

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедрой материаловедения,
технологии и управления качеством

Электронные свойства полупроводниковых квантовых точек
АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ ДИПЛОМНОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса магистратуры 203 группы
по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии
материалов» профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных
материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Хассуна Одея Али Хассуна

Научный руководитель
доцент каф. материаловедения,
технологии и управления
качеством, к.ф.-м.н.

Е.Г. Глуховской

Зав. кафедрой
материаловедения, технологии
и управления качеством,
д.ф.-м.н., профессор

С.Б. Вениг

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

К числу наиболее перспективных и интересных с практической точки зрения полупроводниковых материалов уже многие годы относятся полупроводники из групп A_3B_5 и A_2B_6 . Материалы группы A_2B_6 имеют высокий квантовый выход люминесценции, фотостабильность и широко используются в оптоэлектронике. Соединения A_3B_5 обладают характерными особенностями энергетического спектра и экстремально малыми значениями эффективной массы электронов проводимости. Последнее обеспечивает значение длины волны де Бройля электронов проводимости, исчисляемое десятками нанометров. В связи с этим специфические явления, связанные с размерным квантованием энергетического спектра электронов, могут проявляться в сравнительно больших по размерам структурах. При определении перспектив конкретных полупроводниковых материалов с нужными электрофизическими характеристиками для формирования квантово-размерных объектов и структур целесообразно проводить предварительные оценки и расчеты, базирующиеся на фундаментальных физических принципах и обладающие высоким уровнем предсказательной способности. Анализ результатов таких оценок и расчетов позволяет предсказать и в первом приближении интерпретировать многие особенности изучаемых объектов и существенно сузить круг поиска перспективных и новых материалов с требуемыми свойствами. Это дает возможность значительно сократить затраты на подготовительные технологические операции и трудоемкие эксперименты.

В настоящее время значительный интерес представляют гибридные (сочетающие органические неорганические компоненты) структуры, в которых органическая компонента необходимым образом модифицирует свойства основной неорганической компоненты. Как правило, на поверхности наночастиц создают слой стабилизирующего органического соединения для предотвращения агрегации наночастиц в конгломераты. Многие соединения, которые используются для пассивации поверхности твердых частиц, способны образовывать упорядоченные ленгмюровские монослои на границах раздела

вода-воздух. Использование молекул таких веществ и такого варианта организации их на поверхности водной субфазы имеет широкие перспективы для создания многослойных структур (таких, как квантовые точки в органической матрице), которые в свою очередь будут способствовать улучшению параметров имеющихся приборов и разработке новых.

Еще одним направлением развития технологии формирования наноструктурированных систем для новых приборов связано с использованием различных вариантов пост-обработки. Здесь имеются ввиду дополнительные физические и физико-химические процессы, проводимые уже с готовыми структурами, которые не связаны с процессом синтеза, формированием или модификацией наночастиц, их органических оболочек в растворах. Как показал анализ литературы, имеются широкие перспективы для реализации новых идей. Один из самых доступных путей – это использование различных режимов термообработки однослойных и многослойных пленок и сложных структур, что является очень перспективным и актуальным.

Целью работы является исследование влияния термической модификации наночастиц на их электронные свойства

Объектом исследования являются полупроводниковые квантовые точки типа A2B6

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Сбор и анализ литературных данных по технологии формирования ленгмюровских монослоев, сложных наноструктурированных систем типа квантовые точки в органической матрице и влияния термообработки на их свойства.

- Исследование монослоев с ядрами квантовых точек CdSe в органической матрице олеиновой кислоты на поверхности водной субфазы, и выбор оптимальных условий для нанесения, подготовки образцов и постобработки уже готовых наноструктурированных пленок (проведение температурной обработки)

- Исследование морфологии поверхности и электронных свойств образ-

цов методами атомносиловой и сканирующей туннельной микроскопии.

Научная новизна полученных результатов: получены новые данные о влиянии термообработки на электрофизические свойства систем квантовых точек в органической матрице: на изменение барьерных свойств в таких системах, проявляющихся в изменении характеристик «ток-высота» и вольтамперных характеристик.

Обнаружено понижение потенциального барьера при обработке квантовых точек при температурах около 200 °С., что связывалось с изменением химического состава органической оболочки.

Практическая значимость. Апробированные новые технологические подходы к созданию структур и модификации их свойств, в частности процедуры пост-синтетической обработки будут использоваться для управления свойствами новых наноструктур для солнечных элементов и батарей (с целью повышения эффективности фотоэлектрического преобразования), для увеличения емкости пленочных суперконденсаторов и для проектирования приборов с новыми свойствами на основе квантовых точек.

Апробация результатов диссертации:

1. Saratov Fall Meeting 2017 (SFM): Школа XXI Международная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике, SFM: Симпозиум: Оптика и биофотоника, 26-29 сентября 2017.
2. 2nd International Conference on Advanced Energy Materials (AEM2016) - University of Surrey, 12-14 September 2016.

Публикации

1. Hassoon Oday A.H., Gavrikov M.V., Tsvetkova O.Yu., Kolesnikova A.S., Al-Alwani A.J.K., Glukhovskoy E.G. Obtaining monolayer's quantum dots of A₂B₆ composition and their investigation by AFM STM methods // Saratov Fall Meeting 2017 SFM: Школа XXI Международная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике, SFM: Симпозиум: Оптика и биофотоника, 26-29 сентября 2017. URL: <http://sfm.eventry.org/report/2494> (Дата обращения 06.04.2017)

2. Pereverzev Y.E., Hassoon H. O.A., Kabanov V.F., Pozharov M.V., Glukhovskoy E.G. The conduction mechanisms in the system of quantum dot in an organic // AEM2016 - University of Surrey, 12-14 September 2016, Abstract Book- ANM-GM, 83 p. – P.38..

Основное содержание работы Работа состоит из двух основных разделов (теоретического и экспериментального) и содержит 73 страницы, 35 рисунков, **Ошибка! Источник ссылки не найден.** таблицу, **Ошибка! Источник ссылки не найден.** источник в списке литературы

Во введении отражена актуальность темы. Кратко излагаются факты практического использования полупроводниковых соединений типа A2B6 и A3B5 на настоящий момент. Рассматриваются перспективы получения и практического применения в оптоэлектронике многослойных структур типа квантовые точки в органической матрице амфифильного вещества, которые будут способствовать улучшению параметров имеющихся приборов и разработке новых. Сформулирована цель работы и определены задачи, направленные на достижение цели, отражены научная новизна работы, практическая значимость.

Первая глава – литературный обзор, который включает следующее. Различные методы получения наночастиц и свойства наночастиц в зависимости от выбранных методов их получения. Приведены методы модификации наночастиц, в частности температурная обработка, показана ее значимость. Рассмотрено применение ЛБ – технологий для формирования 2-D структур. Подробно обсуждены свойства амфифильных веществ, условия формирования монослоев с их участием и поведение монослоев на поверхности водной субфазы. Отмечены особенности формирования монослоев с наночастицами в матрице амфифильных соединений и выявлены сложности, связанные со специфичностью образования подобных пленок. Изложены основные способы переноса монослоя на твердую подложку. В качестве основных методов исследования наночастиц, характеризующих морфологию поверхности полу-

ченных объектов, рассмотрены сканирующая зондовая микроскопия (АСМ и СТМ) и электронная микроскопия (ПЭМ, РЭМ, СЭМ). Изучены основные принципы работы атомно-силового, сканирующего туннельного микроскопов, а также просвечивающего, растрового и сканирующего электронных микроскопов. Проанализированы данные о возможностях применения просвечивающего электронного микроскопа, растрового электронного микроскопа и сканирующего электронного микроскопа с указанием объектов исследования. Продемонстрированы типичные примеры использования сканирующей зондовой и электронной микроскопии с наглядными изображениями, полученными с помощью каждого из микроскопов. Рассмотрены особенности подготовки образцов к исследованиям и их возможном хранении с целью соблюдения чистоты эксперимента и получения достоверных результатов. Приведена сравнительная характеристика представленных методов исследования.

Во **второй главе** приводятся результаты исследования свойств монослоев, содержащих ядра квантовых точек состава CdSe, в матрице олеиновой кислоты методом изотерм сжатия. Эксперименты проводились с использованием ЛБ KSV Nima LB Through Medium KN 2002 при комнатной температуре. Охарактеризованы изотермы сжатия. В результате чего был определен оптимальный объем исследуемой аликвоты для формирования плотноупакованного монослоя и установлено значение давления для переноса монослоя на твердую подложку. Для проведения полного анализа изотерм, была вычислена производная $(-d\pi/dS)$. Приведены значения площади S , где производная принимала максимальное значение и по изотерме найдена площадь, занимаемую монослоем в плотноупакованном состоянии, и соответственно давление в точке плотной упаковки. Были получены монослои с ядрами квантовых точек CdSe в олеиновой кислоте, при использовании оптимального объема аликвоты раствора. Для дальнейшего исследования, монослой был перенесен на стеклянную подложку, содержащую электродную часть ИТО с протравленным зазором около 2-3 мм. Нанесение было произведено при зна-

чении давления 11 мН/м методом Ленгмюра-Шеффера (горизонтальное нанесение). При переносе монослоя с помощью данного метода, как правило, структура пленки наследует его структуру. Была серия одинаковых образцов с одним монослоем. Для модификации материала пленки была использована температурная обработка при температуре 100, 150, 200 и 250 °С, в результате чего было получено 5 групп образцов. Для контроля и сравнения одна из групп не подвергалась температурной обработке.

Предварительно морфология поверхности образцов анализировалась с помощью сканирующего электронного микроскопа в режиме вторичных электронов. Приведена характеристика принципов метода исследования СЭМ. Дальнейшие исследования по изучению микрорельефа поверхности образцов проведены с использованием методов атомно-силовой, сканирующей туннельной микроскопии. Для чего применяли сканирующий зондовый микроскоп Nanoeducator-II. В работе охарактеризован принцип работы прибора Nanoeducator-II.

Электрофизические свойства полученных образцов исследованы методом вольтамперных характеристик так же на сканирующем зондовом микроскопе Nanoeducator-II. Амплитуда развертки напряжения задавалась от ± 1 до ± 5 В. На каждой точке снималось 10 кривых $I-V$, которые анализировались. Характеристики с нетипичными выбросами, большим шумом – отбраковывались, для оставшихся проводилось усреднение. Как правило, отбраковка была не более 3-4 кривых из 10 записанных.

Анализ полученных СЭМ изображений показал влияние температуры на изменение морфологии поверхности образцов. В частности на поверхности образцов, исследуемых при комнатной температуре, отмечены шарообразные частицы с диаметром преимущественно от 80 до 150 нм. Кроме того, видны частицы с сильно вытянутой формой, напоминающие палочки или наностержни шириной около 80-90 нм длиной около 400 нм и более. При увеличении температуры до 100 °С наблюдали пористую однородную поверхность с размерами частиц от 30 до 80 нм. Частиц вытянутой формы уже не обнару-

жено. Дальнейшее увеличение температуры приводит к сужению пор за счет спекания частиц, в результате чего постепенно нагревая образец, можно получить сплошную поверхность, начиная с 250 °С. На основании анализа СЭМ-изображений (некоторые из них представлены на рисунке 1) даны рекомендации по применению температурного режима обработки образцов. При необходимости получения сплошного слоя, температурную обработку следует проводить при температуре, начиная от 250 °С и выше. Для формирования слоя с проявлением индивидуальных характеристик квантовых точек обработку следует проводить в температурном диапазоне от 100 до 200 °С. Слой с большим содержанием пор можно получить при экспонировании образца при температуре около 100 °С.

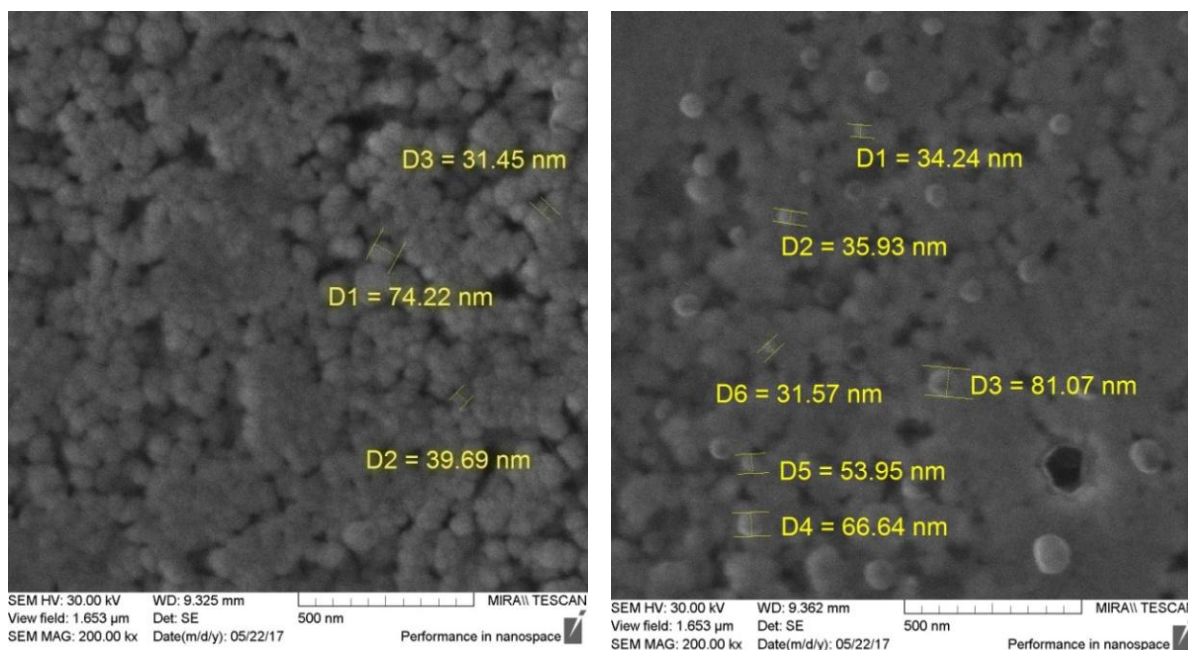


Рисунок 1 – SEM микроизображения рельефа пленок после температурной обработки при температурах 100 (слева) и 250 °С (справа)

Результаты АСМ исследований показали незначительные изменения морфологии поверхности в зависимости от температуры. Уменьшение неровности рельефа поверхности от 30 нм до 5-6 нм при увеличении температуры обработки хорошо прослеживается на изображении с размерами скана 1×1 мкм.

Изучение электрофизических свойств поверхности образцов зависимо-

сти I - Z показали, что при увеличении температуры обработки постепенно увеличивается перепад высот, когда в процессе сближения происходит нарастание тока зонд-подложка от нулевых значений до максимально допустимых (программно токи ограничены значением 50 нА). Кроме того, модуляции тока с изменением z -координаты становятся более заметными и многочисленными. Все это свидетельствует об изменении электрофизических свойств образца в результате термообработки.

I - V зависимости показали следующее: на ВАХ, построенных без усреднения значения токов прямой развертки напряжения с токами обратной развертки виден гистерезис, который может свидетельствовать о наличии емкостной составляющей тока. С увеличением температуры отжига емкостная составляющая уменьшалась (гистерезис практически исчезал). Одновременно с этим общее сопротивление структур увеличивалось (см. рисунок 2). На основе этого было сделано предположение, что при увеличении сопротивления становится более затруднительным процесс растекания тока вдоль поверхности образца, а именно: постепенно «выключаются» поверхностные центры способные аккумулировать заряд и перезаряжаться в процессе смены полярности внешнего напряжения смещения. Это становится причиной уменьшения вклада емкостной составляющей.

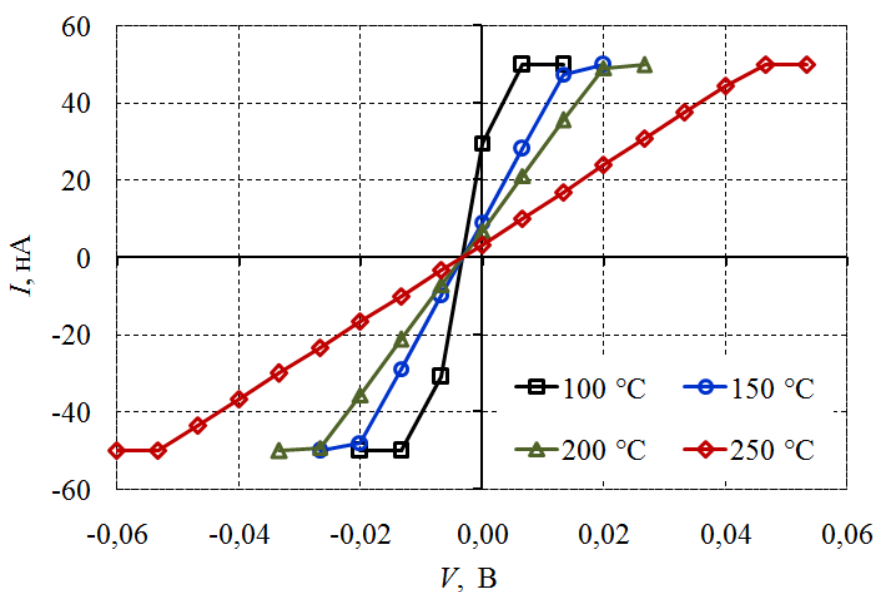


Рисунок 2 – ВАХ образцов после обработки при температурах а) 100, б) 150,

в) 200, г) 250 °С (усредненные по токам прямого и обратного прохода)

Предположение подтверждается анализом СЭМ-микроизображений, на которых хорошо видно уменьшение пористости структуры с ростом температуры обработки, что приводит к реконструкции поверхностных состояний и уменьшению количества поверхностных центров. Вместе с уменьшением пористости может происходить реконструкция поверхности и поверхностных состояний, как это подробно описано во многих монографиях, например в [1, 2].

С другой стороны, фактором способствующим уменьшению проводимости может быть взаимодействие атомов Cd с кислородом воздуха и окисление поверхности в процессе формирования полупроводниковой тонкой пленки CdSe. Это обстоятельство требует дополнительного изучения, в частности проведения отжига в условиях инертной атмосферы либо в вакууме и сравнения полученных результатов с новыми данными.

Заключение. При работе над диссертацией были собраны и проанализированы опубликованные данные по получению наночастиц, их свойствам, возможности модификации поверхности наночастиц различными способами. Из полученной информации сделан вывод о возможности проведения температурной обработки в условиях нормальной атмосферы. При относительно невысоких температурах возможно изменение состава или удаление органической оболочки без нарушения внутренней структуры квантовых точек. Проведено исследование монослоев с ядрами квантовых точек CdSe в составе органической матрицы олеиновой кислоты на поверхности водной субфазы методом изотерм сжатия, были установлены оптимальные условия для формирования плотноупакованных монослоев, освоена методика формирования и исследования монослоев на поверхности воды. В соответствии с требованиями полученных данных, были сформированы монослои и перенесены на стеклянную подложку, покрытую проводящим ITO слоем с небольшим зазором. Исследовано влияние температурной обработки уже готовых образцов на морфологию поверхности и электронных свойств пленок методами скани-

рующей электронной, атомносиловой и сканирующей туннельной микроскопии, а также методами вольт-амперных характеристик и ток-высотных характеристик. Установлены оптимальные режимы температурной обработки для получения пленок, содержащих квантовые точки, с требуемым составом, морфологией и электрофизическими свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Киселев В. Ф. Основы физики поверхности твёрдого тела / В. Ф. Киселев, С. Н. Козлов, А. В. Зотеев. М. : Изд-во МГУ, физ. фак-т, 1999. 284 с.
- 2 Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф. Ф. Волькенштейн. М. : Наука, 1987. 432 с.