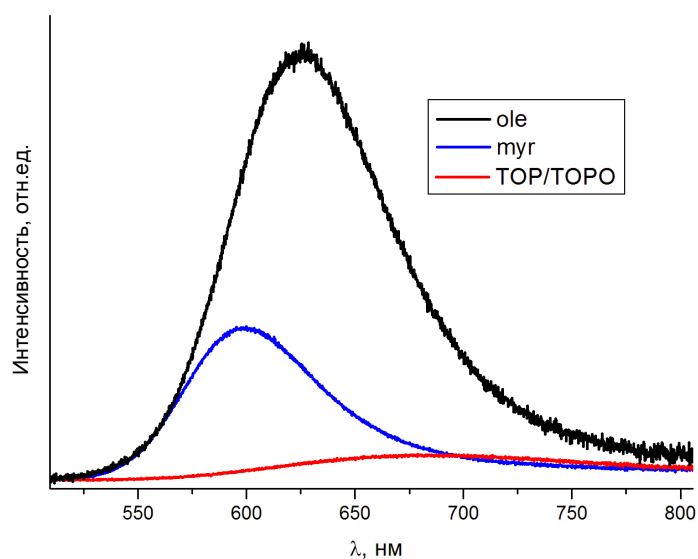


Рисунок 68 - Спектры люминесценции образцов с $M_0=1$ и с различными стабилизаторами: M1, O1, T1, оптическая плотность образцов одинаковая

Рисунок 69 иллюстрирует влияние количества стабилизатора на оптические свойства легированных КТ. Изначально предполагалось, что количество стабилизатора следует брать в расчете на оба металла, присутствующих в КТ: индий и цинк. Однако исследования показали, что избыток стабилизатора относительно индия практически не влияет на оптические свойства КТ (рисунок 69), однако сильно загрязняет образец: раствор после синтеза становится вязким и плохо поддается очистке. Если же в синтезе мольное соотношение стабилизатор:In меньше, чем 3:1, то интенсивность люминесценции КТ существенно уменьшается (рисунок 69). Таким образом, в большинстве синтезов количество стабилизатора брали в мольном соотношении стабилизатор:In ровно 3:1.

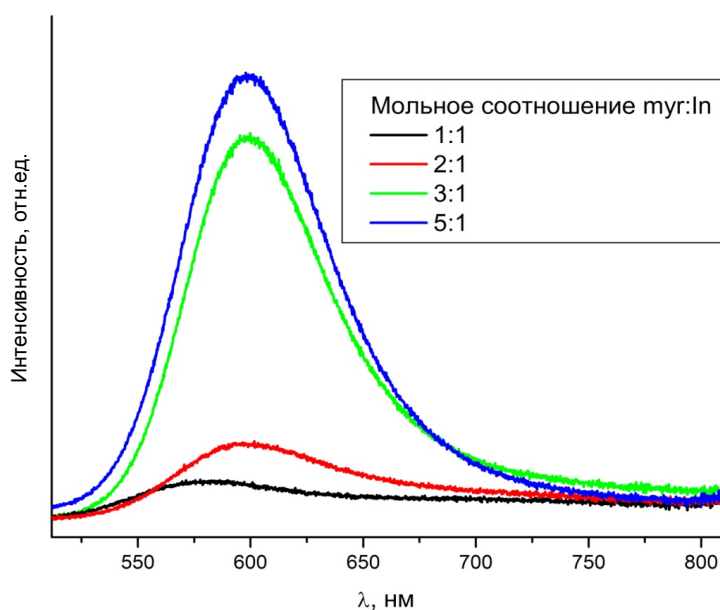


Рисунок 69 - Спектры люминесценции образцов с различным количеством миристиновой кислоты и мольным соотношением Zn/In $M_0=1$, оптическая плотность образцов одинаковая

4.2.1. Характеристика синтезированных образцов In(Zn)P: структура, морфология, распределение по размерам, оптические свойства, химический состав

На рисунке 70 представлены дифрактограммы образцов с различным содержанием цинка в реакционной массе. Все образцы представляют собой нанокристаллический фосфид индия. Также, как и в случае нелегированных образцов, три основных рефлекса на дифрактограмме соответствуют отражениям от семейств плоскостей 111, 220, 311 гранецентрированной кубической ячейки фосфида индия с параметром $a \approx 5.9 \text{ \AA}$ (F-43m, PDF 32-452). Увеличение количества цинка в реакционной массе не приводит к смещению рефлексов на рентгенограмме, однако приводит к их уширению, что может говорить об уменьшении среднего размера частиц. По уширению рефлексов на рентгенограмме возможно приблизительно оценить средний размер КТ $d \sim 3\text{-}5 \text{ нм}$.

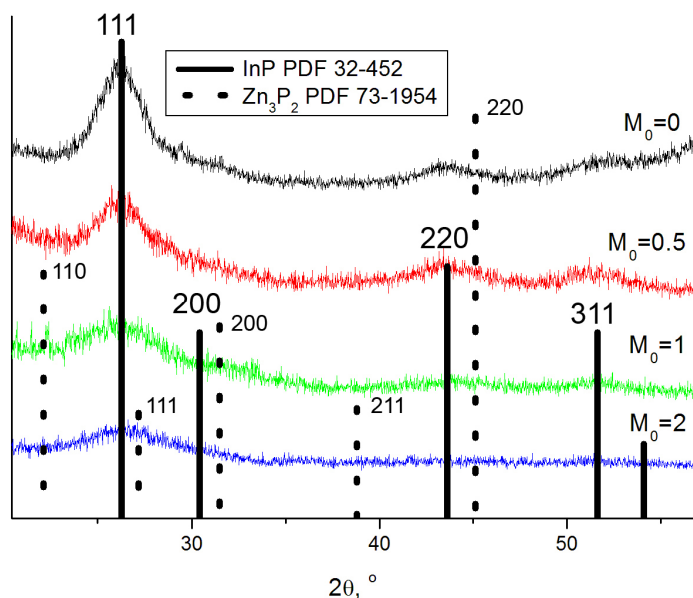


Рисунок 70 - Дифрактограммы образцов с различным количеством цинка

На рисунке 71 представлено распределение частиц по размерам, рассчитанное из данных ПЭМ с малым увеличением (рисунок 71 (а)). С увеличением количества вводимой примеси заметно уменьшается средний размер частиц: для нелегированных частиц средний размер $d=4.3$ нм (рисунок 71 (б)), для частиц с $M_0=0.5$ $d=3.7$ нм (рисунок 71 (в)) и для частиц с $M_0=1$ $d=3.3$ нм (рисунок 71 (г)).

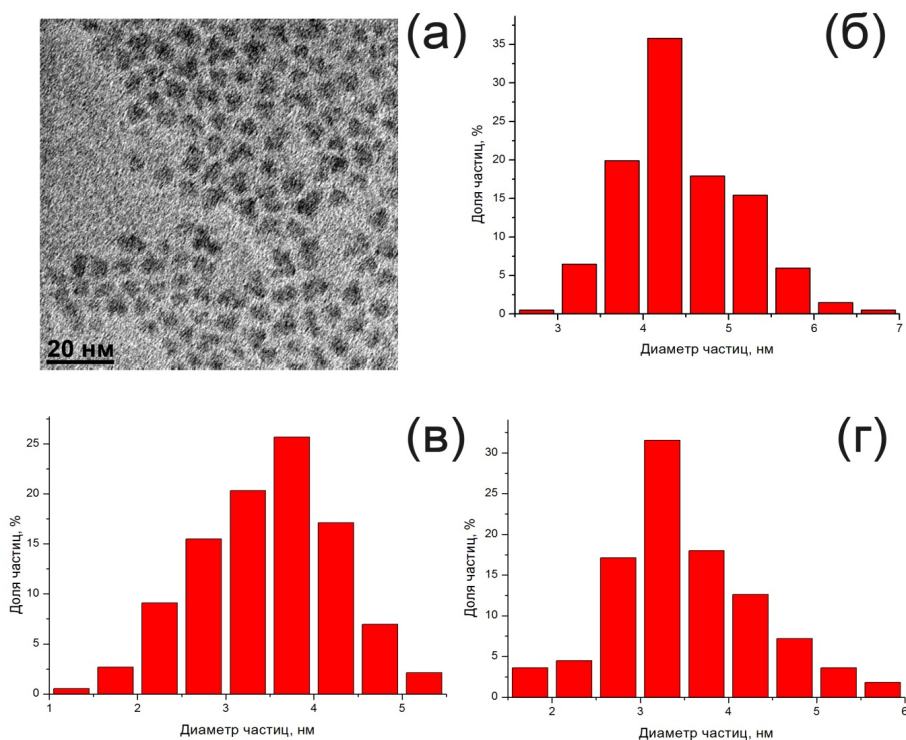


Рисунок 71 – (а) ПЭМ образца M230 и распределение по размерам КТ образцов с различным содержанием цинка: (б) M230, (в) M0.5 и (г) M1

Реальный размер кристаллического ядра и структуру КТ можно определить с помощью ПЭМВР. На рисунке 72 представлено HAADF-STEM изображение образца M1 (легированного цинком с $M_0=1$). Из рисунка отчетливо видно, что диаметр кристаллического ядра равен 2-2.5 нм и что частица покрыта аморфным слоем, в котором можно различить отдельные более яркие атомы. Можно предположить, что более яркие атомы – цинк, поскольку цинк является более тяжелым элементом по сравнению с индием, а контраст на изображении в HAADF-STEM пропорционален квадрату атомного номера химического элемента ($\sim Z^2$) [129].

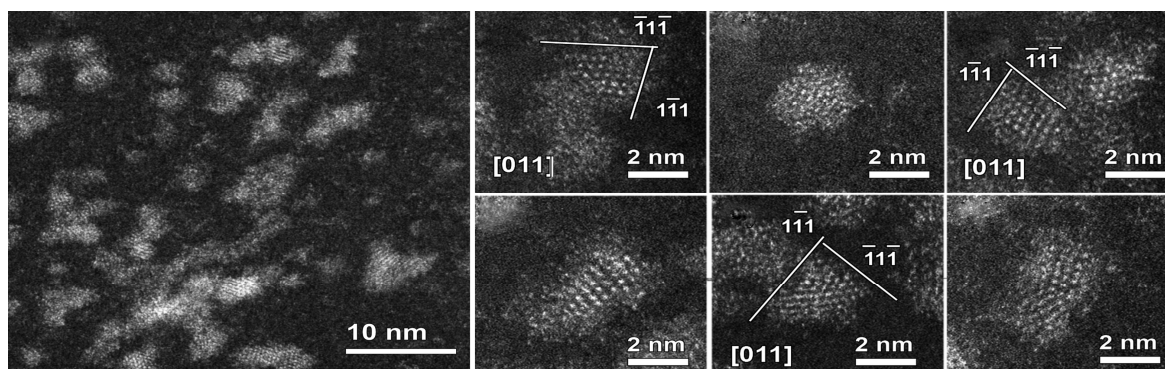


Рисунок 72 - HAADF-STEM изображение образца M1

Итак, методами РФА и ПЭМ установлено, что добавление цинка в реакцию массу сильно влияет на размер частиц: увеличение количества цинка в синтезе приводит к уменьшению размера КТ. На спектрах поглощения и люминесценции это проявляется в смещении полос в более коротковолновую область (рисунок 73 (а) и (б)). Экситонные полосы смещаются вплоть до значения $M_0=2$, начиная с которого, положение полос на спектрах поглощения и люминесценции остается практически неизменным. На рисунке 74 представлены зависимости положения максимумов экситонных полос поглощения и люминесценции от M_0 .

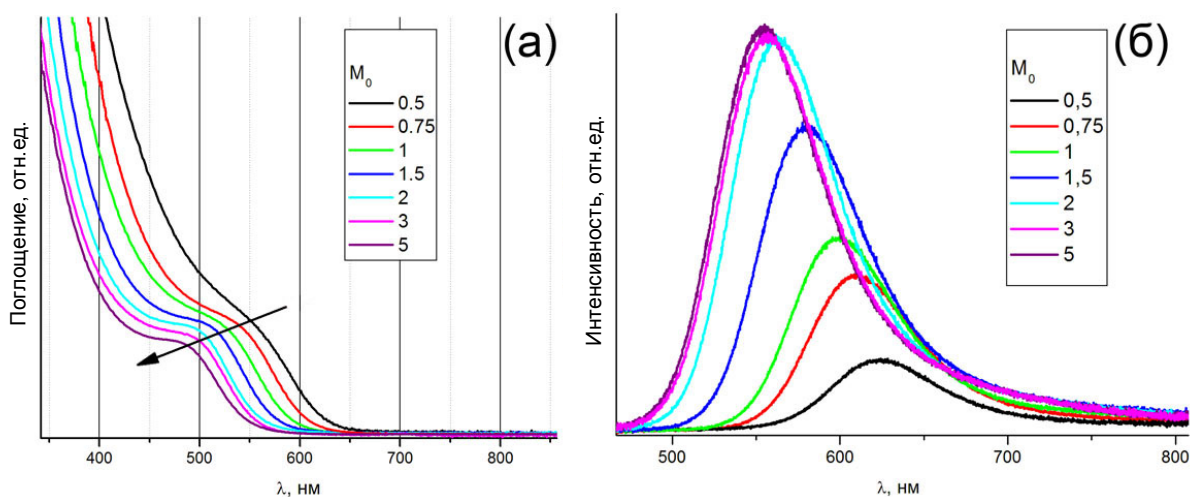


Рисунок 73 - Спектры (а) поглощения и (б) люминесценции легированных образцов с разным количеством цинка, оптическая плотность образцов одинаковая

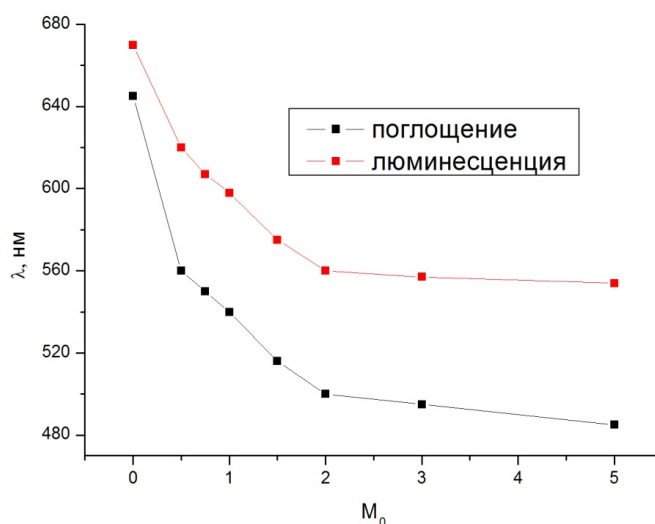


Рисунок 74 - Изменение положения максимумов полос поглощения и люминесценции в зависимости от количества вводимой примеси цинка

Используя данные рисунка 74, можно оценить средний размер легированных КТ по положению экситонной полосы поглощения и по калибровочной зависимости, полученной ранее для нелегированных частиц (рисунок 60). Мы сопоставили получившиеся значения с размером легированных КТ, полученным обработкой изображений ПЭМ с малым увеличением (таблица 10). Размер легированных частиц, полученный обработкой изображений ПЭМ, оказался немного больше (на $\sim 0.4-0.6$ нм), чем рассчитанный по спектрам поглощения и по калибровочной зависимости.

Таблица 10 - Сопоставление диаметра легированных частиц, рассчитанного из данных ПЭМ и из спектров поглощения по калибровочной зависимости

Название образца	M_0	λ , нм	диаметр, нм, данные ПЭМ	диаметр, нм, спектры поглощения
M230	0	645	4.3	4.3
M0.5	0.5	560	3.7	3.3
M1	1	540	3.3	3.0

Люминесцентные свойства КТ представляют большой интерес. Изучая спектры люминесценции синтезированных КТ In(Zn)P, в первую очередь стоит обратить внимание на характерную особенность - слегка асимметричную форму полосы люминесценции, с небольшим плечом в красной области спектра (рисунок 73 (б)). Такое плечо отсутствует у нелегированных КТ. Интенсивность люминесценции постепенно увеличивается с увеличением количества вводимой примеси, квантовый выход достигает своего максимума $\sim 7.5\%$, после чего перестает изменяться, начиная с $M_0=2$. На рисунке 75 (а) представлена зависимость квантового выхода люминесценции от количества цинка в синтезе, квантовый выход измеряли сразу после синтеза для всех образцов.

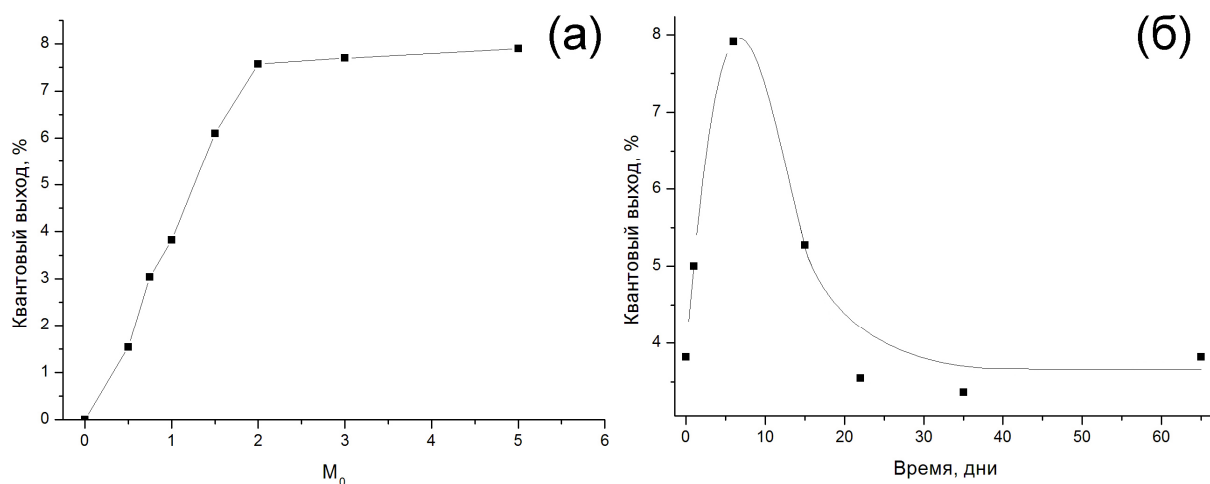


Рисунок 75 – (а) Зависимость квантового выхода люминесценции от количества цинка в синтезе (M_0), (б) изменение квантового выхода образца M1 с течением времени

Стоит отметить, что интенсивность люминесценции меняется со временем: квантовый выход постепенно нарастает в течение ~ 10 дней, а затем уменьшается и выходит на постоянное значение на уровне первоначального (рисунок 75 (б)). При этом форма спектров и положение максимумов полос люминесценции остаются неизменными (приложение 5).

Изменение люминесцентных свойств при увеличении количества цинка в синтезе коррелирует с данными РФЛА. Типичный спектр РФЛА представлен на рисунке 76 (а). Отношение интегральной интенсивности линии цинка к интегральной интенсивности линии индия использовали в качестве аналитического сигнала для определения относительного содержания примеси. Относительное содержание примеси в образце после очистки рассчитывали по формуле, полученной из калибровочных зависимостей (рисунок 46 и рисунок 47): $M=C_{Zn}/C_{In}=0.529S_{Zn}/S_{In}$, где S_{Zn} и S_{In} - интегральная интенсивность линии цинка и индия соответственно. Как видно из рисунка 76 (б), реальное содержание цинка в образце увеличивается вместе с увеличением количества цинка, изначально заложенного в синтез, но остается всегда меньше, $M < M_0$. Начиная со значения $M_0=2$, происходит насыщение КТ цинком, и количество цинка в образце перестает расти и принимает постоянное значение $M=0.9$. При этом же значении $M_0=2$ перестают изменяться положения максимумов полос поглощения и люминесценции, а также квантовый выход люминесценции.

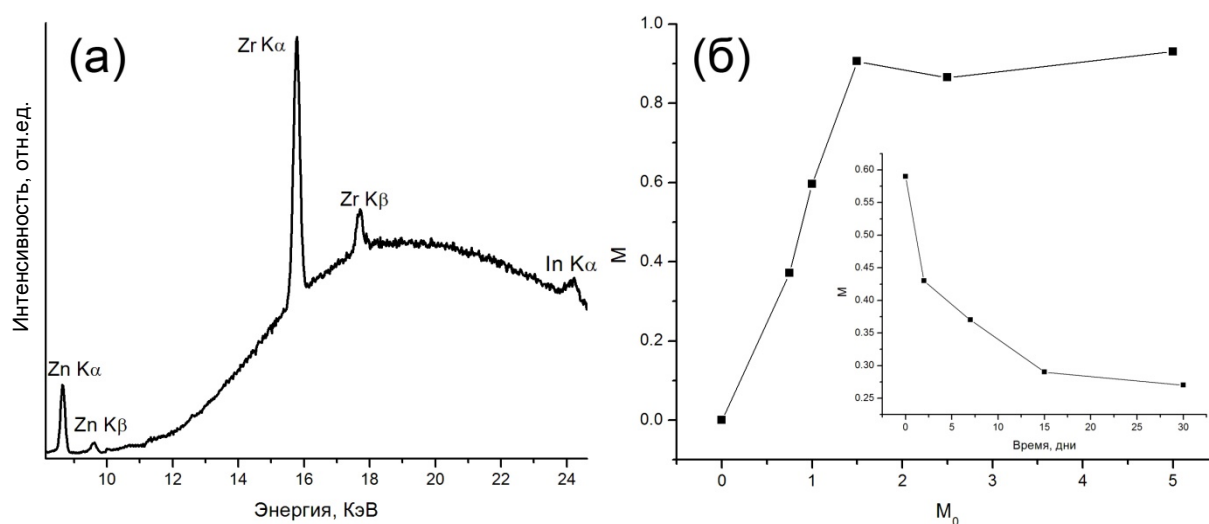


Рисунок 76 - (а) Спектр РФЛА образца М1, (б) зависимость реального содержание цинка в образце (М) от заложенного в реакцию массу (M_0), во вкладке – изменение М со временем для образца М1 (пики Zr на спектрах являются приборными)

Методом РФЛА также подтверждается то, что примесь цинка постепенно выходит из состава КТ. Во вкладке рисунка 76 (б) представлено как изменяется количество цинка в образце М1 со временем. Как видно из графика, содержание цинка в образце постепенно уменьшается, при этом из раствора КТ наблюдается выпадение белого осадка.

Методом РФЛА можно определить только общее содержание примеси в образце. При этом примесь может быть распределена неравномерно или же находиться в растворе в виде побочных продуктов. Для образца М1 проведено EDX-картирование, которое позволяет

определить с достаточно большой точностью (spotsize~0,1 нм) расположение атомов примеси по образцу (рисунок 77). Исходя из полученных результатов по EDX-картированию, можно заключить, что в результате синтеза с использованием фосфина получаются КТ, в которых цинк распределен достаточно равномерно по всему образцу. Таким образом, можно утверждать, что полученные методом РФЛА данные с большой долей вероятности характерны для всего ансамбля КТ.

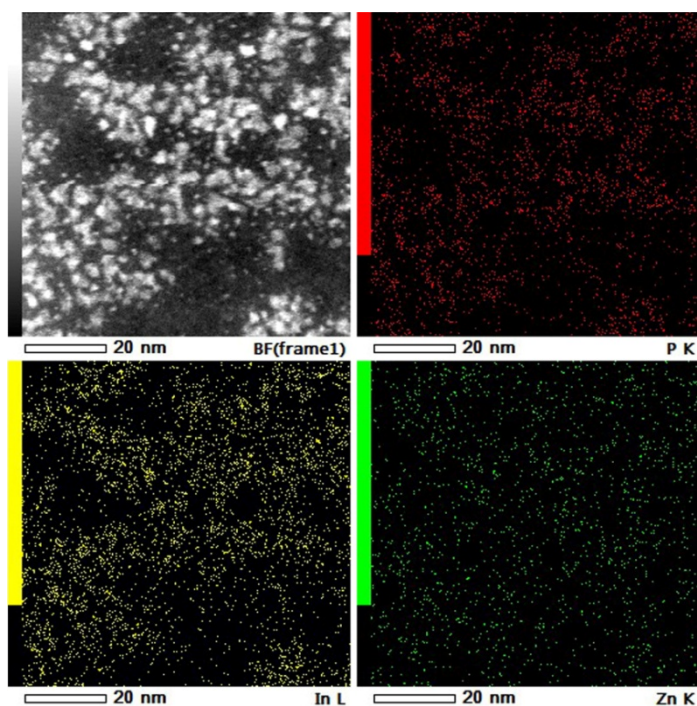


Рисунок 77 - EDX-картирование образца M1

Как уже было отмечено выше, большой интерес представляет вопрос о том, какое место в структуре КТ занимает примесь цинка. Возможны несколько вариантов расположения примеси. Цинк может находиться на поверхности КТ в виде оболочки. Кроме этого атомы цинка могут замещать атомы индия (как в объемном фосфиде индия [21-23]), то есть встраиваться в структуру. В этом случае можно говорить о легировании КТ. Из литературных данных известно, что цинк может адсорбироваться в достаточно больших количествах на поверхности КТ [113]. Для синтеза с использованием $P(TMS)_3$ известны примеры образования твердого раствора $In(Zn)P$ [24, 115] (см. пункт 2.4.3.3). При этом информации об образовании твердых растворов $In(Zn)P$ в процессе синтеза с использованием фосфина, нет [117, 118]. Далее рассмотрим более подробно оба возможных варианта расположения примеси в КТ в результате синтеза с использованием фосфина.

4.2.2. Пассивация поверхности

Исходя из полученных в пункте 4.2.1 данных, можно заключить, что большая часть цинка пассивирует поверхность КТ в виде аморфной оболочки из миристата цинка: в процессе роста кристаллов во время синтеза миристат цинка адсорбируется на поверхности зародышей, что препятствует росту частиц. Поэтому с увеличением количества цинка в реакционной массе размер частиц уменьшается. При этом размер частиц, рассчитанный из калибровочной зависимости и полученный из обработки изображений ПЭМ отличается (таблица 10). Как уже было отмечено выше, размер частиц, определяемый по калибровочной зависимости, это размер, который получают обработкой изображений ПЭМ с малым увеличением и который состоит из размера кристаллического ядра и толщины аморфного слоя миристата цинка. Аморфный слой миристата цинка на поверхности легированных КТ, также как и небольшой слой миристата цинка у нелегированных образцов, хорошо виден на изображении ПЭМ с малым увеличением, но не оказывает влияния на ширину запрещенной зоны КТ, а значит, и на положение полос поглощения и люминесценции. Таким образом, по разнице данных ПЭМ и спектроскопии поглощения можно определить толщину аморфного слоя миристата цинка на поверхности частиц, которая составляет 0.4-0.6 нм.

Аморфный слой миристата цинка на поверхности КТ оказывает существенное влияние не только на размер частиц, но и на интенсивность люминесценции синтезированных КТ. Как известно, нелегированные КТ отличаются низкой интенсивностью люминесценции из-за оборванных связей фосфора на поверхности КТ [44, 45]. Миристат цинка адсорбируется на поверхности и координирует атомы фосфора, тем самым компенсирует оборванные связи фосфора, что способствует увеличению интенсивности люминесценции. Однако миристат цинка связан с поверхностью КТ непрочно и постепенно выпадает в осадок, в результате чего содержание цинка в образце постепенно уменьшается со временем (рисунок 76 (б), вкладка). С этим связана нестабильность люминесцентных свойств КТ (рисунок 75 (б)). На интенсивность люминесценции КТ, легированных цинком, сильно влияет выбор стабилизатора: сильный лиганд мешает цинку адсорбироваться на поверхности, в результате интенсивность люминесценции КТ, стабилизированных сильным лигандом (ТОР/ТОРО), оказывается меньше, чем КТ, стабилизированных более слабым лигандом (олеиновой или миристиновой кислотой, рисунок 69)

Обобщив выше сказанное, можно утверждать, что при добавлении миристата цинка в реакционную массу, происходит пассивация поверхности частиц, что приводит к замедлению роста частиц и, как следствие, уменьшению размера КТ при увеличении количества вводимой примеси, а также к увеличению интенсивности люминесценции в результате уменьшения количества поверхностных дефектов. Несмотря на то, что аморфная оболочка миристата цинка

держится на поверхности КТ непрочно и квантовый выход люминесценции изменяется со временем, процесс покрытия КТ такой оболочкой имеет чрезвычайно большое значение, поскольку может служить предварительным шагом в наращивании кристаллической оболочки из более широкозонного полупроводника, такой как сульфид или селенид цинка.

4.2.3. Встраивание атомов примеси в структуру квантовых точек

При легировании, когда атом примеси входит в кристаллическую структуру КТ, в энергетической структуре КТ появляются примесные уровни. В результате электронных переходов с участием примесных уровней на спектрах люминесценции могут появляться соответствующие полосы. Отличительной особенностью всех спектров люминесценции легированных образцов является их несимметричная форма с плечом в длинноволновой области спектра (рисунок 73 (б)), которая может свидетельствовать о вхождении атомов примеси в кристаллическую структуру КТ. На рисунке 78 представлены нормированные на экситонный пик спектры люминесценции с осью абсцисс в эВ. Из рисунка отчетливо видно, что у нелегированного образца при ~ 1.5 эВ присутствует достаточно интенсивная полоса (сопоставимая по интенсивности с экситонной), относящаяся к поверхностным дефектам (оборванным связям индия), в то время как для легированных образцов, уже при небольшом количестве цинка, эта полоса не видна из-за высокой интенсивности экситонной люминесценции. Однако в низкоэнергетической области спектра наблюдается плечо, примыкающее к экситонной полосе люминесценции.

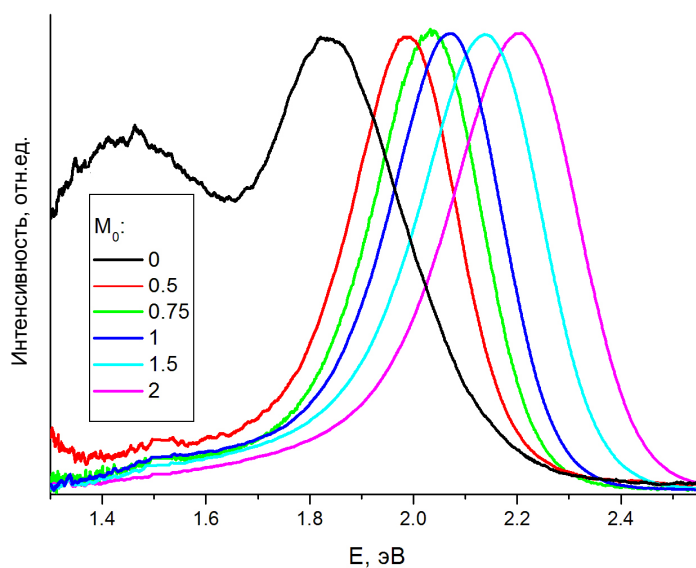


Рисунок 78 - Нормированные спектры люминесценции легированных образцов с различным количеством цинка

Представление спектров люминесценции в виде суммы нескольких гауссианов (рисунок 79) позволяет увидеть, как изменяется положение и соотношение интенсивностей экситонной полосы люминесценции, полосы поверхностных дефектов и полосы, связанной с примесью цинка, в процессе легирования. На рисунке 79 видно, что расстояние между максимумами экситонной полосы и полосы поверхностных дефектов достаточно большое и составляет приблизительно 0.4-0.6 эВ. Расстояние между максимумами экситонной и примесной полосы составляет 0.2 эВ. Из-за того, что полоса примесной люминесценции располагается достаточно близко к экситонной и из-за относительно невысокой интенсивности примесной люминесценции наличие примесной люминесценции на спектрах проявляется в виде плеча в низкоэнергетической области спектра.

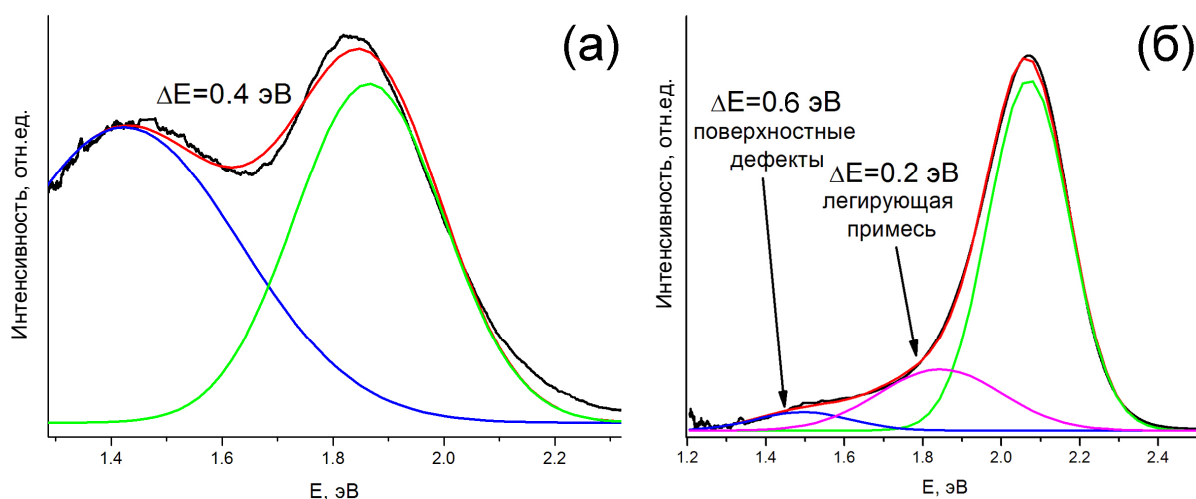


Рисунок 79 - Представление спектров люминесценции в виде суммы гауссианов для (а) нелегированного образца М230 и (б) легированного образца М1 (красным цветом обозначена результирующая сумма гауссианов)

В случае, когда интенсивность примесной люминесценции невысока и ее идентификация на фоне экситонной затруднена, применяют люминесцентную спектроскопию с охлаждением. В результате охлаждения изменяется соотношение интенсивностей полос люминесценции разной природы. На рисунке 80 представлено как изменяются спектры люминесценции нелегированного и легированного образцов при охлаждении до температуры жидкого азота. При охлаждении относительная интенсивность примесной люминесценции, а также люминесценции поверхностных дефектов, существенно увеличивается, в результате чего наличие примесной люминесценции в случае легированных КТ становится более очевидным.

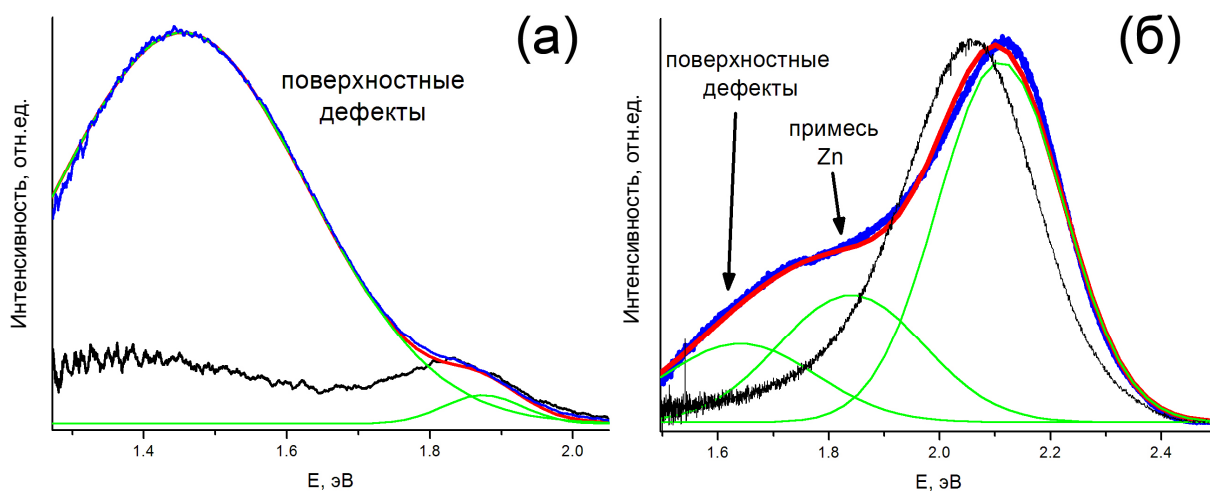


Рисунок 80 – Спектры люминесценции, записанные при комнатной температуре (черный) и при температуре жидкого азота (синий) для (а) нелегированного образца M230 и (б) легированного образца M1, а также представление спектров люминесценции, записанных при температуре жидкого азота, в виде суммы гауссианов (красным цветом обозначена результирующая сумма гауссианов)

Спектры люминесценции, записанные при комнатной температуре для образцов с различным количеством примеси, разложили на гауссианы так же, как на рисунке 79. На рисунке 81 (а) и (б) представлены гауссианы, соответствующие примесным и экситонным полосам люминесценции соответственно. Увеличение количества легирующей примеси в процессе синтеза приводит к одновременному увеличению интенсивности обоих типов люминесценции (экситонной и примесной), а также к смещению максимумов обеих полос в высокоэнергетическую область спектра. При этом расстояние между максимумами экситонной и примесной полос люминесценции остается постоянным, $\Delta E=0.2$ эВ.

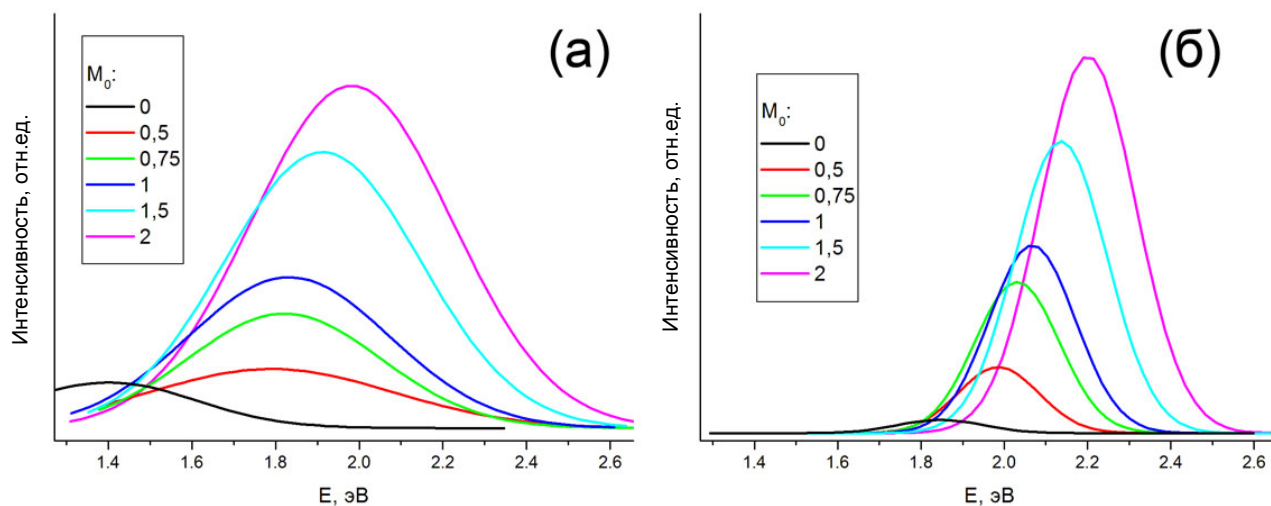


Рисунок 81 - Изменение (а) примесной и (б) экситонной полосы люминесценции с увеличением количества легирующей примеси в синтезе, оптическая плотность образцов одинаковая

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что при добавлении цинка в синтез с использованием фосфина происходит встраивание атомов цинка в структуру КТ. Мы предполагаем следующую схему энергетических уровней легированных КТ (рисунок 82). Эта схема основана на допущении, что уровень примеси цинка имеет фиксированное положение внутри запрещенной зоны КТ при изменении ее размера. За ноль принят потолок валентной зоны объемного фосфида индия. Квантовый размерный эффект проявляется в том случае, когда размер наночастицы меньше, чем Боровский диаметр экситона [1, 2]. Кроме того, квантовый размерный эффект в режиме строгого ограничения проявляется только в том случае, если размер частицы меньше, чем Боровский диаметр всех носителей заряда (см. пункт 2.2). Боровский диаметр экситона для объемного фосфида индия равен $a_B = \epsilon a_0 m_e / m_{exx}^* \sim 21.6$ нм, Боровский диаметр электронов ~ 19.6 нм, а дырок ~ 2 нм. Средний диаметр синтезированных КТ находится в диапазоне 1.5-6.5 нм. Таким образом, квантовый размерный эффект для большинства КТ выполняется только для электронных уровней, но не выполняется для дырочных уровней. При уменьшении размера частиц ширина запрещенной зоны увеличивается за счет изменения положения электронных уровней. При возбуждении КТ появляется электрон-дырочная пара, экситон. Люминесценция КТ является следствием рекомбинации электрона с дыркой в валентной зоне КТ или с дыркой на примесном уровне. Как видно из рисунка 82, примесная люминесценция, так же как и экситонная, является размерно-зависимой: при уменьшении размера частиц положение максимума примесной полосы люминесценции изменяется на величину dE , обусловленную изменением положения электронных уровней КТ, и отличается от положения максимума экситонной полосы на величину, равную расстоянию

между уровнем примеси и дырочными уровнями КТ $\Delta E=0.2$ эВ. Низкую интенсивность примесной люминесценции можно объяснить относительно медленной рекомбинацией электронов и дырок на уровне примеси. То, что примесная люминесценция, как правило, отличается большими временами релаксации по сравнению с экситонной, может быть использовано для подтверждения вхождения примеси в структуру КТ методом время-разрешенной спектроскопии.

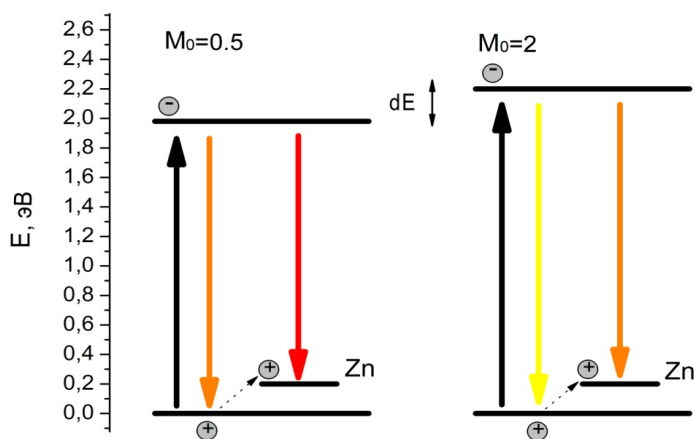


Рисунок 82 - Схема энергетических уровней легированных КТ

На рисунке 83 представлены результаты время-разрешенной спектроскопии для образца М1. Исследовали кинетику затухания экситонной люминесценции на длине волны 600 нм, а также примесной люминесценции на длине волны 675 нм. Время релаксации экситонной люминесценции точно измерить не представляется возможным, поскольку оно меньше продолжительности импульса лазера (0.02 мкс). Однако время релаксации примесной люминесценции можно определить, оно составляет ~ 0.2 мкс, что более чем на порядок, превышает время релаксации экситонной люминесценции.

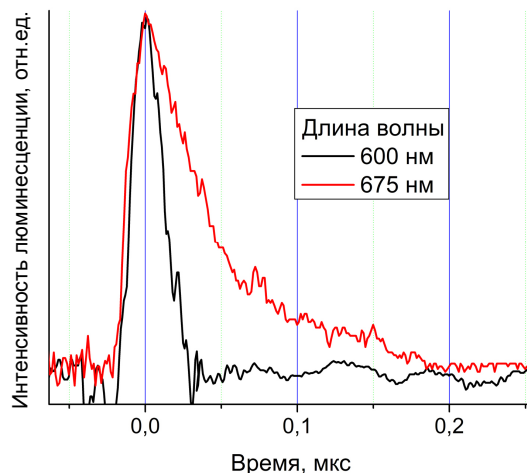


Рисунок 83 – Кинетика экситонной и примесной люминесценции для образца М1

Для подтверждения того, что атомы примеси находятся не только на поверхности КТ, но и внутри нее - входят в кристаллическую структуру КТ, - проводили травление образца КТ М1 с помощью плавиковой кислоты при дневном освещении. Методика травления полностью совпадает с методикой фототравления, описанной ранее (см. пункт 4.1.8.2). В процессе травления под воздействием плавиковой кислоты происходит медленное растворение поверхности частиц, размер частиц уменьшается, полосы на спектрах люминесценции смещаются в коротковолновую область (рисунок 84 (а)). При этом асимметричная форма спектров с плечом в длинноволновой части сохраняется. Через 5 минут после начала травления процесс травления останавливали путем добавления в раствор ацетона, выпавшие в осадок КТ центрифугировали и диспергировали в гексане. Образец очищали и определяли содержание Zn с помощью РФЛА, чтобы оценить количество примеси, оставшееся после удаления верхнего слоя КТ. Процедуру повторяли многократно, в результате получена зависимость, представленная на рисунке 84 (б). Как видно из рисунка 84 (б), содержание цинка до травления плавиковой кислотой достаточно высокое, $M=0.37$, при добавлении кислоты количество цинка резко снижается, поскольку большая часть примеси находится на поверхности, затем по мере уменьшения размера КТ в результате растворения кислотой количество примеси уменьшается постепенно. Таким образом, можно оценить количество цинка, распределенное по объему КТ – $M=0.2$ для образца М1. То, что величина $M= n_{Zn}:n_{In}$ в образце уменьшается по мере удаления от поверхности КТ, говорит о неравномерном распределении цинка в объеме КТ.

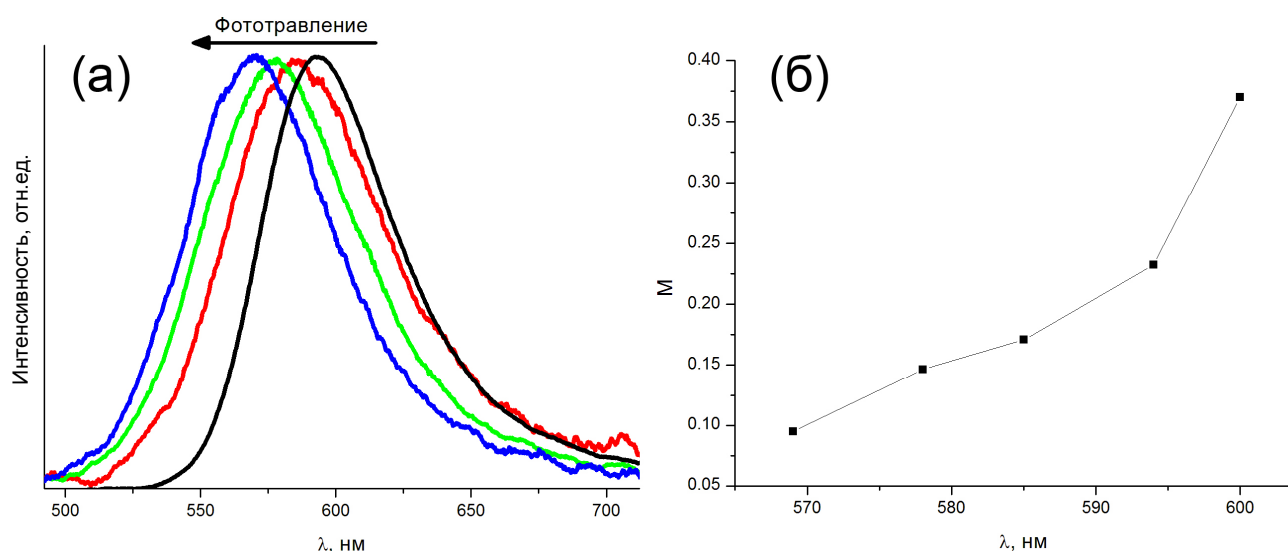


Рисунок 84 – (а) Изменение спектров люминесценции в процессе фототравления образца М1, (б) зависимость относительного количества примеси от длины волны максимума люминесценции частиц, полученных в результате травления

Кроме эксперимента с травлением плавиковой кислотой для доказательства влияния цинка внутри структуры КТ на оптические свойства, проводили дополнительный синтез, в котором миристат цинка, приготовленный из ацетата цинка и миристиновой кислоты в октадецене, вводили в синтез после формирования КТ, через 15 минут после пропускания фосфина. Перед добавлением цинка в реакционную массу отбирали аликвоту свежеприготовленных КТ для сопоставления свойств до и после введения примеси. На рисунке 85 представлены спектры люминесценции полученных КТ. После добавления миристата цинка к КТ максимум полосы люминесценции смещается в более коротковолновую область из-за растворения КТ миристиновой кислотой, которая присутствует в растворе миристата цинка (при добавлении только миристиновой кислоты в синтез спектр люминесценции также смещается в коротковолновую область (приложение 6)). Однако даже после добавления цинка в реакционную массу форма полосы люминесценции остается симметричной.

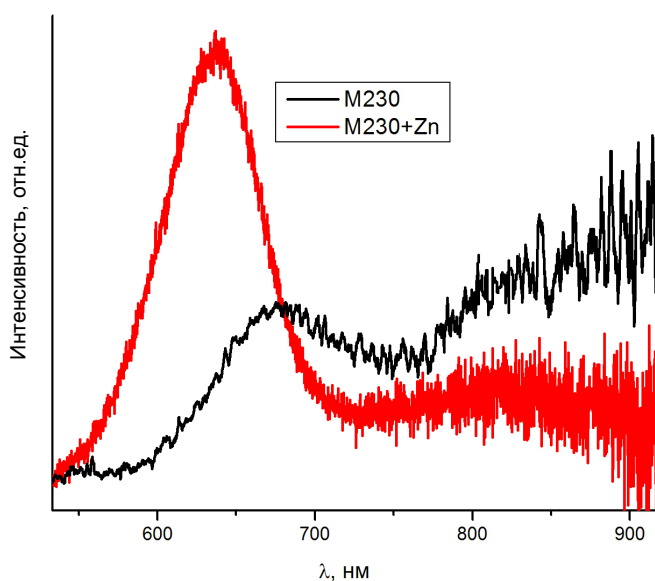


Рисунок 85 - Спектр люминесценции образца M230 до и после добавления цинка в реакционную массу, оптическая плотность образцов одинаковая

Для того чтобы продемонстрировать различие в форме полос люминесценции различных образцов, на рисунке 86 представлено наложение спектров люминесценции нелегированного образца, нелегированного образца после добавления цинка и легированного образца. Для удобства сравнения спектры нормированы по амплитуде и совмещены по длине волны максимума. Как видно из рисунка 86, спектры нелегированного образца до и после добавления цинка имеют симметричную форму без плеча в красной области спектра, в то время как спектр легированного образца имеет такое плечо. Поскольку при введении цинка после синтеза весь

цинк остается на поверхности КТ, мы можем заключить, что на форму спектра люминесценции влияют только те атомы цинка, которые находятся в структуре КТ. Образец M230 с добавлением цинка также травил плавиковой кислотой при облучении дневным освещением. Методом РФЛА установили, что количество цинка после первого травления существенно уменьшается $M < 0.1$ (становится меньше предела обнаружения), что также подтверждает тот факт, что примесь цинка сосредоточена только на поверхности КТ.

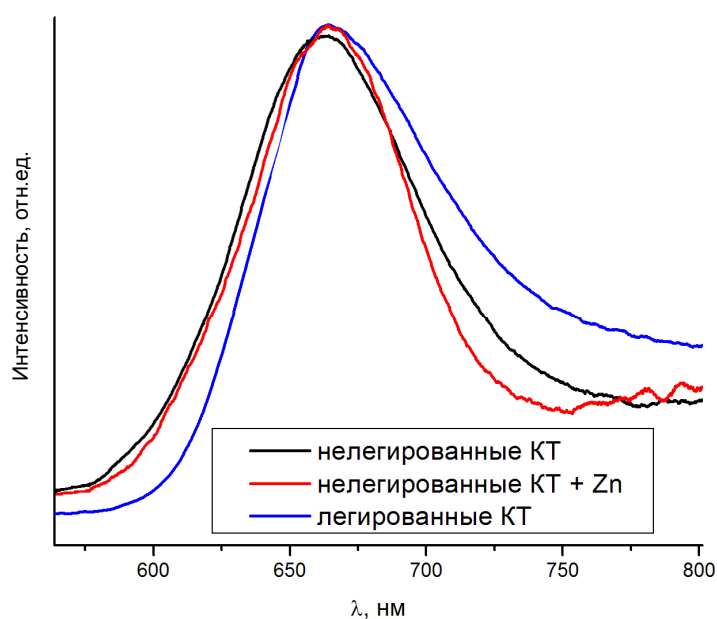


Рисунок 86 - Наложение спектров люминесценции нелегированного образца M230, нелегированного образца после добавления цинка M230+Zn и легированного образца M1

Совокупность приведенных выше результатов доказывает факт встраивания атомов цинка в структуру КТ и появления примесных уровней в зонной структуре КТ. Таким образом, можно утверждать, что введение цинка в процессе синтеза с использованием фосфина приводит к получению легированных КТ In(Zn)P.

Как было отмечено выше, интенсивность люминесценции образцов, стабилизированных олеиновой кислотой, превышала интенсивность люминесценции КТ, стабилизированных миристиновой кислотой. Поэтому для образцов, стабилизированных олеиновой кислотой, также получены основные зависимости: интенсивности люминесценции и положения максимумов полос поглощения и люминесценции, от количества вводимой примеси (рисунок 87). Как и предполагалось, эти зависимости оказались схожи с аналогичными зависимостями, полученными для миристиновых образцов. В связи с тем, что образцы, стабилизированные олеиновой кислотой, отличались большими квантовыми выходами

люминесценции и в связи с этим представляют большой практический интерес, дальнейшие исследования по наращиванию оболочек ZnSe и ZnS проводили для образцов, стабилизированных олеиновой кислотой.

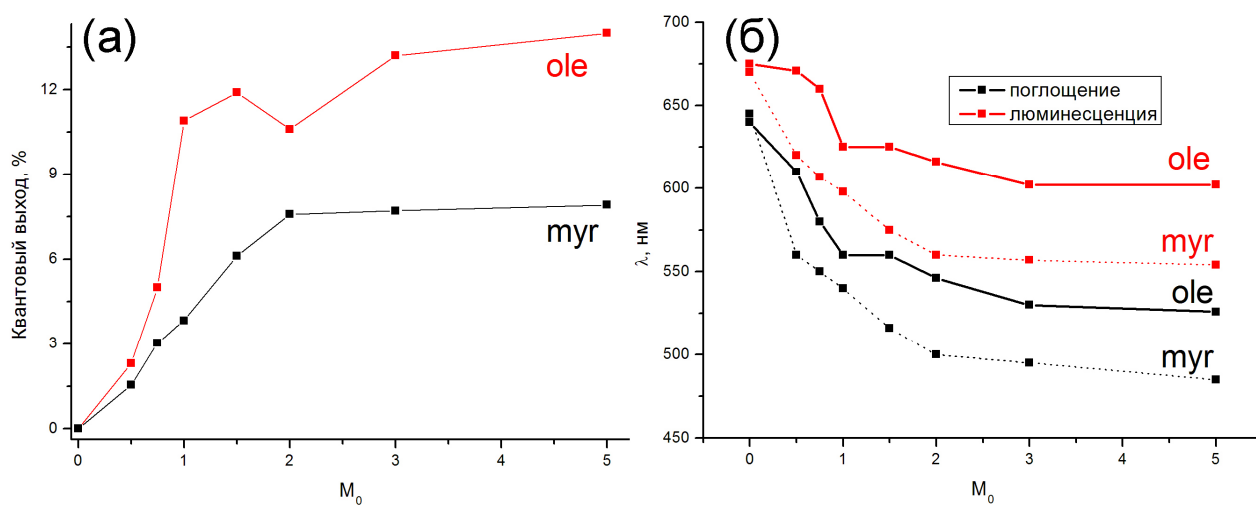


Рисунок 87 – (а) Зависимость квантового выхода от M_0 и (б) зависимость положения максимумов полос люминесценции и поглощения от M_0 для образцов, стабилизированных олеиновой и миристиновой кислотой

4.3. Частицы типа ядро-оболочка InP/ZnX

Легированное состояние КТ часто оказывается невыгодным с термодинамической точки зрения, в результате чего легированные КТ склонны к самоочищению, то есть выталкиванию примеси из объема нанокристалла. Синтезированные с помощью синтеза с использованием фосфина КТ In(Zn)P нестабильны: оптические свойства изменяются с течением времени, количество примеси в образце уменьшается, наблюдается выпадение примеси из раствора в виде осадка (рисунок 75, рисунок 76). Чтобы препятствовать процессу самоочищения, легированные КТ покрывают оболочкой из другого полупроводника. Покрытие оболочкой из более широкозонного полупроводника используют также для увеличения интенсивности люминесценции, поскольку оболочка пассивирует поверхность, уменьшает количество оборванных связей локализует электрон-дырочную пару внутри ядра, а также защищает ядро от внешних физических и химических воздействий [106]. Для того чтобы обеспечить эпитаксиальный рост оболочки, необходимо выбрать такой материал оболочки, который был бы близок к материалу ядра по параметрам элементарной ячейки. Такими материалами для InP являются ZnS и ZnSe.

Из литературных данных известно [14, 25, 28, 29], что частицы типа ядро-оболочка InP/ZnX (где X=S, Se), как правило, синтезируют с помощью техники SILAR: сначала синтезируют ядро InP, потом поверх ядра наращивают оболочку путём последовательного осаждения катионов и анионов на поверхности наночастиц (см. пункт 2.4.3.3). При этом создание оболочки, как правило, требует использование очень активных прекурсоров. Однако даже в этом случае формирование оболочки происходит не до конца. Оптические свойства таких частиц, как правило, нестабильны, а квантовые выходы люминесценции невысокие (~20%). С другой стороны, одноступенчатый синтез, в котором прекурсоры, содержащие Zn и халькоген, добавляют в реакционную массу вначале синтеза (до формирования ядра), позволяет создать КТ InP/ZnX высокого качества, поскольку в результате такого синтеза, согласно литературным данным, происходит формирование твердого раствора [24, 28]. Переходный слой, также представляющий собой твердый раствор In(Zn)P, между InP и оболочкой ZnS получается в результате двухступенчатого синтеза, в котором формирование ядра происходит в присутствии цинк-содержащего прекурсора, а последующее добавление прекурсора, содержащего халькоген, приводит к формированию оболочки [113, 115]. Формирование твердого раствора позволяет уменьшить напряжения, которые появляются в результате несоответствия параметров элементарных ячеек материалов ядра и оболочки, в результате чего существенно улучшаются оптические свойства полученных образцов.

В основе большинства методов создания частиц типа ядро-оболочка InP/ZnX лежит синтез ядер InP с использованием P(TMS)₃ в качестве источника фосфора, который, как

известно, имеет ряд существенных недостатков. Синтез с использованием фосфина для создания частиц типа ядро/оболочка на данный момент применяли только в сочетании с техникой SILAR [117, 118], несмотря на очевидные преимущества добавления прекурсора, содержащего цинк, в реакционную массу до стадии формирования ядра. Работ, посвященных синтезу КТ In(Zn)P/ZnX с использованием фосфина в качестве источника фосфора, на данный момент неизвестно. Поэтому процесс наращивания оболочек ZnX на легированные КТ In(Zn)P применительно к нашему методу синтеза (с использованием фосфина) представляет несомненный интерес.

В данной работе наращивание оболочки проводили двумя способами. В первом случае наращивание оболочки проводили на синтезированные заранее нелегированные КТ с помощью техники SILAR. Во втором случае наращивание проводили на легированные цинком КТ путем добавления прекурсора, содержащего халькоген (TOPSe или TOPS). Как в первом, так и во втором случае, после добавления в реакционную массу прекурсора, содержащего халькоген, температуру поднимали до 300 °С и при этой температуре выдерживали образец в течение часа для формирования кристаллической оболочки. В качестве стабилизатора в обоих способах использовали олеиновую кислоту, поскольку КТ, стабилизированные олеиновой кислотой, отличались наиболее интенсивной люминесценцией. Температура синтеза ядер выбрана, исходя из анализа влияния условий синтеза на свойства нелегированных образцов (230 °С). В процессе создания частиц ядро-оболочка варьировали количество цинка, а также количество халькогена.

4.3.1. Техника SILAR для создания квантовых точек InP/ZnX

В основе техники SILAR [106] лежит последовательное добавление к заранее синтезированным ядрам InP источников катионов и анионов оболочки ZnX. Как уже было отмечено ранее (см. пункт 4.2.3), добавление в заранее синтезированный образец КТ карбоксилата цинка приводит к увеличению интенсивности люминесценции из-за его хорошей адсорбции на поверхности КТ и, как следствие, уменьшению количества поверхностных дефектов, таких как оборванные связи фосфора (рисунок 85). Мы предполагаем, что при добавлении олеата цинка к заранее синтезированным КТ не происходит замещения поверхностных атомов индия на атомы цинка, то есть не происходит встраивания цинка в структуру КТ (рисунок 88). Об этом говорит отсутствие плеча на экситонной полосе люминесценции в длинноволновой области спектра. Олеат цинка связан с поверхностью КТ слабыми связями и держится на поверхности КТ непрочно, в результате чего оптические свойства таких КТ нестабильны.

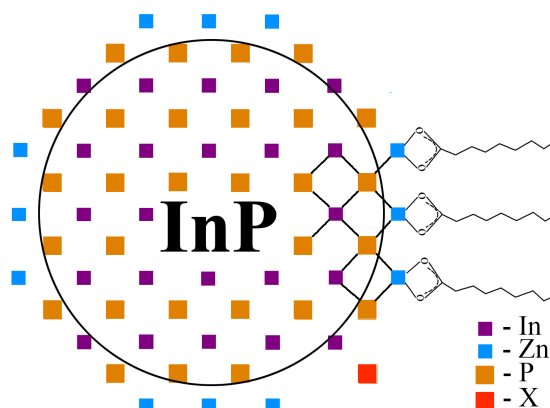


Рисунок 88 – Адсорбция цинка на поверхности КТ (техника SILAR)

Квантовый выход люминесценции КТ, покрытых олеатом цинка, не превышает 4 %. Последующее добавление TOPSe или TOPS в синтез и выдерживание в течение часа при температуре ~ 300 °C приводит к дополнительному увеличению интенсивности люминесценции (рисунок 89). Интересным является тот факт, что интенсивность люминесценции получившихся в результате этого КТ практически не зависит от количества цинка (M_0), а также от количества халькогена. Кроме того, спектры люминесценции КТ, покрытых ZnS, практически идентичны спектрам КТ, покрытых ZnSe. Гораздо большее влияние на люминесцентные свойства образцов оказывает концентрация TOP в синтезе. На рисунке 90 представлена зависимость интенсивности люминесценции от количества TOP для образцов с различным содержанием цинка и селена. Из рисунка 90 видно, что квантовый выход постепенно растет с увеличением количества TOP в образце. Квантовый выход увеличивается даже в случае, когда в образец КТ, покрытых олеатом цинка, добавляли чистый TOP без халькогена, хотя в этом случае изменение интенсивности люминесценции не такое существенное. Увеличение интенсивности люминесценции связано с тем, что избыток TOP совместно с ZnX (или олеатом цинка, когда прекурсор, содержащего халькоген, не добавляли) хорошо пассивирует поверхность КТ. Начиная с некоторого количества TOP в синтезе, интенсивность люминесценции уменьшается. Уменьшение интенсивности люминесценции связано с тем, что TOP является сильным лигандом, в результате чего избыток TOP замещает оболочку ZnX (или олеата цинка), слабо связанную с поверхностью КТ.

Интенсивность люминесценции КТ с оболочкой, синтезированной с помощью техники SILAR, изменяется со временем (приложение 7), т.е. нестабильна, также как и у КТ, покрытых оболочкой олеата цинка, что позволяет нам предположить, что формирование кристаллической оболочки более широкозонного полупроводника на поверхности КТ практически не происходит.

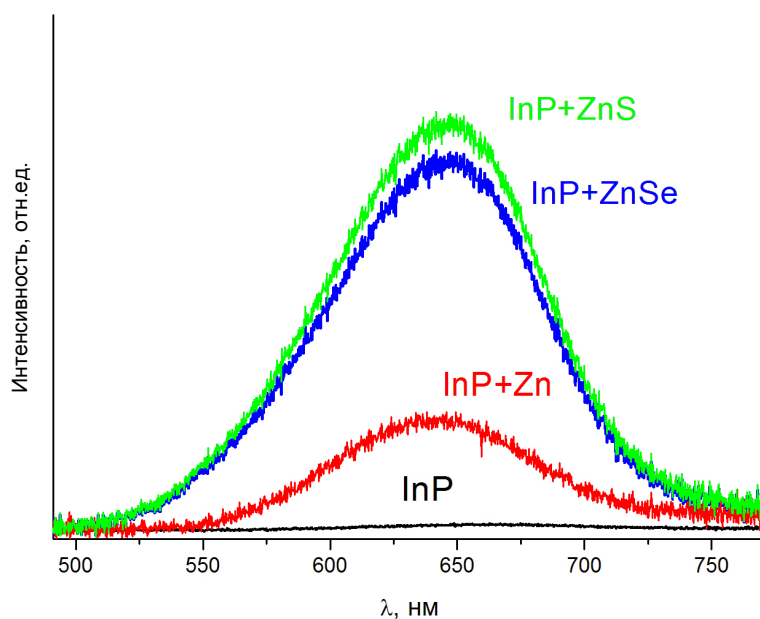


Рисунок 89 - Спектры люминесценции образца O230 без оболочки, а также покрытый различными оболочками методом SILAR (O230_Zn, O230_ZnSe и O230_ZnS), оптическая плотность образцов одинаковая

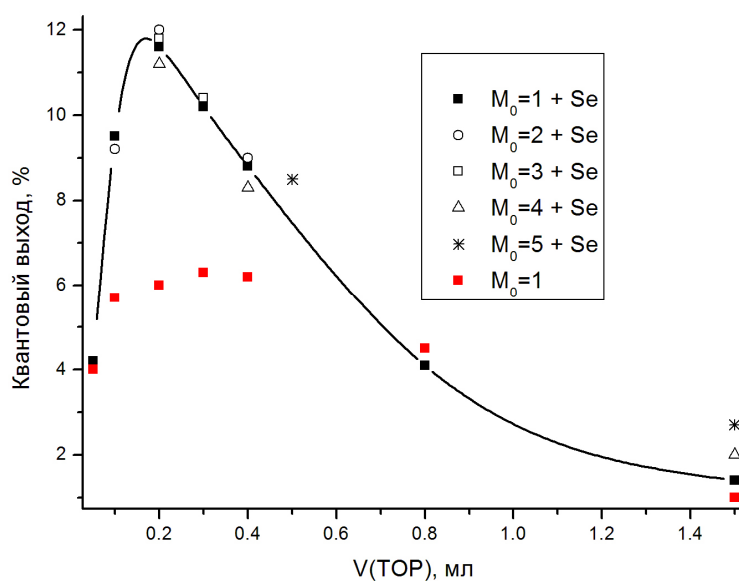


Рисунок 90 - Зависимость квантового выхода люминесценции от количества TOP в синтезе для образцов с различным содержанием цинка и Se

На рисунке 91 представлен типичный EDX-спектр образца, покрытого ZnSe. На спектре видны пики, относящиеся как к цинку, так и селену. Однако математическая обработка данного спектра показала, что количество селена в образце, гораздо меньше, чем количество цинка (рисунок 91 вкладка). Аналогичные результаты получены для КТ, покрытых ZnS: содержание серы гораздо меньше содержания цинка в образце. Результаты EDX-анализа подтверждают

наше предположение о том, что техника SILAR для наращивания оболочек ZnS и ZnSe в наших условиях синтеза не дает удовлетворительных результатов.

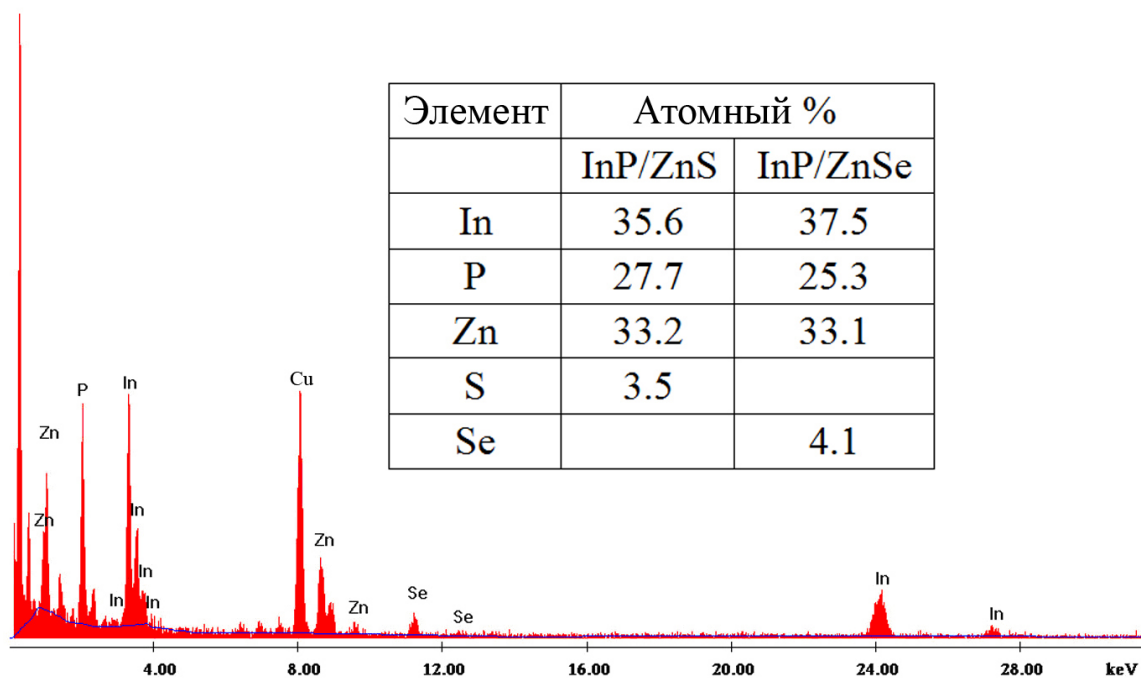


Рисунок 91 – EDX-спектр образца O230_ZnSe (техника SILAR), во вкладке результаты EDX-анализа этого образца, а также O230_ZnS $M_0=1$

4.3.2. Нарращивание оболочки на легированные квантовые точки, создание квантовых точек In(Zn)P/ZnX

Согласно нашим исследованиям, в результате синтеза с использованием фосфина легированных цинком КТ получаются частицы, покрытые аморфной оболочкой из олеата цинка, которая хорошо пассивирует поверхность. В результате этого интенсивность люминесценции таких частиц увеличивается, квантовые выходы достигают ~14 % (рисунок 87). Однако оптические свойства легированных КТ нестабильны из-за того, что аморфная оболочка олеата держится на поверхности КТ непрочно. Также нами было показано, что в процессе легирования, происходит встраивание атомов цинка в структуру КТ, что проявляется в виде плеча в длинноволновой области на спектре люминесценции. При добавлении к легированным КТ прекурсора, содержащего халькоген, и выдерживании в течение часа при температуре ~300 °С происходит дополнительное увеличение интенсивности люминесценции (рисунок 92). Положение максимумов полос люминесценции и поглощения после наращивания оболочки не меняется и совпадает с положением максимумов полос легированных образцов,

синтезированных в тех же условиях (с тем же содержанием цинка, M_0). Форма полос люминесценции у легированных КТ после наращивания оболочки также не изменяется, остается слегка асимметричной, с плечом в длинноволновой области спектра.

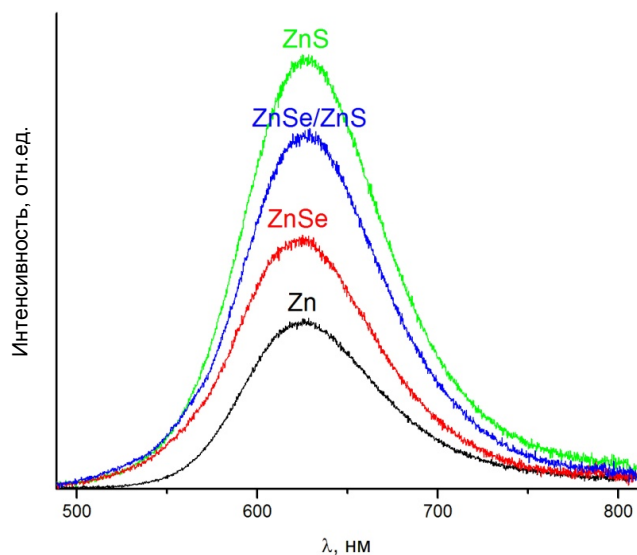


Рисунок 92 - Спектры люминесценции легированного образца без оболочки и легированных образцов с различными оболочками: ZnSe, ZnS, ZnSe/ZnS (O1, O1_ZnS, O1_ZnSe, O1_ZnSe/ZnS), оптическая плотность образцов одинаковая

В отличие от КТ, синтезированных с помощью техники SILAR, оптические свойства КТ InP/ZnX, синтезированных из легированных КТ, стабильны, интенсивность люминесценции не изменяется со временем. Кроме того, интенсивность люминесценции КТ, синтезированных из легированных КТ, сильно зависит от M_0 (рисунок 93 (а)), а также от количества халькогена, но не зависит от количества TOP в синтезе. Квантовый выход люминесценции постепенно увеличивается с увеличением количества вводимой примеси вплоть до значения $M_0=5$, когда большой избыток цинк-содержащего прекурсора перестает растворяться в реакционной массе. Максимальный квантовый выход, который удалось получить (у образца O5_ZnSe/ZnS), составляет ~48 %.

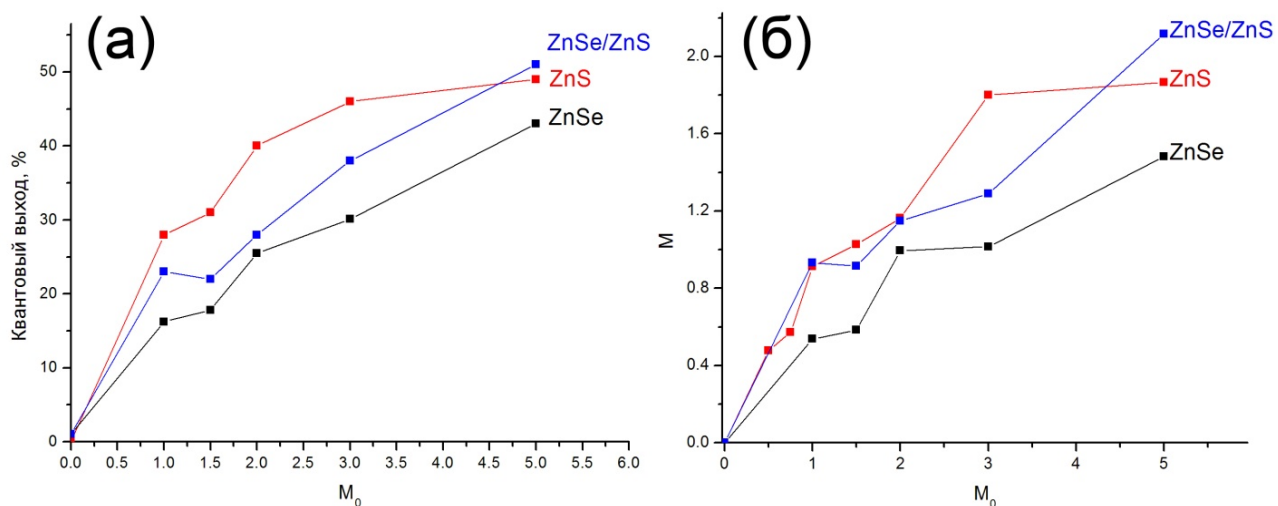


Рисунок 93 – (а) Зависимость квантового выхода люминесценции от M_0 для образцов с различными оболочками, (б) зависимость реального содержания цинка в образце (M), рассчитанного с помощью метода РФЛА, от заложенной в реакцию массы (M_0)

Влияние количества TOPSe и TOPS на оптические свойства образца O1 представлено на рисунке 94 (а) и (б) соответственно. Увеличение количества TOPX в реакционной массе приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Особенно сильно это проявляется в случае КТ, покрытых ZnS.

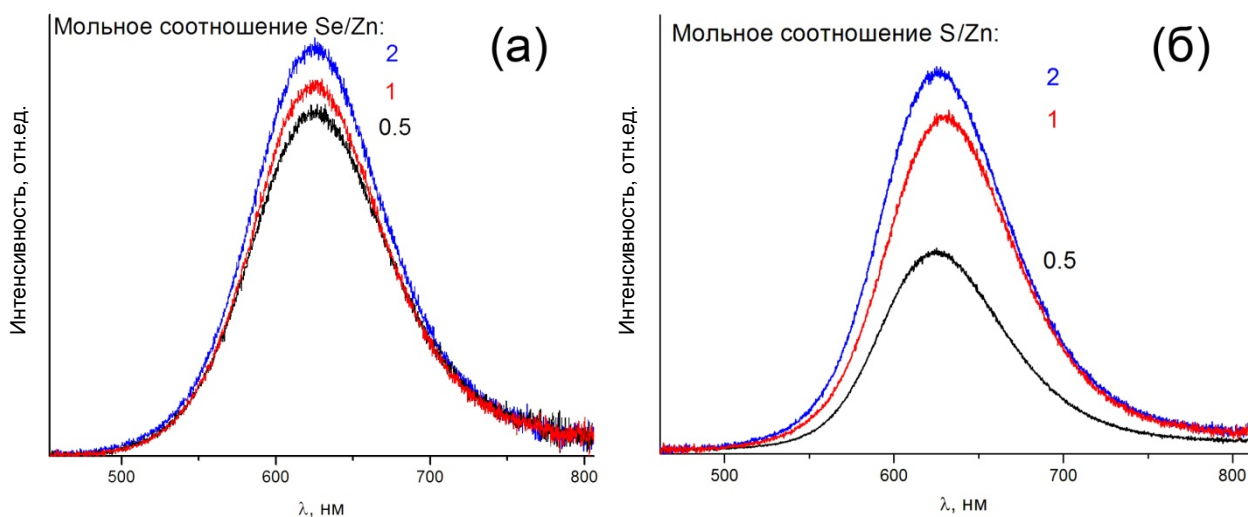


Рисунок 94 - Спектры люминесценции образцов (а) O1_ZnSe и (б) O1_ZnS с различным количеством TOPSe и TOPS в синтезе, оптическая плотность образцов одинаковая

Согласно результатам РФЛА, увеличение интенсивности люминесценции, так же как и при легировании, коррелирует с увеличением количества цинка, реально присутствующим в КТ

(рисунок 93 (б)). С течением времени количество цинка в образцах остается постоянным, выпадения белого осадка не наблюдается.

В таблице 11 представлены результаты EDX-анализа для образцов с различными оболочками при $M_0=1$. Результаты EDX-анализа хорошо соответствуют данным, полученным методом РФЛА (рисунок 93 (б)): мольное соотношение $n_{Zn}:n_{In}$ чуть больше единицы для КТ, покрытых ZnS ($M=0.95$), и немного меньше для образцов, покрытых ZnSe/ZnS ($M=0.77$) и ZnSe ($M=0.55$). При этом количество серы и селена гораздо больше, чем в образцах, синтезированных с помощью техники SILAR (рисунок 91 вкладка). Количество серы в образце O1_ZnS практически совпадает с количеством цинка, а содержание селена в образце O1_ZnSe, в два раза меньше, чем цинка. Добавление TOPS в образец, покрытый ZnSe, в процессе создания двойной оболочки приводит к замещению селена на серу в образце, из-за чего количество селена в образце O1_ZnSe/ZnS еще сильнее уменьшается. Суммарное количество серы и селена в образце с двойной оболочкой оказалось равным количеству цинка.

Таблица 11 - Результаты EDX-анализа для образцов с различными оболочками: O1_ZnS, O1_ZnSe, O1_ZnSe/ZnS

Элемент	Атомный процент		
	ZnS	ZnSe	ZnSe/ZnS
In	27.3	38.5	29.4
P	23.1	27.3	23
Zn	25.9	21.1	22.7
S	23.7		18.7
Se		13.1	6.2

Стоит отметить, что практически во всем диапазоне значений M_0 интенсивность люминесценции образцов (с одинаковыми M_0), покрытых оболочкой ZnS, немного выше, чем у образцов, покрытых оболочкой ZnSe или двумя оболочками - сначала ZnSe, а затем ZnS. Из анализа структурных данных предполагалось, что интенсивность люминесценции КТ, покрытых ZnSe (и тем более двумя оболочками ZnSe/ZnS) будет выше, чем для КТ, покрытых оболочкой ZnS, поскольку селенид цинка лучше соответствует параметру ячейки фосфида индия, чем сульфид цинка. Несмотря на это, очевидно, оболочка сульфида цинка формируется на поверхности КТ лучше, чем селенида цинка, а при последовательном добавлении TOPSe и TOPS вместо наращивания двойной оболочки происходит замещение атомов селена на атомы серы.

Различия в свойствах КТ InP/ZnX, синтезированных с помощью техники SILAR и в результате синтеза из легированных КТ, связано с различным механизмом формирования оболочки. Как было отмечено выше, в случае техники SILAR на первом этапе формирования оболочки олеат цинка адсорбируется на поверхности КТ, не встраиваясь в структуру КТ (рисунок 88). Добавление в реакционную массу прекурсора, содержащего халькоген, не приводит к формированию оболочки. При легировании атомы цинка встраиваются в структуру КТ, в том числе частично замещают поверхностные атомы индия (рисунок 95 (а)). В результате этого после добавления прекурсора, содержащего халькоген, на поверхности КТ формируется оболочка ZnX, прочно связанная с поверхностью КТ (рисунок 95 (б)). Толщина этой оболочки невелика, по данным РФА в образце присутствует только одна фаза, нанокристаллический фосфид индия. Однако при больших M_0 для КТ, покрытых ZnS, на рентгенограмме удалось обнаружить небольшое смещение рефлексов в сторону больших 2θ , которое может свидетельствовать о формировании твердого раствора In(Zn)P, описанным ранее в литературе для синтеза с использованием $P(TMS)_3$ (рисунок 96) [24].

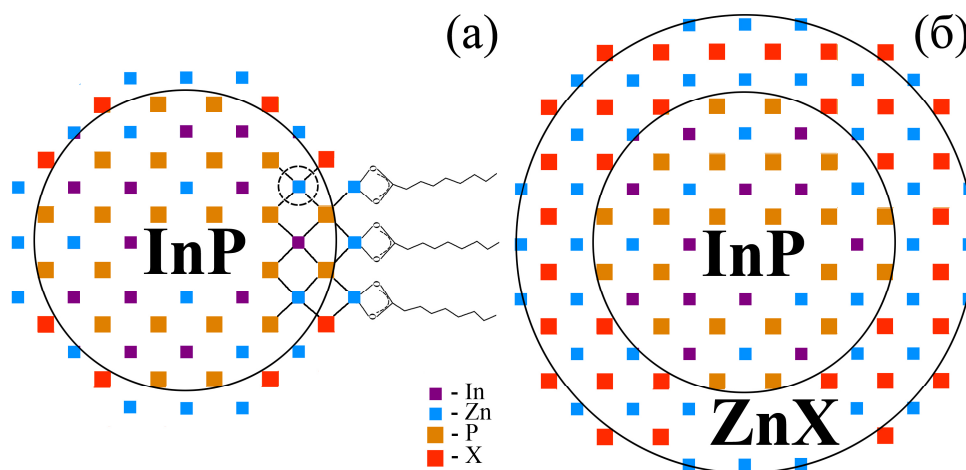


Рисунок 95 – (а) Встраивание цинка в структуру КТ, замещение поверхностных атомов индия, (б) формирование оболочки ZnX (на легированных КТ)

Из величины смещения рефлексов 111 и 220 рассчитали по правилу Брэгга — Вульфа межплоскостные расстояния $d_{111}=3.34 \text{ \AA}$ и $d_{220}=2.03 \text{ \AA}$. Такие межплоскостные расстояния соответствует параметру элементарной ячейки $a_{111}=5.79 \text{ \AA}$ или $a_{220}=5.73 \text{ \AA}$. Изменение параметров элементарной ячейки при формировании твердого раствора способствует уменьшению напряжений, возникающих из-за несоответствия параметров элементарных ячеек InP и ZnS, что способствует формированию оболочки.

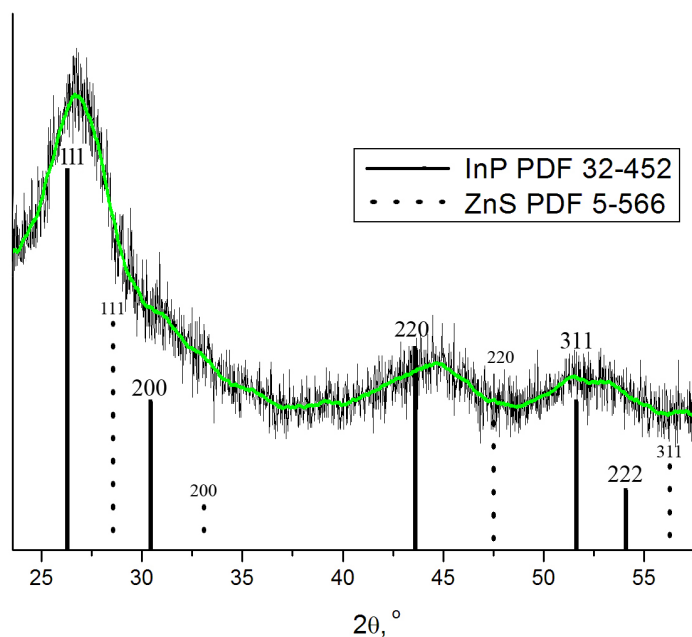


Рисунок 96 - Рентгенограмма образца O5_ZnS

На рисунке 97 представлено HAADF-STEM изображение образца O1_ZnS. Размер частиц очень маленький, диаметр кристаллического ядра ~ 2 нм. При таком размере КТ определить наличие оболочки представляется затруднительным, однако при детальном рассмотрении изображений можно заметить небольшие деформации кристаллической решетки (рисунок 97, вкладка), что в совокупности с приведенными выше результатами может подтверждать нашу гипотезу о формировании твердого раствора и тонкой оболочки ZnS.

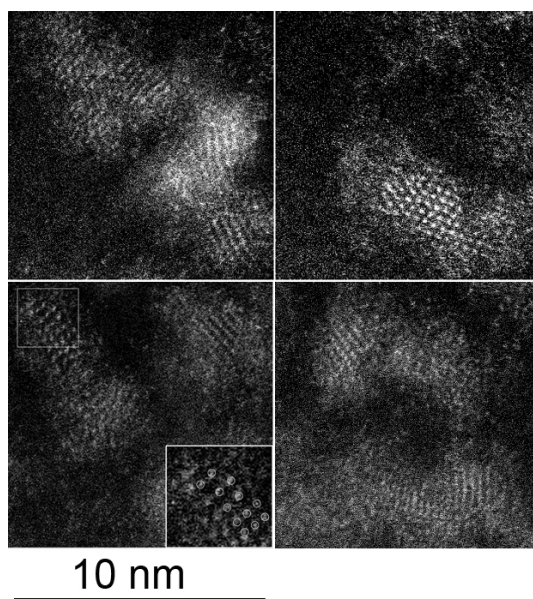


Рисунок 97 - HAADF-STEM изображение образца O1_ZnS

Еще один эксперимент, подтверждающий наличие оболочки при наращивании на легированные КТ, полученные в результате синтеза с использованием фосфина, - люминесцентная спектроскопия при охлаждении до температуры жидкого азота. Результаты, полученные для образцов O1_ZnS и O230_ZnS, представлены на рисунке 98. При охлаждении изменяется соотношение интенсивностей экситонной, дефектной и примесной люминесценции, в результате чего становится возможным различить дефектную и примесную люминесценцию на фоне экситонной, интенсивность которых при комнатной температуре, как правило, мала. Как видно из рисунка 98 (а), в образце присутствуют атомы цинка, которые располагаются в структуре КТ и дают собственную примесную люминесценцию. Оборванные связи индия, которым соответствует люминесценция в более длинноволновой области, практически отсутствуют, поскольку поверхностные атомы индия замещены атомами цинка. В образце, синтезированном с помощью техники SILAR, наоборот, присутствует большое количество оборванных связей индия (рисунок 98 (б)), что говорит о том, что поверхность КТ в данном случае покрыта оболочкой не полностью.

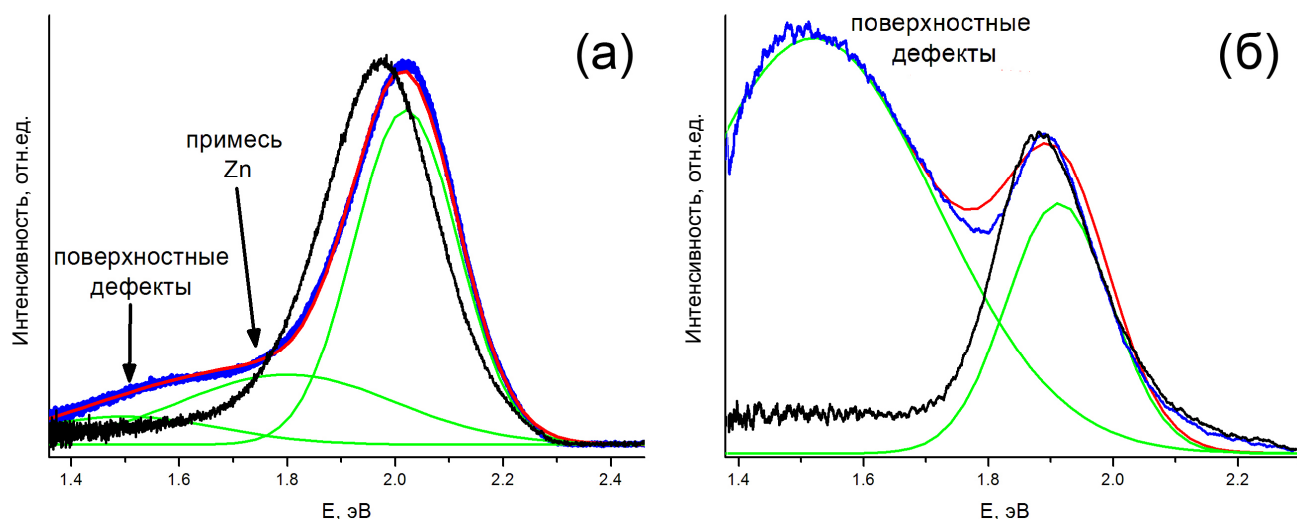


Рисунок 98 - Спектры люминесценции, записанные при комнатной температуре (черный) и при температуре жидкого азота (синий) для (а) образца O1_ZnS и (б) образца O230_ZnS, а также представление спектров люминесценции, записанных при температуре жидкого азота, в виде суммы гауссианов (красным цветом обозначена результирующая сумма гауссианов)

Обобщив полученные результаты, можно заключить, что наращивание оболочки ZnS на легированные КТ In(Zn)P в процессе синтеза с использованием фосфина проходит через стадию формирования переходного слоя, за счет чего полученные КТ отличаются стабильностью и высокой интенсивностью люминесценции.

5. Выводы

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

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

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

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

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

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

6. Список литературы

1. Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties / ed. Klimov V.I.. — Los Alamos : Marcel Dekker, 2004. — 484 p.
2. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. — 1998. — Т. 67, 2. — С. 125-139.
3. Fan G., Wang Ch., Fang J. Solution-based synthesis of III-V quantum dots and their applications in gas sensing and bio-imaging // Nano Today. — 2014. — Vol. 9. — P. 69-84.
4. Rogach A.L., Eychmueller A., Hickey S.G., Kershaw S.V. Infrared-Emitting Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Assembly, Spectroscopy, and Applications // Small. — 2007. — Vol. 3, 4. — P. 536-557.
5. Yu W.W., Chang E., Drezek R., Colvin V.L. Water-soluble quantum dots for biomedical applications // Biochemical and Biophysical Research Communications. — 2006. — Vol. 348. — P. 781-786.
6. Anc M.J., Pickett N.L., Gresty N.C., Harris J.A., Mishra K.C. Progress in Non-Cd Quantum Dot Development for Lighting Applications // Solid State Science and Technology. — 2013. — Vol. 2, 2. — P. R3071-R3082.
7. Ekimov A.I., Efros A.L., Onushchenko A.A. Quantum size effects in semiconductor microcrystals // Solid State Communications. — 1985. — Vol. 56, 11. — P. 921-924.
8. Rossetti R., Brus L. Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous CdS colloids // Journal of Physical Chemistry. — 1982. — Vol. 86. — P. 4470-4472.
9. Green M. Solution routes to III-V semiconductor quantum dots // Current Opinion in Solid State and Materials Science. — 2002. — Vol. 6. — P. 355-363.
10. Micic O.I., Curtis C.J., Jones K.M., Sprague J.R., Nozik A.J. Synthesis and characterization of InP quantum dots // Journal of Physical Chemistry. — 1994. — Vol. 98. — P. 4966-4969.
11. Micic O.I., Sprague J.R., Curtis C.J., Jones K.M., Machol J.L., Nozik A.J. Synthesis and Characterization of InP, GaP, and GaInP₂ Quantum Dots // Journal of Physical Chemistry. — 1995. — Vol. 99. — P. 7754-7759.
12. Guzelian A.A., Katari J.E.B., Kadavanich A.V., Banin U., Hamad K., Juban E., Alivisatos A.P., Wolters R.H., Arnold C.C., Heath J.R. Synthesis of size-selected, surface passivated InP nanocrystals // Journal of Physical Chemistry . — 1996. — Vol. 100. — P. 7212-7219.
13. Battaglia D., Peng X. Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent // Nano Letters. — 2002. — Vol. 2, 9. — P. 1027-1030.
14. Xie R., Battaglia D., Peng X. Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared // Journal of American Chemical Society. — 2007. — Vol. 129. — P. 15432-15433.

15. Xu S., Kumar S., Nann T. Rapid Synthesis of High-Quality InP Nanocrystals // *Journal of American Chemical Society*. — 2006. — Vol. 128. — P. 1054-1055.
16. Gary D.C., Terban M.W., Billinge S.J.L., Cossairt B.M. Two-Step Nucleation and Growth of InP Quantum Dots via Magic-Sized Cluster Intermediates // *Chemistry of Materials*. — 2015. — Vol. 27. — P. 1432-1441.
17. Somaskandan K., Tsoi G.M., Wenger L.E., Brock S.L. Isovalent Doping Strategy for Manganese Introduction into III-V Diluted Magnetic Semiconductor Nanoparticles: InP:Mn // *Chemistry of Materials*. — 2005. — Vol. 17. — P. 1190-1198.
18. Sahoo Y., Poddar P., Srikanth H., Lucey D.W., Prasad P.N. Chemically Fabricated Magnetic Quantum Dots of InP:Mn // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2005. — Vol. 109. — P. 15221-15225.
19. Xie R., Peng X. Synthesis of Cu-Doped InP Nanocrystals (d-dots) with ZnSe Diffusion Barrier as Efficient and Color-Tunable NIR Emitters // *Journal of American Chemical Society*. — 2009. — Vol. 131. — P. 10645–10651.
20. Thuy U.T.D., Maurice A., Liem N.Q., Reiss P. Europium doped In(Zn)P/ZnS colloidal quantum dots // *Dalton Transactions*. — 2013. — Vol. 42. — P. 12606–12610.
21. Hooper A., Tuck B. The Electrical Properties of Zinc Diffused Indium Phosphide // *Solid-State Electronics*. — 1976. — Vol. 19. — P. 513-517.
22. Chang L.L., Casey H.C. Diffusion and Solubility of Zinc in Indium Phosphide // *Solid State Electronics*. — 1964. — Vol. 7. — P. 481-485.
23. Kin Man Yu, Ridgway M.C. Zinc and phosphorus co-implantation in indium phosphide // *Applied Physics Letters*. — 1998. — Vol. 73, 1. — P. 52-54.
24. Huang K., Demadrille R., Silly M.G., Sirotti F., Reiss P., Renault O. Internal Structure of InP/ZnS Nanocrystals Unraveled by High-Resolution Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4, 8. — P. 4799–4805.
25. Haubold S., Haase M., Kornowski A., Weller H. Strongly Luminescent InP/ZnS Core-Shell Nanoparticles // *ChemPhysChem*. — 2001. — Vol. 5. — P. 331-334.
26. Bharali D.J., Lucey D.W., Jayakumar H., Pudavar H.E., Prasad P.N. Folate-Receptor-Mediated Delivery of InP Quantum Dots for Bioimaging Using Confocal and Two-Photon Microscopy // *Journal of American Chemical Society*. — 2005. — Vol. 127, 32. — P. 11364–11371.
27. Shu Xu, Ziegler J., Nann Th. Rapid synthesis of highly luminescent InP and InP/ZnS nanocrystals // *Journal of Materials Chemistry*. — 2008. — Vol. 18. — P. 2653–2656.
28. Li L., Reiss P. One-pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection // *Journal of American Chemical Society*. — 2008. — Vol. 130, 35. — P. 11588–11589.

29. Kim M.R., Chung J.H., Lee M., Lee S., Jang D.-J. Fabrication, spectroscopy, and dynamics of highly luminescent core-shell InP@ZnSe quantum dots // *Colloidal and Interface Science*. — 2010. — Vol. 350. — P. 5-9.
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишев Н.П.. — М. : Машиностроение, 2001. — Т. 3 кн.1 : 872 с.
31. Физические величины. Справочник. / Под ред. Григорьев И.С. Мейлихов Е.З.. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 501 с.
32. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Вестник Московского Университета*. — 2008. — Т. 49, 6. — С. 363-384.
33. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. — М. : Физматлит, 2004. — 432 с.
34. Mushonga P., Onani M.O., Madiehe A.M., Meyer M. Indium Phosphide-Based Semiconductor Nanocrystals and Their Applications // *Journal of Nanomaterials*. — 2011. — Vol. 2012. — P. 1-11.
35. Brus L.E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites // *Journal of Chemical Physics*. — 1983. — Vol. 79. — P. 5566-5571.
36. Fu H., Zunger A. Local-density-derived semiempirical nonlocal pseudopotentials for InP with applications to large quantum dots // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 55, 3. — P. 1642-1653.
37. Ellingson R.J., Blackburn J.L., Nedeljkovic J., Rumbles G., Jones M., Fu H. Theoretical and experimental investigation of electronic structure and relaxation of colloidal nanocrystalline indium phosphide quantum dots // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 67. — P. 075308 1-7.
38. Yoffe A.D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems // *Advances in Physics*. — 1993. — Vol. 42, 2. — P. 173-266.
39. Adam S., Talapin D.V., Borchert H., Lobo A., McGinley C., de Castro A.R.B., Haase M., Weller H., Moeller T. The effect of nanocrystal surface structure on the luminescence properties: Photoemission study of HF-etched InP nanocrystals // *Journal of Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 123. — P. 084706 1-10.
40. Micic O.I., Ahrenkiel S.P., Nozik A.J. Synthesis of extremely small InP quantum dots and electronic coupling in their disordered solid films // *Applied Physics Letters*. — 2001. — Vol. 78, 25. — P. 4022-4024.
41. Blackburn J.L., Ellingson R.J., Micic O.I., Nozik A.J. Electron Relaxation in Colloidal InP Quantum Dots with Photogenerated Excitons or Chemically Injected Electrons // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107. — P. 102-109.

42. Efros A.L., Kharchenko V.A., Rosen M. Breaking The Phonon Bottleneck in Nanometer Quantum Dots: Role of Auger-Like Processes // *Solid State Communications*. — 1995. — Vol. 93, 4. — P. 281-284.
43. Thuy P.T., Thuy U.T.D., Chi T.T.K., Phuong L.Q., Liem N.Q., Li L., Reiss P. Time-resolved photoluminescence measurements of InP/ZnS quantum dots // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2009. — Vol. 187. — P. 012014 1-5.
44. Micic O.I., Sprague J., Lu Z., Nozik A.J. Highly efficient band-edge emission from InP quantum dots // *Applied Physics Letters*. — 1996. — Vol. 68, 22. — P. 3150-3152.
45. Fu H., Zunger A. InP quantum dots: Electronic structure, surface effects, and the redshifted emission // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 56, 3. — P. 1496-1508.
46. Efros A.L., Rosen M. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54, 7. — P. 4843-4856.
47. Micic O.I., Cheong H.M., Fu H., Zunger A., Sprague J.R., Mascarenhas A., Nozik A.J. Size-Dependent Spectroscopy of InP Quantum Dots // *Journal of Physical Chemistry B*. — 1997. — Vol. 101. — P. 4904-4912.
48. Shirazi R., Kovacs A., Corell D.D., Gritti C., Thorseth A., Dam-Hansen C., Petersen P.M., Kardynal B. Origin of low quantum efficiency of photoluminescence of InP/ZnS nanocrystals // *Journal of Luminescence*. — 2014. — Vol. 145. — P. 936-939.
49. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application* / ed. Rogach A.L.. — Wien : SpringerWienNewYork, 2008. — 372 p.
50. Kuno M., Fromm D.V., Gallagher A., Nesbitt D.J., Micic O.I., Nozik A.J. Fluorescence Intermittency in Single InP Quantum Dots // *Nano Letters*. — 2001. — Vol. 1, 10. — P. 557-564.
51. Klabunde K.J., Richards R.M. *Nanoscale Materials in Chemistry*. — New Jersey : John Wiley & Sons, 2009. — 2 : 807 p.
52. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols // *Journal of American Chemical Society*. — 1950. — Vol. 72. — P. 4847-4854.
53. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2-х ч. — М. : Мир, 1988. — Т. 1 : 558 с.
54. Briant C.E., Theobald B.R.C., White J.W., Bell L.K., Mingos D.M.P., Welch A.J. Synthesis and X-ray structural characterization of the centered icosahedral gold cluster compound $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2](\text{Pf}_6)_3$ – the realization of a theoretical prediction // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. — 1981. — Vol. 5. — P. 201-202.

55. Schmid G., Pfeil R., Boese R., Bandermann F., Meyer S., Calis G.H.M, Velden J.W.Avd. $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ – ein Goldcluster ungewöhnlicher Groesse // *Chemische Berichte*. — 1981. — Vol. 114, 11. — P. 3634–3642.
56. Schmid G., Huster W. Large transition-metal clusters, IV– Ru_{55} -, Rh_{55} - and Pt_{55} -clusters // *Zeitschrift Fuer Naturforschung Section B*. — 1986. — Vol. 41, 8. — P. 1028–1032.
57. Vargaftik M.N., Zagorodnikov V.P., Stolyarov I.P., Moiseev I.I., Likholobov V.A., Kochubey D.I., Chuvilin A.L., Zaikovskiy V.I., Zamaraev K.I., Timofeeva G.I. A novel giant palladium cluster // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. — 1985. — Vol. 14. — P. 937–939.
58. Peng Z.A., Peng X. Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth // *Journal of American Chemical Society*. — 2002. — Vol. 124, 13. — P. 3343-3353.
59. Chen H.S., Kumar R.V. Discontinuous Growth of Colloidal CdSe Nanocrystals in the Magic Structure // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — Vol. 113. — P. 31-36.
60. Xie R.G., Peng X.G. Synthetic scheme for high-quality InAs nanocrystals based on self-focusing and one-pot synthesis of InAs-based core-shell nanocrystals // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2008. — Vol. 47. — P. 7677–7680.
61. Xie R.G., Li Z., Peng X.G. Nucleation kinetics vs. chemical kinetics in the initial formation of semiconductor nanocrystals // *Journal of American Chemical Society*. — 2009. — Vol. 131. — P. 15457–15466.
62. Theodoor J., Overbeek G. Strong and Weak Points in the Interpretation of Colloid Stability // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 1982. — Vol. 16. — P. 17-30.
63. Yin Y., Alivisatos A.P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface // *Nature*. — 2005. — Vol. 437, 29. — P. 664-670.
64. Pradhan N., Reifsnnyder D., Xie R., Aldana J., Peng X. Surface Ligand Dynamics in Growth of Nanocrystals // *Journal of American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129. — P. 9500-9509.
65. Qu L.H., Peng X.G. Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth // *Journal of American Chemical Society*. — 2002. — Vol. 124. — P. 2049–2055.
66. Марков С.А. Органический синтез коллоидных квантовых точек // *Окно в микромир*. — 2002. — Т. 4. — С. 18-24.
67. Efros A.L., Efros A.L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere // *Soviet Physics Semiconductors*. — 1982. — Vol. 16. — P. 772–775.
68. Ekimov A.I., Onushchenko A.A. Quantum size effects in the optical spectra of semiconductor micro-crystals // *Soviet Physics Semiconductors*. — 1982. — Vol. 16. — P. 775-778.

69. Meyer M., Wallberg C., Kurihara K., Fendler J.H. Photosensitized charge separation and hydrogen production in reversed micelle entrapped platinized colloidal cadmium sulfide // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. — 1984. — P. 90-91.
70. Fojtic A., Weller H., Koch U., Henglein A. Photo-chemistry of colloid metal sulfides 8. Photo-physics of extremely small CdS particles: Q-state and magic agglomeration numbers // *Berichte der Bunsengesellschaft fuer physikalische Chemie*. — 1984. — Vol. 88, 10. — P. 969–977.
71. Steigerwald M.L., Alivisatos A.P., Gibson J.M., Harris T.D., Kortan R., Muller A.J., Thayer A.M., Duncan T.M., Douglass D.C., Brus L.E. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules // *Journal of American Chemical Society*. — 1988. — Vol. 110. — P. 3046–3050.
72. Bawendi M.G., Kortan A.R., Steigerwald M.L., Brus L.E. X-ray structural characterization of larger CdSe semiconductor clusters // *Journal of Chemical Physics*. — 1989. — Vol. 91. — P. 7282–7290.
73. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites // *Journal of American Chemical Society*. — 1993. — Vol. 115. — P. 8706–8715.
74. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes // *Chemical Reviews*. — 2005. — Vol. 105. — P. 1025-1102.
75. Rosenthal S.J., McBride J., Pennycook S.J., Feldman L.C. Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals // *Surface Science Reports*. — 2007. — Vol. 62, 4. — P. 111-157.
76. Trindade T., O'Brien P. Synthesis of CdS and CdSe nanoparticles by thermolysis of diethyldithio- or diethyldiseleno-carbamates of cadmium // *Journal of Materials Chemistry*. — 1996. — Vol. 6. — P. 343-347.
77. Mews A., Eychmueller A., Giersig M., Schooss D., Weller H. Preparation, characterization, and photophysics of the quantum dot quantum well system cadmium sulfide/mercury sulfide/cadmium sulfide // *Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98, 3. — P. 934-941.
78. Gao S., Lu J., Chen N., Zhao Y., Xie Y. Aqueous synthesis of III-V semiconductor GaP and InP exhibiting pronounced quantum confinement // *Chemical Communications*. — 2002. — P. 3064-3065.
79. Wei S., Lu J., Yu W., Qian Y. InP nanocrystals via surfactant-aided hydrothermal synthesis // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Vol. 95, 7. — P. 3683-3688.
80. Musaev A.R., Wrobel J.M., Wieliczka D.M., Dusevich V., Kruger M.B. Formation of InP nanoparticles by laser ablation in an aqueous environment // *Physica E*. — 2008. — Vol. 40. — P. 3147-3150.

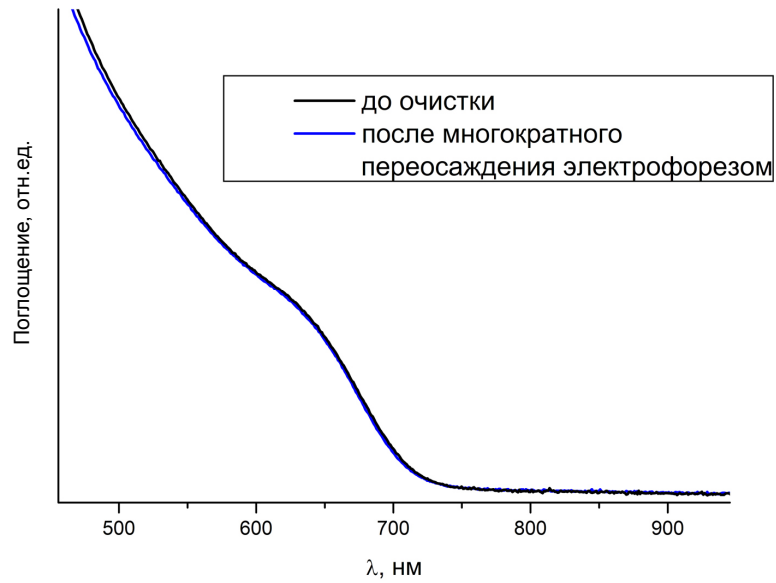
81. Agger J.R., Anderson M.W., Pemble M.E., Terasaki O., Nozue Y. Growth of quantum-confined indium phosphide inside MCM-41 // *Journal of Physical Chemistry B*. — 1998. — Vol. 102. — P. 3345–3353.
82. Narayanaswamy A., Xu H., Pradhan N., Kim M., Peng X. Formation of Nearly Monodisperse In₂O₃ Nanodots and Oriented-Attached Nanoflowers: Hydrolysis and Alcoholysis vs Pyrolysis // *Journal of American Chemical Society*. — 2006. — Vol. 128. — P. 10310-10319.
83. Protiere M., Reiss P. Amine-induced growth of an In₂O₃ shell on colloidal InP nanocrystals // *Chemical Communications*. — 2007. — P. 2417–2419.
84. Jia G., Morris R.H., Schweitzer C.T. Molecular Precursors for Indium Phosphide and Synthesis of Small III-V Semiconductor Clusters in Solution // *Inorganic Chemistry*. — 1991. — Vol. 30, 4. — P. 594-596.
85. Gary D.C., Cossairt B.M. Role of Acid in Precursor Conversion During InP Quantum Dot Synthesis // *Chemistry of Materials*. — 2013. — Vol. 25. — P. 2463–2469.
86. Allen P.M., Walker B.J., Bawendi M.G. Mechanistic Insights into the Formation of InP Quantum Dots // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2010. — Vol. 49. — P. 760 –762.
87. Cros-Gagneux A., Delpech F., Nayral C., Cornejo A., Coppel Y., Chaudret B. Surface Chemistry of InP Quantum Dots: A Comprehensive Study // *Journal of American Chemical Society*. — 2010. — Vol. 132, 51. — P. 18147–18157.
88. Gary D.C., Glassy B.A., Cossairt B.M. Investigation of Indium Phosphide Quantum Dot Nucleation and Growth Utilizing Triarylsilylphosphine Precursors // *Chemistry of Materials*. — 2014. — Vol. 26, 4. — P. 1734–1744.
89. Harris D.K., Bawendi M.G. Improved Precursor Chemistry for the Synthesis of III–V Quantum Dots // *Journal of American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134, 50. — P. 20211-20213.
90. Lauth J., Strupeit T., Kornowski A., Weller H. A Transmetalation Route for Colloidal GaAs Nanocrystals and Additional III–V Semiconductor Materials // *Chemistry of Materials*. — 2013. — Vol. 25, 8. — P. 1377–1383.
91. Singh N., Khanna P.K. TOP: An Effective Source of Phosphorus for Synthesis of Nanosized InP // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. — 2007. — Vol 37. — P. 367-371.
92. Khanna P.K., Jun K.-W., Hong K.B., Baeg J.O., Mehrotra G.K. Synthesis of indium phosphide nanoparticles via catalytic cleavage of phosphorus carbon bond in n-trioctylphosphine by indium // *Materials Chemistry and Physics*. — 2005. — Vol. 92. — P. 54-58.
93. Li Z., Casadonte Jr.D.J. Facile sonochemical synthesis of nanosized InP and GaP // *Ultrasonics Sonochemistry*. — 2007. — Vol. 14. — P. 757-760.

94. Liu Z., Kumbhar A., Xu D., Zhang J., Sun Z., Fang J. Coreduction Colloidal Synthesis of III-V Nanocrystals: The Case of InP // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2008. — Vol. 47. — P. 3540-3542.
95. Green M., O'Brien P. A novel metalorganic route for the direct and rapid synthesis of monodispersed quantum dots of indium phosphide // *Chemical Communications*. — 1998. — P. 2459-2460.
96. Yan P., Wang W., Liu F., Qian Y. A low-temperature route to InP nanocrystals // *Journal of Materials Chemistry*. — 1999. — Vol. 9. — P. 1831-1833.
97. Thuy U.T.D., Huyen T.T.T., Liem N.Q., Reiss P. Low temperature synthesis of InP nanocrystals // *Materials Chemistry and Physics*. — 2008. — Vol. 112. — P. 1120-1123.
98. Li C., Ando M., Murase N. Facile Preparation of Highly Luminescent InP Nanocrystals by a Solvothermal Route // *Chemistry Letters*. — 2008. — Vol. 37, 8. — P. 856-857.
99. Beberwyck B.J., Alivisatos A.P. Ion Exchange Synthesis of III-V Nanocrystals // *Journal of American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134, 49. — P. 19977-19980.
100. Li L., Protiere M., Reiss P. Economic Synthesis of High Quality InP Nanocrystals Using Calcium Phosphide as the Phosphorus Precursor // *Chemistry of Materials*. — 2008. — Vol. 20. — P. 2621-2623.
101. Kowalczyk B., Lagzi I., Grzybowski B.A. Nanoseparations: Strategies for size and/or shape-selective purification of nanoparticles // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. — 2011. — Vol. 16. — P. 135-148.
102. Micic O.I., Jones K.M., Cahill A., Nozik A.J. Optical, Electronic, and Structural Properties of Uncoupled and Close-Packed Arrays of InP Quantum Dots // *Journal of Physical Chemistry B*. — 1998. — Vol. 102, 49. — P. 9791-9796.
103. Talapin D.V., Gaponik N., Borchert H., Rogach A.L., Haase M., Weller H. Etching of Colloidal InP Nanocrystals with Fluorides: Photochemical Nature of the Process Resulting in High Photoluminescence Efficiency // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2002. — Vol. 106. — P. 12659-12663.
104. Micic O.I., Nozik A.J., Lifshitz E., Rajs T., Poluektov O.G., Thurnauer M.C. Electron and Hole Adducts Formed in Illuminated InP Colloidal Quantum Dots Studied by Electron Paramagnetic Resonance // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2002. — Vol. 106. — P. 4390-4395.
105. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Small*. — 2009. — Vol. 5, 2. — P. 154-168.
106. Chaudhuri R.G., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications // *Chemical Reviews*. — 2012. — Vol. 112. — P. 2373-2433.

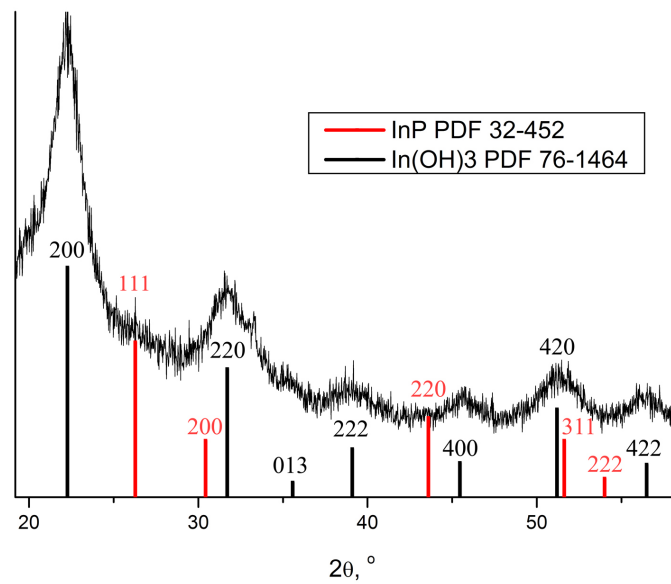
107. Hines M.A., Guyot-Sionnest P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals // *Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — Vol. 100, 2. — P. 468–471.
108. Norris D.J., Efros A.L., Erwin S.C. Doped Nanocrystals // *Science*. — 2008. — Vol. 319. — P. 1776-1779.
109. Micic O.I., Smith B.B., Nozik A.J. Core-Shell Quantum Dots of Lattice-Matched ZnCdSe₂ Shells on InP Cores: Experiment and Theory // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2000. — Vol. 104. — P. 12149-12156.
110. Hanna M.C., Micic O.I., Seong M.J., Ahrenkiel S.P., Nedeljkovic J.M., Nozik A.J. GaInP₂ overgrowth and passivation of colloidal InP nanocrystals using metalorganic chemical vapor deposition // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Vol. 84, 5. — P. 780-782.
111. Park J., Kim S., Kim S., Yu S.T., Lee B., Kim S-W. Fabrication of highly luminescent InP/Cd and InP/CdS quantum dots // *Journal of Luminescence*. — 2010. — Vol. 130. — P. 1825-1828.
112. Kim S., Park J., Kim S., Jung W., Sung J., Kim S.-W. The effects of staggered bandgap in the InP/CdSe and CdSe/InP core/shell quantum dots // *Journal of Colloidal and Interface Science*. — 2010. — Vol. 346. — P. 347-351.
113. Xu S., Ziegler J., Nann T. Rapid synthesis of highly luminescent InP and InP/ZnS nanocrystals // *Journal of Materials Chemistry*. — 2008. — Vol. 18. — P. 2653–2656.
114. Li C., Ando M., Enomoto H., Murase N. Highly Luminescent Water-Soluble InP/ZnS Nanocrystals Prepared via Reactive Phase Transfer and Photochemical Processing // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — Vol. 112. — P. 20190-20199.
115. Thuy U.T.D., Reiss P., Liem N.Q. Luminescence properties of In(Zn)P alloy core/ZnS shell quantum dots // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 97. — P. 193104 1-3.
116. Ippen C., Greco T., Wedel A. InP/ZnSe/ZnS: A Novel Multishell System for InP Quantum Dots for Improved Luminescence Efficiency and Its Application in a Light-emitting Device // *Journal of Information Display*. — 2012. — Vol. 13, 2. — P. 91-95.
117. Zan F., Ren J. Gas-liquid phase synthesis of highly luminescent InP/ZnS core/shell quantum dots using zinc phosphide as a new phosphorus source // *Journal of Materials Chemistry*. — 2012. — Vol. 22. — P. 1794-1799.
118. Tamang S., Beaune G., Texier I., Reiss P. Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability // *ACS Nano*. — 2011. — Vol. 5, 12. — P. 9392-9402.
119. Mocatta D., Cohen G., Schattner J., Millo O., Rabani E., Banin U. Heavily Doped Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots // *Science*. — 2011. — Vol. 332. — P. 77-81.
120. Erwin S.C., Zu L.J., Haftel M.I., Efros A.L., Kennedy T.A., Norris D.J. Doping semiconductor nanocrystals // *Nature*. — 2005. — Vol. 436. — P. 91–94.

121. Son D.H., Hughes S.M., Yin Y. Cation Exchange Reactions in Ionic Nanocrystals // *Science*. — 2004. — Vol. 306. — P. 1009-1012.
122. Pradhan N., Peng X.G. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry // *Journal of American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129. — P. 3339–3347.
123. Pradhan N., Goorskey D., Thessing J., Peng X.G. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: Pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals // *Journal of American Chemical Society*. — 2005. — Vol. 127. — P. 17586–17587.
124. Pretsch E., Buehlmann P., Affolter C. *Structure Determination of Organic Compounds*. — Berlin : Springer, 2000. — 421 p.
125. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. — М. : Наука, 1973. — 208 с.
126. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. — М. : МГУ, 2012. — 54 с.
127. Dean J.A. *Lange's Handbook Of Chemistry* — McGRAW-HILL, INC., 1976. — 1561 p.
128. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. — М. : Московского Университета, 1976. — 232 с.
129. Williams D.B., Carter C.B. *Transmission Electron Microscopy –A textbook for materials science*. — NY : Plenum Press , 1996 . — 729 p.

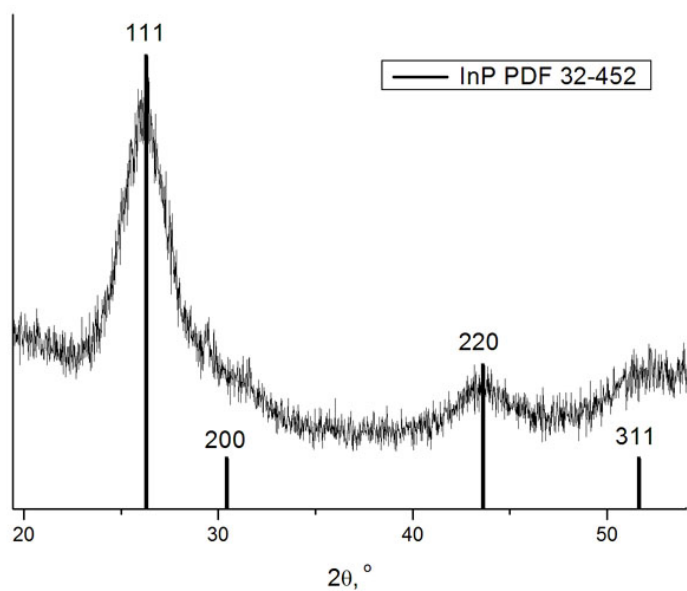
7. Приложения



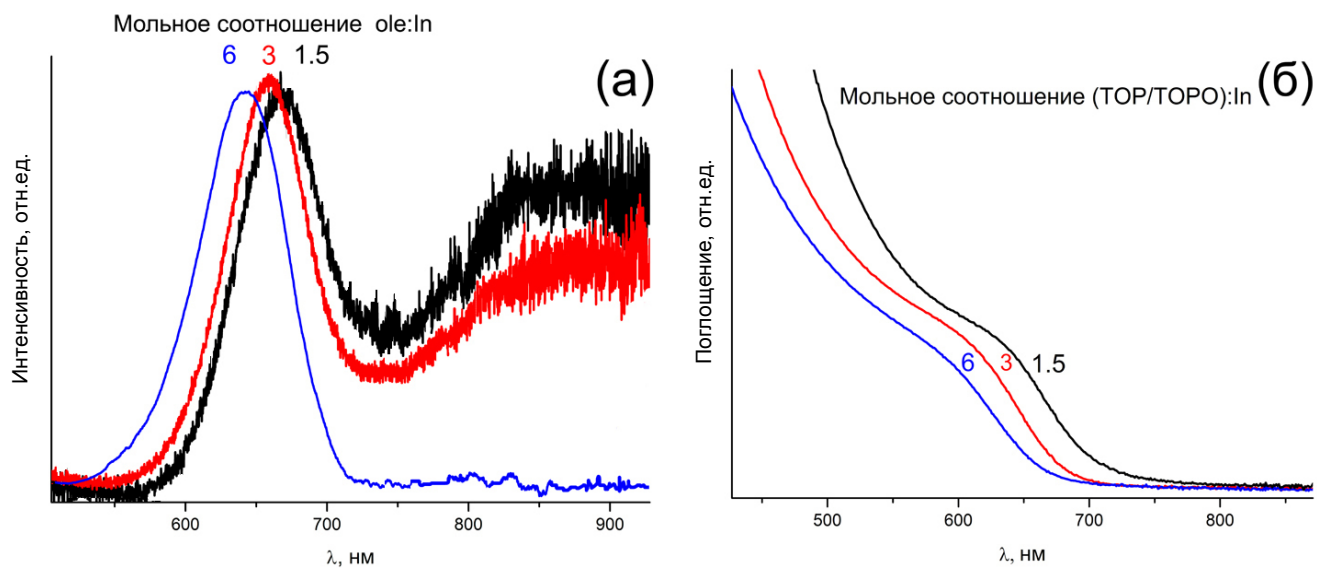
Приложение 1 - Спектры поглощения образца M260 до очистки и после многократной очистки методом электрофореза



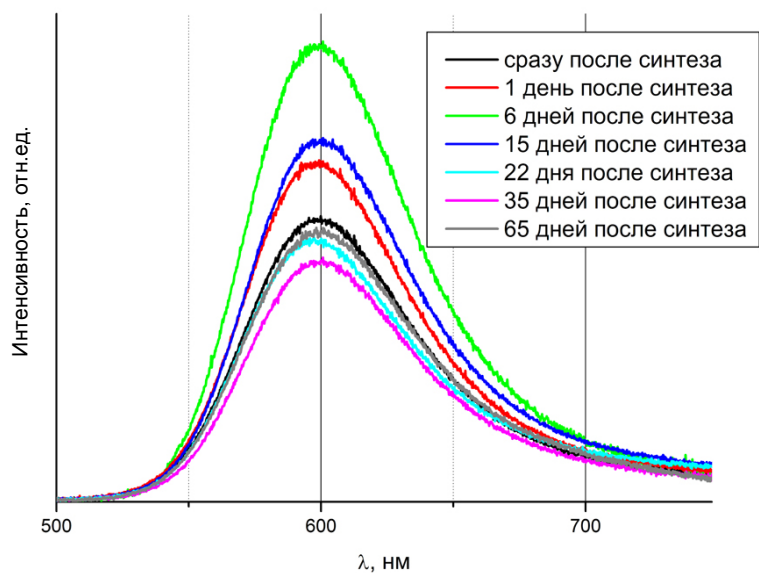
Приложение 2 – Рентгенограмма образца O180



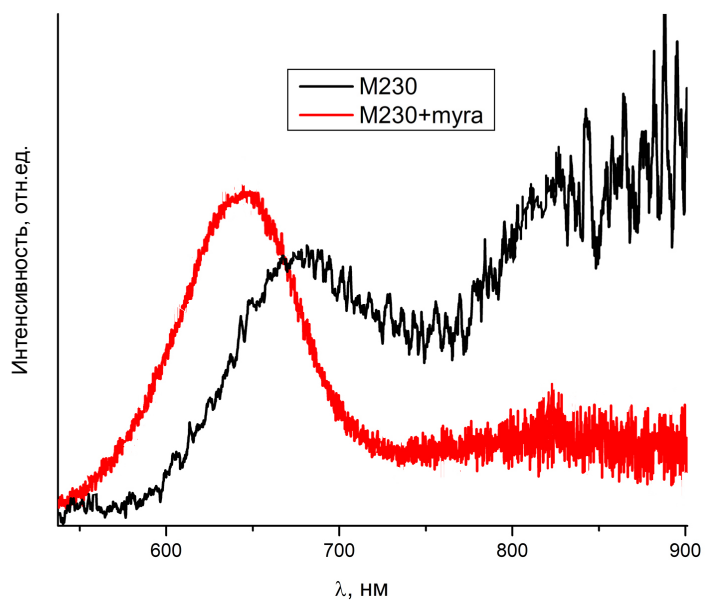
Приложение 3 - Рентгенограмма образца M160 + PH_3



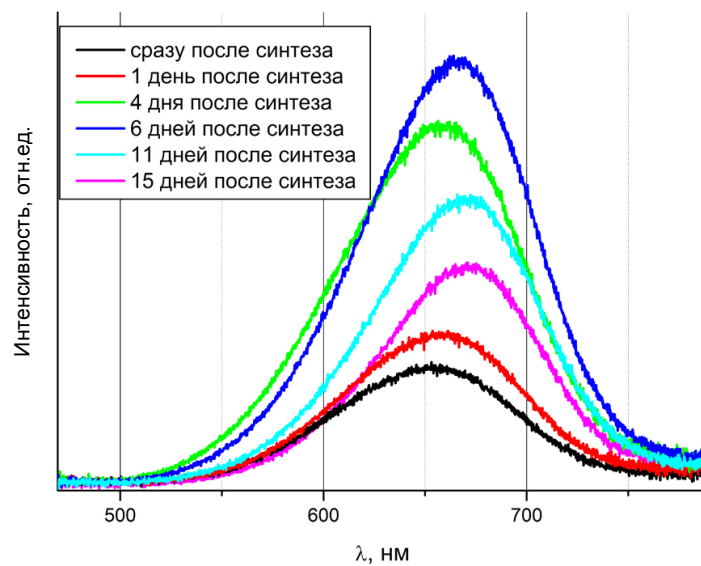
Приложение 4 –Спектры (а) люминесценции образца O200 и (б) поглощения образца T220 с различным количеством стабилизатора



Приложение 5 – Эволюция во времени спектра люминесценции образца М1



Приложение 6 - Спектр люминесценции образца М230 до и после добавления миристиновой кислоты в реакционную массу



Приложение 7 - Эволюция во времени спектра люминесценции образца M230+Zn