

На правах рукописи



Свит Кирилл Аркадьевич

**ПРОЦЕССЫ САМОСБОРКИ МАССИВОВ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ  
СПЕКТР НАНОКРИСТАЛЛОВ CdS, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ  
ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ**

Специальность 01.04.10

(Физика полупроводников)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики полупроводников им. А.В.Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук Журавлёв Константин Сергеевич

Официальные оппоненты: Федосеева Юлия Владимировна,  
кандидат физико-математических наук, научный сотрудник  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского  
отделения Российской академии наук.

Гришин Максим Вячеславович,  
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им Н.Н.Семенова Российской  
академии наук.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе Российской  
академии наук.

Защита состоится 30 мая в 16<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д.003.037.01 на базе  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им.  
А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, Новосибирск,  
проспект академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения  
Российской академии наук и на сайте: [http://www.isp.nsc.ru/comment.php?id\\_dissert=917](http://www.isp.nsc.ru/comment.php?id_dissert=917).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » апреля 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Несколько последних десятилетий полупроводниковые нанокристаллы (НК) привлекают огромное внимание исследователей благодаря свойствам, не присущим объёмному материалу. Энергетический спектр НК в отличие от объёмного материала зависит от размера, формы, состояния поверхности и окружения НК. Возможность изменять энергетический спектр НК открывает широкие возможности их применения в таких областях как оптика, электроника, медицина и т. д.. Малые размеры НК приводят к росту вклада поверхности в их физические свойства. Доля поверхностных атомов в НК может достигать десятков процентов, что приводит к росту влияния поверхностных состояний на оптоэлектронные свойства НК. Рост влияния поверхности ставит задачи исследования оболочки НК, позволяющей модифицировать плотность и энергетический спектр поверхностных состояний НК. В НК возрастает влияние объёмных дефектов и примесей. Так добавление даже нескольких атомов примеси в НК, состоящий из порядка  $10^3$  атомов, приводит к эффектам сильного легирования, а в случае дефектов - к высокой вероятности захвата носителей заряда на уровне дефекта, нарушениям кристаллической и энергетической структуры НК. Помимо исследования свойств одиночных НК, значительное внимание исследователей привлекают коллективные явления, которые проявляются при объединении НК в массивы, влияют на энергетический спектр НК, приводят к транспорту носителей заряда между соседними НК.

В большинстве своем НК синтезируются из элементов групп III-V, II-VI или IV-VI периодической таблицы. НК демонстрируют высокоэффективную люминесценцию и перспективны для практического применения в фотонных устройствах, таких как эмиттеры цветных дисплеев [1], световые модификаторы светодиодов [2], низкопороговые лазеры [3] и волоконно-оптические усилители [4]. Кроме того, недавно обнаруженное явление мультиэкситонной генерации [5] открывает широкие возможности для создания высокоэффективных солнечных

батареи третьего поколения, позволяющих преодолеть предел Шоккли-Квейсера [6].

Среди наиболее распространённых методов получения НК можно выделить эпитаксиальные методы и химический подход. На данный момент эпитаксиальные методы успешно применяются при создании структур для низкопороговых лазеров [7], однако более широкое применение данной технологии получения НК сдерживается из-за высокой стоимости производства, особенно при больших размерах подложки, а также ограничением, связанным с согласованием материалов подложки и выращиваемого слоя. Химический подход лишен данных недостатков и позволяет создавать структуры из НК на различных подложках большой площади без применения дорогостоящего оборудования. В случае коллоидного синтеза можно создавать растворы НК с заданными свойствами, которые затем можно перенести на подложки практически любого типа. Благодаря описанным возможностям коллоидный синтез занимает лидирующие позиции среди методик изготовления НК. Однако необходимость применения пассивирующих лигандов, создающих дополнительный барьер между НК и ухудшающих перенос заряда между ними, усложняет создание на их основе высокоэффективных электронных или оптоэлектронных устройств, таких как солнечные батареи, фоторезисторы или полевые транзисторы.

Альтернативой является технология с использованием метода Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [8]. Данная технология позволяет синтезировать НК сульфидов металлов, таких как CuS, PbS, CdS и др., в твердой органической матрице, в качестве которой выступает ЛБ-плёнка [9]. Удаляя органическую матрицу, можно создавать массивы плотноупакованных НК. Данный подход не требует применения сурфактантов для пассивации НК, вместо них используется низкотемпературный отжиг в атмосфере пассивирующих газов, например, аммиака. Толщина пассивирующей оболочки в случае пассивации аммиаком около 0.5 нм, в то время как оболочка из оксида триоктилфосфина, одного из самых популярных сурфактантов в коллоидном синтезе, имеет толщину 1.1 нм. Учитывая экспоненциальную зависимость степени перекрытия волновых

функций электронов соседних НК от толщины оболочки между ними, данное различие позволяет заметно улучшить проводимость между НК в массиве, сохраняя их квантово-размерные свойства. Между тем вопрос о природе и физических свойствах оболочки, которая окружает НК после удаления матрицы до сих пор остаётся открытым.

В свете вышеуказанных потенциальных преимуществ актуальным становится изучение процессов самосборки массивов НК при удалении ЛБ-матрицы. Процессы самосборки НК в массивы широко изучены для коллоидных систем. Установлено, что процесс самосборки НК при равномерном испарении тонкой плёнки растворителя хорошо описывается моделью разделения фаз в бинарных жидкостях, в которой взаимодействие между компонентами описывается потенциалом Леннарда-Джонса. Также показано, что в случае неполного смачивания поверхности подложки материалом растворителя, процесс самосборки может существенно изменяться за счет действия капиллярных сил и силы поверхностного натяжения. Процесс самосборки НК при термодесорбции органической ЛБ-матрицы осложняется тем, что размер молекул матрицы (длина молекулы бегеновой кислоты около 3 нм) сравним с размерами НК. При таком соотношении размеров НК и молекул матрицы на процесс самосборки и морфологию получаемых массивов НК значительное влияние могут оказывать вязкоэластичные эффекты, связанные с деформацией молекул растворителя при движении НК и приводящие к снижению подвижности НК и их массивов в процессе самосборки.

Для дальнейшего развития перспективной технологии получения массивов НК на основе метода Ленгмюра-Блоджетт актуальным является изучение процессов самосборки НК в массивы при термодесорбции ЛБ-матрицы и исследование энергетического спектра получаемых НК.

**Целями работы** являлись установление механизмов и особенностей процессов самосборки массивов нанокристаллов CdS, полученных с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт, в процессе термодесорбции органической матрицы, и определение энергетического спектра одиночных нанокристаллов в составе

самособранных массивов, получение информации о природе и физических параметрах оболочки нанокристаллов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1. Изучение и анализ морфологии массивов НК, самособранных в процессе удаления матрицы различной толщины на смачиваемой материалом ЛБ-матрицы подложке высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

2. Анализ характерных особенностей морфологии массивов НК, связанных с вязкостью матрицы, на процесс самосборки.

3. Изучение и анализ морфологии массивов НК, самособранных в процессе удаления матрицы при различных температурах отжига на несмачиваемой материалом ЛБ-матрицы подложке диоксида кремния.

4. Измерение энергетического спектра одиночных НК в составе самособранных массивов на поверхности ВОПГ и анализ его особенностей. Анализ факторов, влияющих на энергетический спектр НК. Формулирование модели, описывающей особенности энергетического спектра НК.

5. Анализ зависимости области малой проводимости на туннельных спектрах одиночных НК от их размера и определение ширины запрещённой зоны и эффективной диэлектрической проницаемости оболочки НК.

**Новизна полученных результатов.** Основные результаты и выводы работы получены впервые. Обнаружено, что термодесорбция ЛБ-матрицы приводит к увеличению доли молекул CdS, участвующих в образовании НК, с ~20% до 100%. Впервые были определены механизмы самосборки НК CdS, полученных с помощью метода ЛБ, в процессе термодесорбции ЛБ-матрицы. Установлено, что механизм самосборки НК зависит от смачиваемости подложки материалом ЛБ-матрицы. Показано, что на смачиваемой подложке самосборка НК происходит за счёт взаимодействия Ван-дер-Ваальсового притяжения между НК и вязкоэластичных свойств матрицы, связанных с крупным размером молекул

растворителя и анизотропией их формы. На несмачиваемой подложке процесс самосборки НК полностью определяется и описывается гидродинамическими процессами распада ЛБ-матрицы на капли в ходе ее термодесорбции. Показано, что в процессе распада на капли ЛБ-матрица с растворёнными в ней НК ведет себя как жидкость высокой вязкости, что проявляется в виде таких особенностей, как пальцевидная нестабильность и дендритная структура фронтов разрастающихся в плёнке пор. Впервые на основе измерений методом сканирующей туннельной спектроскопии определены ширина запрещенной зоны и эффективная диэлектрическая проницаемость оболочки НК после термодесорбции матрицы. Обнаружено, что НК, расположенные вблизи краев самособранных массивов, имеют аномально-малую область малой проводимости, вплоть до 0 В, что связано с континуумом внутризонных состояний в НК. Предложен механизм спекания соседних НК с образованием дефектной области кристаллической решетки на границе контакта, объясняющий появление и пространственное распределение аномальных НК.

#### **Практическая значимость.**

Практическую ценность составляет наблюдение и анализ механизмов влияния матрицы на процесс самосборки НК в массивы при её испарении, что важно при дальнейшей подготовке структур для приборов и исследований. Вторым моментом является разработка методики по определению ширины запрещённой зоны и эффективной диэлектрической проницаемости оболочки НК с помощью сканирующей туннельной спектроскопии. Методика основана на аппроксимации размерной зависимости величины области малой проводимости на туннельных спектрах НК с помощью модели, учитывающей влияние конечной высоты барьера и эффективной диэлектрической проницаемости окружения на энергетический спектр НК.

#### **На защиту выносятся следующие научные положения.**

1. В процессе термодесорбции ЛБ-матрицы НК CdS собираются в массивы, морфология которых главным образом определяется смачиваемостью подложки материалом ЛБ-матрицы. На полностью смачиваемой подложке

морфология массивов НК определяется процессами агрегации и коалесценции, инициируемыми Ван-дер-Ваальсовыми силами притяжения. Высокая вязкость матрицы не оказывает заметного влияния на процесс агрегации НК, но приводит к замедлению процесса коалесценции массивов. На несмачиваемой или частично смачиваемой подложке процесс самосборки массивов НК определяется гидродинамическими процессами распада ЛБ-плёнки на капли в процессе ее плавления и термодесорбции, происходящими при появлении и движении фронта разрастающихся в плёнке пор.

2. Термодесорбция ЛБ-матрицы приводит к увеличению доли молекул CdS, участвующих в образовании НК, что связано с увеличением концентрации молекул CdS в процессе термодесорбции.

3. Положение уровня Ферми в НК CdS, синтезированных в матрице Ленгмюра-Блоджетт, определяется уровнями поверхностных состояний, расположенными в верхней части запрещенной зоны. В процессе туннелирования электронов через НК возможен их захват на поверхностные состояния. Пассивация поверхности НК молекулами аммиака приводит к снижению вероятности захвата электрона на поверхностные состояния.

4. НК, полученные с помощью метода ЛБ в процессе отжига органической матрицы в атмосфере аммиака, покрыты оболочкой. Ширина запрещенной зоны оболочки около 4 эВ, а эффективная диэлектрическая проницаемость около 13.

5. В НК наблюдается аномально-малая, вплоть до 0 эВ величина зазора нулевой проводимости. Аномальная величина зазора нулевой проводимости проявляется только у НК, расположенных вблизи краёв самособранных массивов, и не зависит от размера НК.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: 11 Международная конференция молодых специалистов в области микро/нанотехнологий и электронных устройств 2010 (EDM, Эрлагол); Международная научная



студенческая конференция 2011 (Новосибирск); Европейская конференция по нанопленкам (2012, Анкона, Италия); Международная конференция по наноматериалам (2013, Прага, Чехия); Международная конференция по квантовым точкам (2014, Пиза, Италия); 17 международная конференция по соединениям  $A_2B_6$  (2015, Париж, Франция), 16 Международная конференция молодых специалистов в области микро/нанотехнологий и электронных устройств 2015 (EDM, Эрлагол), 17 Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур (2015, Санкт-Петербург), 24 международный симпозиум “Наноструктуры: физика и технология” – НАНО 2016 (2016, Санкт-Петербург), 33 международная конференция по физике полупроводников 2016 (Пекин, КНР).

**Личный вклад** автора состоит в планировании экспериментов по исследованию морфологии массивов НК и энергетического спектра отдельных НК с помощью различных методов микроскопии и метода сканирующей туннельной спектроскопии, участии в экспериментальных исследованиях, анализе полученных данных, выборе и разработке теоретических моделей, проведении расчётов и подготовке публикаций.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах работ [1А-4А], а также 9 тезисов докладов в трудах различных международных и российских конференций конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 124 страницы, включая 31 рисунок и список цитируемой научной литературы из 177 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость результатов работы.

**Первая глава** носит обзорный характер. Рассматриваются методы синтеза НК, механизмы самосборки НК, а также обсуждается энергетический спектр НК и

влияющие на него параметры. Обсуждается влияние собственных и примесных точечных дефектов на энергетический спектр НК, причем последнее представляет огромный интерес в связи с развитием способов легирования НК. Приводится обзор исследовательских работ, посвящённых влиянию индуцированных состояний различной природы на энергетический спектр полупроводников. В соответствии с теоретическими расчетами индуцированные состояния могут приводить к широкому диапазону изменения величины запрещённой зоны полупроводника вплоть до нуля. Ввиду быстрого затухания плотности индуцированных состояний вглубь полупроводника их влияние должно быть особенно выражено в низкоразмерных структурах. В настоящее время, однако, экспериментальные работы по влиянию индуцированных состояний на зонную структуру низкоразмерных полупроводников в основном направлены на одномерные структуры и влияние данных состояний в НК не рассматривалось.

**Вторая глава** посвящена методическим вопросам исследования. Объектом исследования являются НК CdS, полученные с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт на подложках из ВОПГ и термического диоксида кремния. Описаны условия синтеза НК. Обсуждаются методы анализа морфологии массивов НК после их самосборки. Описываются: (1) методики исследования морфологии и топографии поверхности массивов НК и (2) методика определения энергетического спектра НК по туннельным спектрам, измеренным с помощью сканирующего туннельного микроскопа в режиме туннельной спектроскопии. Обосновываются условия измерения туннельных спектров НК для дальнейшего определения по ним ширины запрещенной зоны.

**В третьей главе** описаны результаты экспериментального исследования формирования массивов НК на поверхности смачиваемого материалом матрицы ВОПГ в процессе ее термодесорбции. Исследование проводилось методами атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Подготовленные для исследования образцы отжигались в одинаковых условиях при 200 °С и отличались по количеству монослоев (МС) исходной ЛБ-матрицы.

Анализ АСМ-изображений морфологии поверхности образцов с НК показал, что при изначальном числе МС ЛБ-матрицы от 1 до 3 НК располагаются на подложке отдельно, либо происходит их агрегация в массивы округлой формы. Повышение числа МС до 4 приводит к формированию лентовидных массивов из НК, появление которых обусловлено процессом коалесценции более мелких массивов округлой формы. При 8 МС ЛБ-матрицы лентовидные массивы начинают сливаться друг с другом. При 20 МС ЛБ-матрицы НК формируют субмонослой, особенностью которого является наличие пор сложной формы. Анализ обнаруженного изменения морфологии самособранных массивов с ростом поверхностной плотности НК показал, что агрегация НК происходит за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между ними и в целом аналогична двумерной агрегации частиц при испарении коллоидных растворов. В тоже время процесс коалесценции массивов в ЛБ-матрице отличается от случая коллоидных суспензий и подвержен влиянию вязкоэластичных эффектов, связанных с размерами и формой молекул матрицы. Это приводит к тому, что коалесценция массивов замедляется за счёт сопротивления сил вязкого трения и не успевает завершиться до момента полного испарения матрицы. Это выражается в энергетически невыгодной форме и структуре массивов НК, которая, в зависимости от плотности НК, представляет собой переплетение линий или пористую структуру, а не энергетически выгодную, равновесную форму диска. Обнаружено, что форма распределения НК по размерам после отжига ЛБ-матрицы не может быть описана моделью Лифшица-Слезова, применяющейся для описания процессов формирования НК в ЛБ-матрице [10]. Размер НК увеличивается с ростом числа МС ЛБ-матрицы от 1.7 нм до примерно 3 нм при 4 МС и более. Из АСМ-данных и данных просвечивающей электронной микроскопии, полученных ранее [11], определена доля молекул CdS, собирающихся в НК до и после термодесорбции матрицы. Сравнение полученных величин позволило установить, что термодесорбция ЛБ-матрицы приводит к увеличению доли молекул CdS, участвующих в формировании НК, с 20% до отжига до 100% после отжига (рис. 1).

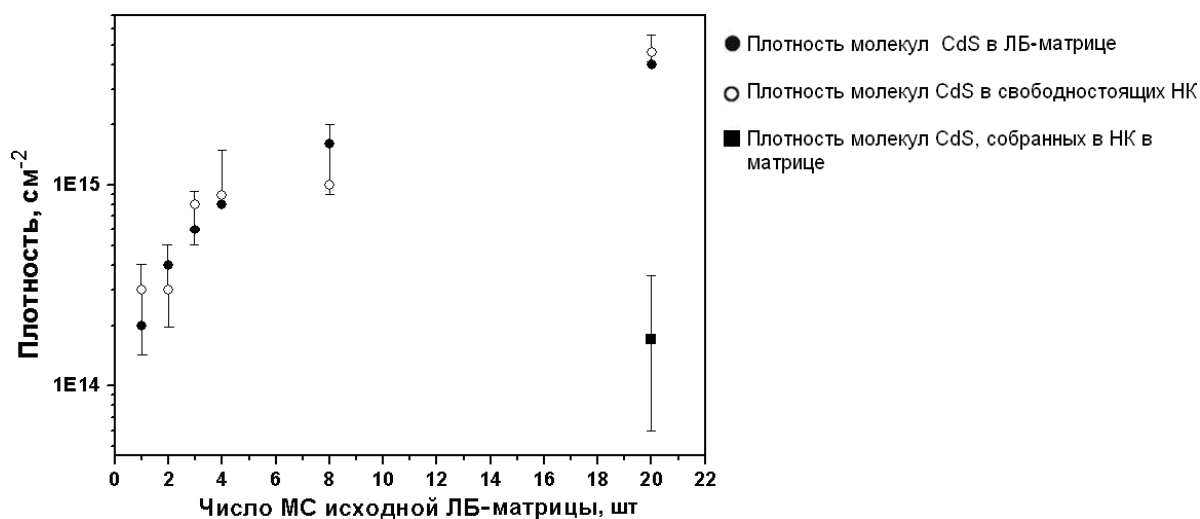


Рис. 1. Зависимость плотности молекул в НК до отжига (черный квадрат), молекул CdS в ЛБ-матрице (черные круги), и молекул CdS в НК после отжига (пустые круги) от числа МС исходной ЛБ-матрицы.

Из анализа распределения массивов по размерам (числу НК) с использованием модели, связывающей понижение свободной энергии с увеличением количества НК в массиве, проведена оценка энергии связи между соседними НК (рис. 2).

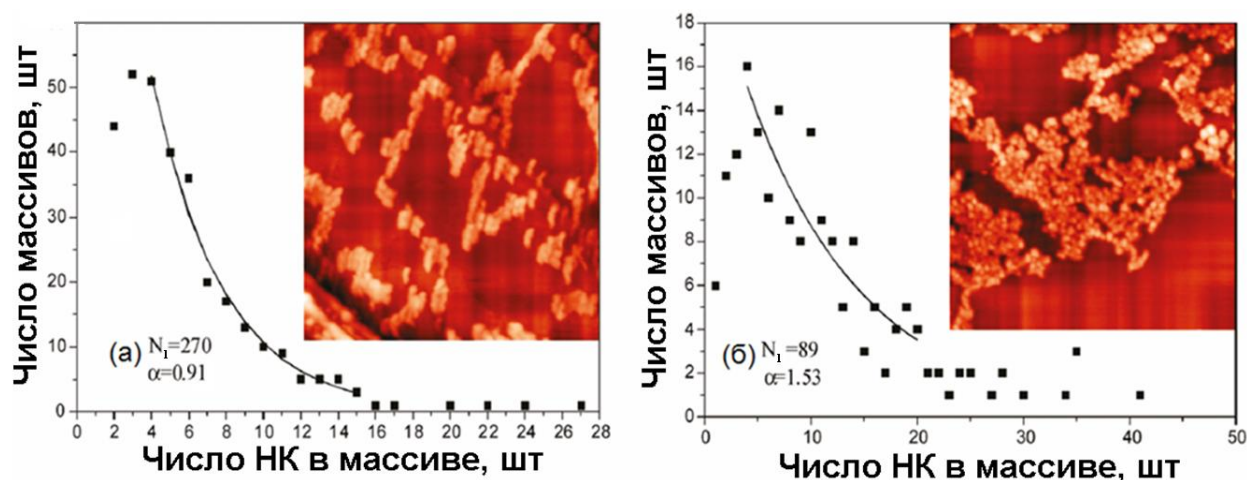


Рис. 2. Распределение массивов по числу входящих в них НК, и соответствующие АСМ изображения  $1 \times 1$  мкм (вставки) для образцов с 4 (а) и 8 (б) МС, соответственно.

Парная энергия связи между НК равняется около 40 мЭВ, что соответствует Ван-дер-Ваальсовой природе сил.

Результаты, обсуждаемые в главе 3 представлены в работах [1А, 2А].

**В четвертой главе** представлены результаты исследования процесса самосборки НК CdS в процессе отжига ЛБ-матрицы на поверхности несмачиваемого материалом матрицы диоксида кремния. Все исследованные образцы имели толщину исходной ЛБ-матрицы 10 нм. Температура термодесорбции ЛБ-матрицы варьировалась от 175 до 250 °С. Исследования проводились с использованием оптической, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной (СЭМ) (рис. 3). Исследование морфологии поверхности образцов, отожженных при температурах до 200°С включительно, показало присутствие двух типов массивов НК: (1) лентовидные массивы высотой порядка 12 нм и шириной около 100 нм, образующие дендритную структуру на поверхности подложки, и (2) крупных массивов округлой формы высотой порядка нескольких десятков нанометров и радиусом

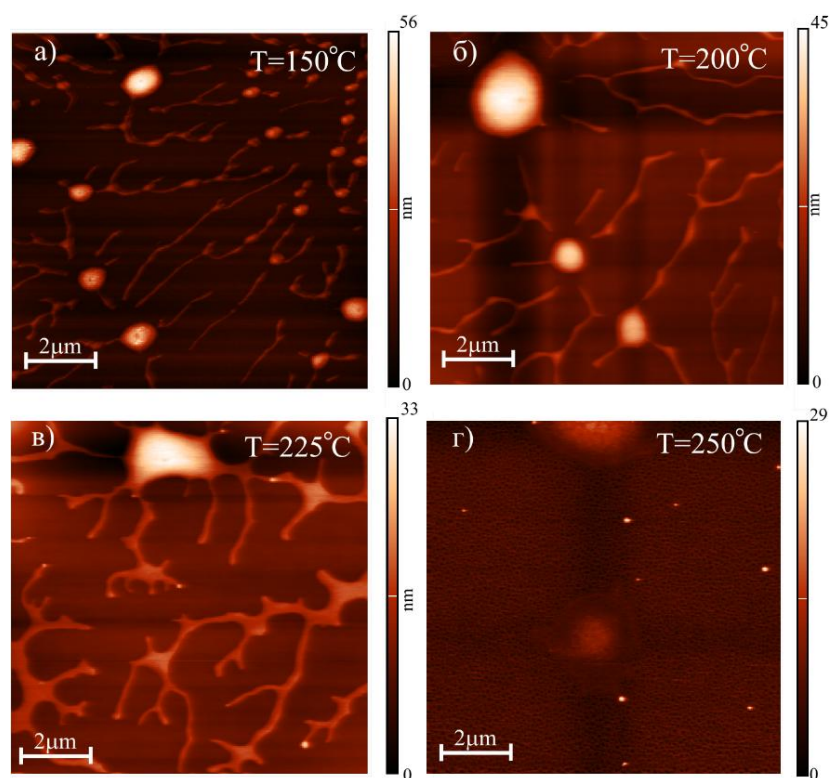


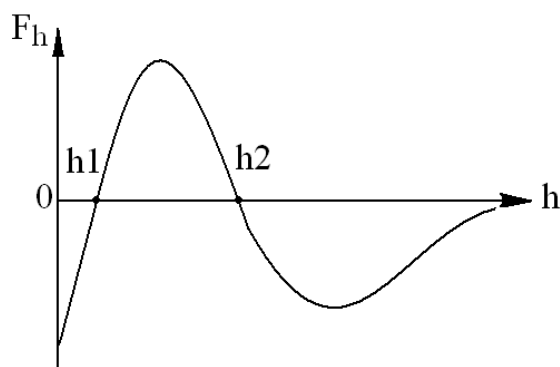
Рис. 3. АСМ-изображения образцов с НК CdS на подложке SiO<sub>2</sub>/Si, после удаления ЛБ-матрицы при температурах: 175°С (а), 200°С (б), 225°С (с) и 250°С (д). Размер сканированной области 10×10 мкм<sup>2</sup>. Масштаб по высоте изображен справа от соответствующего АСМ-изображения.

порядка 500 нм и более. Крупные округлые массивы отделены от дендритной структуры областью обеднения размером порядка 200 нм. Повышение температуры отжига до 225 °С приводит к исчезновению области обеднения между крупными округлыми массивами и дендритной структурой. При 250 °С дендритная структура, окружающая крупные массивы, пропадает и вместо нее образуется равномерная полигональная сетка из НК. Исследования морфологии поверхности с помощью СЭМ показало, что обнаруженный по данным АСМ характер самосборки НК равномерен по всей поверхности образца и не связан с наличием каких либо дефектов подложки. Процесс самосборки НК на поверхности диоксида кремния полностью определяется гидродинамическими процессами, происходящими при распаде ЛБ-матрицы на капли в процессе её плавления и термодесорбции. Это выражается в таких характерных особенностях как пальцевидная и дендритная структура массивов НК, которые связаны с эффектом Релевской неустойчивости, возникающей в движущемся фронте разрастающейся в пленке поры. Соответствие морфологии матрицы при её распаде на капли с морфологией массивов НК было подтверждено с помощью оптической темнопольной микроскопии. Для этого был подготовлен образец с НК, отжиг которого был прерван до этапа полного испарения матрицы, что позволило проследить все характерные черты изменения морфологии распадающейся пленки и сравнить их с морфологией массивов НК. К числу особенностей распада ЛБ-матрицы на капли в процессе отжига можно отнести двухстадийность данного процесса, которая заключается в первоначальном формировании в ней утолщений, окружённых тонким равновесным слоем, и дальнейшим образованием и разрастанием пор в тонком равновесном слое, столкновением фронтов соседних пор на финальных этапах их роста и распадом данных фронтов на капли вследствие Релевской неустойчивости.

Ход процесса распада ЛБ-матрицы определяется зависимостью силы, действующей на единицу объема пленки (расклинивающее давление), которая задается балансом сил притяжения и отталкивания, действующих на молекулы плёнки, от толщины плёнки. Двухстадийность процесса распада матрицы

свидетельствует о наличии на этой зависимости области стабильности плёнки, которая разделяет две области нестабильности. График, показывающий вид зависимости расклинивающего давления от толщины плёнки в этом случае, представлен на рисунке 4.

При температурах отжига ЛБ-матрицы до  $225^{\circ}\text{C}$ , включительно, когда темп испарения матрицы относительно невелик, процесс распада ЛБ-матрицы на капли обусловлен нуклеацией и разрастанием пор в равновесном тонком слое толщиной  $h_2$ . При  $250^{\circ}\text{C}$  за счет увеличения интенсивности испарения ЛБ-матрицы происходит резкое уменьшение толщины матрицы до значения  $h_1$ , которое сопровождается спиновальным распадом матрицы с появлением пор одновременно по всей её поверхности, их разрастанием, столкновением и



*Рис. 4. Зависимость силы ( $F_h$ ), действующей на единицу объема плёнки (расклинивающее давление), от её толщины ( $h$ ).*

объединением их фронтов и образованием полигональной структуры из НК после полного испарения матрицы. Распределение округлых массивов (диаметром более 300 нм) по размерам носит бимодальный характер. Отсутствие зависимости плотности округлых массивов от температуры отжига указывает на то, что крупные округлые массивы образуются из утолщений матрицы, а не вследствие распада на капли пальцевидной структуры или объединения фронтов соседних пор в пленке. В процессе испарения матрицы от крупных утолщений в матрице отделяются более мелкие составляющие (дробление). Процесс дробления не приводит к полному распаду крупных утолщений, сохранение которых вместе с

формированием более мелких составляющих обуславливают бимодальный характер распределения массивов НК.

Результаты, обсуждаемые в главе 4 представлены в работе [2А].

**Пятая глава** посвящена исследованию энергетического спектра одиночных НК, самособранных в массивы на ВОПГ, методом туннельной спектроскопии (СТС). Исследовались два типа образцов, отличающихся атмосферой, в которой происходила термодесорбция матрицы. Первый тип образцов был отождён в атмосфере аммиака (пассивированные НК), второй в вакууме (непассивированные НК). Измерения туннельных ВАХ проводились при условиях, когда ширина туннельного барьера между зондом СТМ и НК превышает ширину барьера между НК и подложкой. Это необходимое условие того, чтобы темп туннелирования электрона из зонда в НК был меньше, чем темп туннелирования из НК в подложку. Такое соотношение темпов туннелирования препятствует накоплению заряда в НК и влиянию Кулоновских эффектов на ВАХ. В такой двухбарьерной ассиметричной структуре «зонд СТМ–НК-подложка» основная часть приложенного к структуре напряжения падает на вакуумном зазоре между зондом СТМ и НК, что при развертке по напряжению позволяет сканировать квазиуровнем Ферми зонда энергетическую структуру НК.

Измеренные при фиксации положения зонда над НК туннельные ВАХ демонстрировали характерную для полупроводников область малой проводимости (ОМП), связанную с наличием в НК запрещенных состояний. Данная область проявлялась для обоих типов образцов. Для более точного определения величины ОМП области туннельные ВАХ были продифференцированы по напряжению для получения зависимости проводимости от напряжения (туннельные спектры). Установлено, что величина данной области находится в пределах от 2.9-3.7 В и зависит как от размера НК, так и от пассивации его поверхности. При одинаковом размере НК ОМП непассивированных больше ОМП пассивированных НК в среднем на 0.3 В. Увеличение ОМП непассивированных НК проявляется в уширении в области положительных напряжений. Уширение ВАХ непассивированных НК



обусловлено захватом электрона на сильно локализованные состояния в НК. Захваченный электрон не может туннелировать из НК в подложку и создает дополнительный потенциальный барьер для последующих электронов, обусловленный Кулоновскими силами отталкивания. Асимметрия ВАХ свидетельствует о закреплении уровня Ферми в НК в верхней части запрещенной зоны (ниже дна зоны проводимости на  $\sim 0.9$  эВ). Закрепление уровня Ферми обусловлено наличием в НК внутрizonных состояний. Согласно литературным данным подобных состояний нет в объеме НК. Наличие в НК состояний, которых по литературным данным нет в объеме и влияние пассивации на захват электронов на данные состояния, свидетельствуют об их локализации на поверхности НК.

Была построена зависимость ОМП от размера НК (рис. 5). Зависимость не объясняется только квантово-размерным эффектом. Это потребовало учёта поляризационной энергии, связанной с взаимодействием носителей заряда в НК с зарядами изображения, индуцированными в окружении.

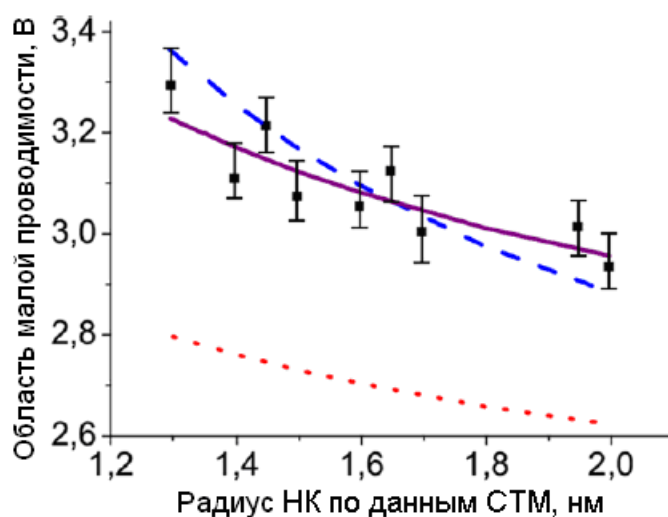


Рис. 5. Экспериментальная зависимость ОМП от высоты НК, отождествленных в аммиаке, измеренной с помощью СТМ (квадраты). Зависимости ОМП от размера НК, рассчитанные с помощью модели сферической потенциальной ямы с конечными стенками (высотой барьера  $V_0$ ) для  $V_0 = 4.8$  эВ (пунктирная синяя кривая),  $V_0 = 0.8$  эВ (пунктирная красная кривая) и  $V_0 = 0.8$  эВ с учетом распределения напряжения по структуре и поляризационной энергии (сплошная фиолетовая кривая).

Анализ данной зависимости и определение параметров оболочки НК были проведены путем аппроксимации данной зависимости следующей формулой:

$$\eta V_{\text{стс}} = \Delta \hat{a} \cdot \hat{a} \cdot \hat{a} \cdot \hat{a} + 2 \Sigma_e, \quad (1)$$

где  $\eta$  – коэффициент, учитывающий распределение напряжения по двухбарьерной структуре,  $V_{\text{стс}}$  – величина ОМП на туннельных спектрах,  $E_{\text{кв.мех.}}$  – эффективная ширина запрещенной зоны с учетом квантово-размерного эффекта и  $\Sigma_e$  – поляризационная энергия (одинакова для электрона и дырки). Для определения распределения напряжения по структуре (зонд СТМ – НК – подложка) производилось решение уравнения Пуассона для двумерного случая с использованием программного комплекса TCAD.  $E_{\text{кв.мех.}}$  вычислялась с помощью численного решения уравнения в рамках модели сферической потенциальной ямы с конечными стенками [12]. Сферическая форма НК была установлена с помощью данных СТМ и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Ширина запрещенной зоны оболочки, полученная из аппроксимации экспериментальной зависимости выражением (1) равняется ~4 эВ, а эффективная диэлектрическая проницаемость ~13.

Обнаружено, что ОМП некоторых НК имеет аномально низкое значение в пределах от 0 до 2.1 эВ (ширина запрещенной зоны объемного CdS - 2.43 эВ), что указывает на присутствие в НК внутризонных состояний. Установлено, что данные НК расположены на краях массивов и не встречаются в глубине массива, на расстояние более 70 нм от края. ОМП аномальных НК не зависит от размера НК, однако зависит от его положения в массиве, а именно, уменьшается при приближении к его краю. Для объяснения причины появления внутризонных состояний в НК, расположенных на краю массивов, была предложена следующая модель. НК вблизи краев массивов присоединились к нему последними. В процессе миграции по подложке, НК теряют свою органическую оболочку, что приводит к повышению вероятности их спекания за счёт увеличения поверхностной энергии. Следовательно, в процессе отжига НК без органической оболочки спекаются, что ведёт к формированию разупорядоченного слоя на

границе спекания. Относительно низкая температура отжига НК приводит к появлению области между НК, в которой кристаллическая решётка разупорядочена. Разупорядочение положений атомов в кристаллической решётке, выражающееся в нарушении длины и углов связей между атомами, приводит к появлению континуума внутризонных состояний в НК [13].

Результаты, обсуждаемые в главе 5 представлены в работах [3А, 4А].

**В заключении** приводятся основные результаты и выводы работы:

1. Показано, что доля молекул CdS, участвующих в образовании НК повышается с ~20% (до отжига) до 100% в процессе термодесорбции ЛБ-матрицы.
2. Установлено, что морфология самособирающихся массивов НК CdS в процессе отжига ЛБ-матрицы определяется смачиваемостью подложки материалом ЛБ-матрицы, а также её толщиной и температурой отжига.
3. Показано, что процесс самосборки НК на поверхности смачиваемого ВОПГ при термодесорбции ЛБ-матрицы объясняется агрегацией и коалесценцией в растворе за счёт Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между НК. Влияние вязкости матрицы на процесс коалесценции массивов НК выражается в неравновесной форме массивов после их слияния, а также в пористой структуре массивов.
4. Показано, что при толщине ЛБ-матрицы до 3 МС НК со средним размером около 2 нм располагаются на полужке ВОПГ по отдельности либо в виде округлых массивов. Показано, что, начиная с 3 МС, средний размер НК увеличивается до ~3 нм и не меняется при дальнейшем увеличении толщины матрицы. При 3 МС все НК собраны в массивы округлой формы. При 4 МС форма массивов меняется на лентовидную. При 20 МС НК практически полностью покрывают поверхность ВОПГ в виде субмонослоя.

5. Установлено, что парная энергия связи между НК равняется  $\sim 40$  мэВ, что соответствует Ван-дер-Ваальсовому типу связи между НК и говорит об их электронейтральности.

6. Установлено, что на поверхности несмачиваемого диоксида кремния процесс самосборки массивов НК при термодесорбции ЛБ матрицы определяются процессами распада ЛБ-плёнки на капли вследствие её неустойчивости. НК удерживаются в каплях матрицы за счёт сил поверхностного натяжения, и после завершения процесса термодесорбции повторяют их морфологию.

7. Обнаружено, что в процессе распада на капли плёнка матрицы проявляет особенности характерные для плёнок высокой вязкости, такие как пальцевидная неустойчивость и дендритная структура фронта разрастающейся в плёнке поры. Данные особенности выражаются в формировании пальцевидных или дендритных массивов НК.

8. Установлено, что особенности связанные с вязкостью матрицы становятся более выраженными при увеличении температуры термодесорбции. Это связано с ростом скорости испарения матрицы и дополнительного увеличения её вязкости за счёт возрастания концентрации находящихся в ней НК.

9. Показано, что процесс распада матрицы на капли при термодесорбции происходит в два этапа. Первый этап связан с формированием крупных утолщений в ЛБ-матрице окруженных тонким равновесным слоем непосредственно после её плавления. Данный этап происходит сразу после плавления матрицы и не зависит от температуры термодесорбции. Данные утолщения приводят к появлению крупных массивов округлой формы, высота которых превышает начальную толщину матрицы. Второй этап характеризуется испарением матрицы с образованием и разрастанием пор в равновесном тонком слое.

10. Механизм образования пор зависит от температуры термодесорбции. При температурах до  $250$  °С образование пор происходит за счет нуклеации, а при  $T=250$  °С - за счет спинодального распада. Спинодальный распад пленки приводит к формированию полигональной структуры из НК.

11. Установлено, что двухстадийность процесса распада матрицы на капли при термодесорбции обусловлена конкуренцией сил притяжения и отталкивания со стороны подложки и адгезивного слоя.

12. Показано, что положение уровня Ферми в НК определяется поверхностными состояниями в НК, расположенными в верхней части запрещенной зоны. Данные состояния могут захватывать электрон, туннелирующий через НК, причем данный эффект менее выражен для пассивированных НК.

13. Установлено, что НК имеют оболочку, которая состоит как из молекул органических остатков матрицы, определяющих высоту энергетического барьера для носителей заряда (около 0.8 эВ), а также, вероятно, и из молекул аммиака (только в случае пассивированных НК), которые определяют эффективную диэлектрическую проницаемость оболочки НК (около 13).

14. Показано наличие внутризонных состояний с U-образным распределением по энергии в НК, расположенных вблизи краев массивов, что вероятнее всего связано с дефектами, которые появляются в НК, потерявших органическую оболочку в процессе миграции по подложке, после их спекания в ходе процессе отжига.

#### **Публикации по результатам работы:**

[1A] D.Yu. Protasov, W.-B. Jian, K.A. Svit, T.A. Duda, S.A. Teys, A.S. Kozhuhov, L.L. Sveshnikova, K.S. Zhuravlev. Formation of arrays of free-standing CdS quantum dots using the Langmuir-Blodgett technique // J. Phys. Chem. C. - 2011. - Vol. 115. - P. 20148-20152.

[2A] Svit K. A. Peculiarities of CdS Nanocrystals Formation at Annealing of a Langmuir-Blodgett matrix / K. A. Svit, D. Yu. Protasov, S. A. Teys, L. L. Sveshnikova, M. Yakushev, K. S. Zhuravlev // Phys. Status Solidi C. - 2016. - Vol. 13. - P. 413-420.

[3A] К.А. Свит, Д. Ю. Протасов, Л. Л. Свешникова, А. К. Шестаков, С. А. Тийс, К. С. Журавлев. Туннельный транспорт через массивы пассивированных

нанокристаллов CdS, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт // ФТП.- 2014. - Т. 48. - С. 1237-1242.

[4A] K.A. Svit and K.S. Zhuravlev. Scanning tunneling spectroscopy of free-standing CdS nanocrystals fabricated by the Langmuir-Blodgett method // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – P. 19496-19504.

### **Цитируемая литература:**

[1] Zhenyue L. Emerging quantum-dots-enhanced LCDs / L. Zhenyue, X. Daming, W. Shin-Tson. // Journal of display technology. – 2014. – Vol. 10. – P. 526-539.

[2] Sunqwoo K. Performance of light-emitting-diode based on quantum dots / K. Saunqwoo, I. Sang Hyuk, K. Sang-Wook. // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5. – P. 5205-5214.

[3] Butkus M. High-power quantum-dot-based semiconductor disk laser / M. Butkus, K. G. Wilcox, J. Rautianen, O. G. Okhotnikov, S. S. Mikhrin, I. L. Krestnikov, A. V. Kovsh, M. Hoffman, T. Sudmeyer, U. Keller, E. U. Rafailov. // Optics Letters. – 2009. – Vol. 34. – P. 1672-1674.

[4] Pang F. A PbS quantum dots fiber amplifier excited by evanescent wave / F. Pang, X. Sun, H. Guo, J. Wang, X. Zeng, Z. Chen, T. Wang // Opt. Express. – 2010. – Vol. 18. – P. 14024-14030.

[5] Nozik A. J. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots / A. J. Nozik. // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 457. – P. 3-11.

[6] Nelson C. Exceeding the Shockley-queisser limit in solar energy conversion / C. Nelson, N. Monahan, X. Zhu // Energy Environ. Sci. – 2013. – Vol. 6. – P. 3508-3519.

[7] Shimizu H. InAs quantum dot lasers with extremely low threshold current density ( $7 \text{ A/cm}^2/\text{layer}$ ) / H. Shimizu, S. Saravanan, J. Yoshida, S. Ibe, N. Yokouchi // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 44. – P. 33-36.

[8] Bagaev E. A. Photoluminescence from cadmium sulfide nanoclusters formed in the matrix of a Langmuir-Blodgett film / E. A. Bagaev, K. S. Zhuravlev, L. L.

Sveshnikova, I. A. Badmaeva, S. M. Repinskii, M. Voelskow // Semiconductors. – 2003. - Vol. 37. P. 1321-1325.

[9] Milekhin A. G. Optical vibration modes in (Cd, Pb, Zn)S quantum dots in the Langmuir-Blodgett Matrix / A. G. Milekhin, L. L. Sveshnikova, S. M. Repinskii, A. K. Gutakovskii, M. Friedrich, D. R. T. Zahn // Phys. Solid State. -2002. - Vol. 44. P. 1976-1980.

[10] Nabok A. Evolution of CdS nanoparticles self-assembled within two-dimensional Langmuir-Blodgett layers / A. Nabok, I. Iwantono, A. Ray, I. Larkin, T. Richardson // J. Phys. D: Appl. Phys. -2002. - Vol. 35. P. 1512-1515.

[11] Гутаковский А. К. Исследование структуры нанокластеров сульфидов кадмия и свинца в матрице пленок Ленгмюра-Блоджетт / А. К. Гутаковский, Л. Д. Покровский, С. М. Репинский, Л. Л. Свешникова // ЖСХ. – 1999. – Т. 40. С. 589-592.

[12] Pelligrini G. Finite depth square well model: applicability and limitations / G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – P. 073706-1-8.

[13] Hasegawa H. Unified disorder induced gap state model for insulator-semiconductor and metal-semiconductor interfaces / H. Hasegawa, H. Ohno // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1986. - Vol. 4. – P. 1130-1138.