



ДЖАГАН

Володимир Миколайович — член-кореспондент НАН України, в.о. заступника директора з наукової роботи Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

НАПІВПРОВІДНИКОВІ КВАНТОВІ ТОЧКИ: ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 23 жовтня 2024 року

У доповіді наведено результати проведених в Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України фундаментальних досліджень, спрямованих на синтез і вивчення властивостей квантових наноструктур, зокрема напівпровідникових квантових точок. Особливу увагу приділено реалізації значного потенціалу практичного застосування таких квантових наноструктур у сучасних нанотехнологіях та в оптоелектроніці.

Шановні члени Президії!

Шановні колеги!

Дякую за можливість зробити доповідь за одним з найактуальніших напрямів діяльності Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України.

Напівпровідникові квантові точки — це наночастинки напівпровідникових матеріалів (як правило, кристалів), властивості яких відмінні від властивостей масивних кристалів завдяки ефекту квантового конфайнменту (просторового обмеження електронів в об'ємі частинки). Оскільки квантові точки реалізуються лише на напівпровідникових матеріалах, слід коротко зупинитися на означенні цього поняття.

Напівпровідники — це досить великий клас сполук, електропровідність яких має проміжне значення між провідностями провідників і діелектриків і при цьому збільшується зі зростанням температури. Зазвичай напівпровідниками є кристалічні тіла з іонним чи ковалентним типом зв'язку, хоча напівпровідникові властивості мають і деякі органічні молекули. Другою важливою характеристикою напівпровідників є їхня здатність поглинати і випромінювати світло в різних ділянках оптичного діапазону спектра, залежно від хімічного складу матеріалу.

Обидві ці особливості напівпровідників зумовлені наявністю в їхній енергетичній структурі енергетичної щілини, або так званої забороненої зони, — діапазону енергій E_g (energy gap), яких не можуть мати електрони в такому кристалі. Заборонена

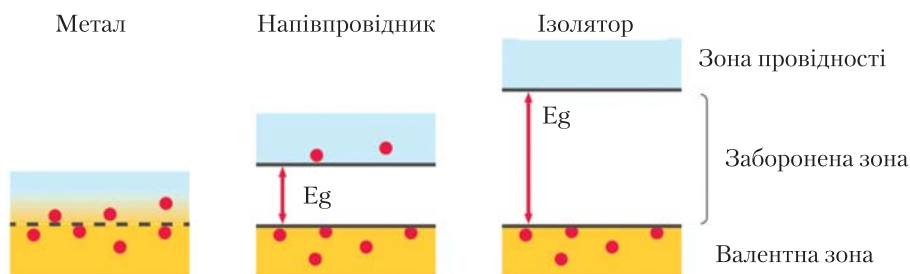


Рис. 1. Енергетична структура металів, напівпровідникових матеріалів та діелектриків

зона розділяє зону дозволених енергетичних станів, яку називають валентною зоною, і зону порожніх станів, або зону провідності (рис. 1). Цим напівпровідники відрізняються, з одного боку, від металів, які не мають забороненої зони і практично в будь-якому стані проводять електричний струм, а з іншого боку, від діелектриків (ізоляторів), у яких заборонна зона надто велика, і, відповідно, за помірних температур вони не можуть проводити струм.

У напівпровідниках електрон може подолати цей невеликий енергетичний бар'єр E_g (на ділянці оптичного діапазону), наприклад поглинувши квант світла з енергією $h\nu \geq E_g$ або завдяки прикладанню електричної напруги відповідної величини. Повернення електрона зі збудженого енергетичного стану може відбутися внаслідок випромінювання кванта світла з енергією $\approx E_g$. Ця особливість і визначає оптичні властивості напівпровідників.

Проте основою сучасної електроніки напівпровідники стали завдяки іншій своїй особливості — кількість електронів у зоні провідності може значно зростати в разі введення в кристал надзвичайно малих концентрацій домішок (порядку одного атома домішки на мільйон атомів «господаря»).

Важливості розвитку напівпровідникової галузі в Україні, насамперед у повоєнний період, було присвячено доповідь доктора фізикоматематичних наук В.П. Мельника на засіданні Президії НАН України 6 вересня 2023 року*. Зазначимо лише, що у світі напівпровідникова

галузь є однією з найбільш рентабельних і високовартісних, оскільки відіграє визначальну роль у розвитку всіх без винятку галузей промисловості.

Однак повернімося до квантових точок. Нанокристали напівпровідникових матеріалів (розміром < 20 нм) набувають унікальних властивостей, яких немає ані у відповідних масивних кристалів, ані в інших матеріалів. Це зумовлено, як уже зазначалося, наявністю ефектів квантування в нанокристалах — квантового конфайнменту. Суть квантового конфайнменту полягає в тому, що зі зменшенням розміру квантової точки збільшується відстань між енергетичними рівнями — вони стають «дискретними», а також збільшується ширина забороненої зони. Ці ефекти є наслідком принципу невизначеності — зі зменшенням об'єму, в якому локалізується електрон, зростає його енергія. Залежність відстаней між енергетичними рівнями від розміру квантової точки можна проілюструвати на прикладі нанокристалів CdSe — при зменшенні їхнього розміру від 10 нм до 2 нм величина забороненої зони збільшується з 1,8 еВ до 2,6 еВ, а колір світла, який вони випромінюють, змінюється з червоного на зелений (рис. 2).

Є два основні підходи до отримання квантових точок (КТ) — хімічний і фізичний. Хімічний полягає в синтезі КТ в рідкому середовищі з певного набору реагентів: сполук, що є носіями хімічних елементів, які мають увійти до складу майбутньої квантової точки, та молекул-лігандів, що контролюють перебіг реакції і стабілізують нанокристали в колоїдному розчині, запобігаючи їх агрегації. Фізичні методи отримання пов'язані з формуванням КТ одно-

* Мельник В.П. Щодо відновлення напівпровідникової галузі в Україні: проблеми та шляхи їх вирішення. *Вісник НАН України*. 2023. № 11. С. 81–87.

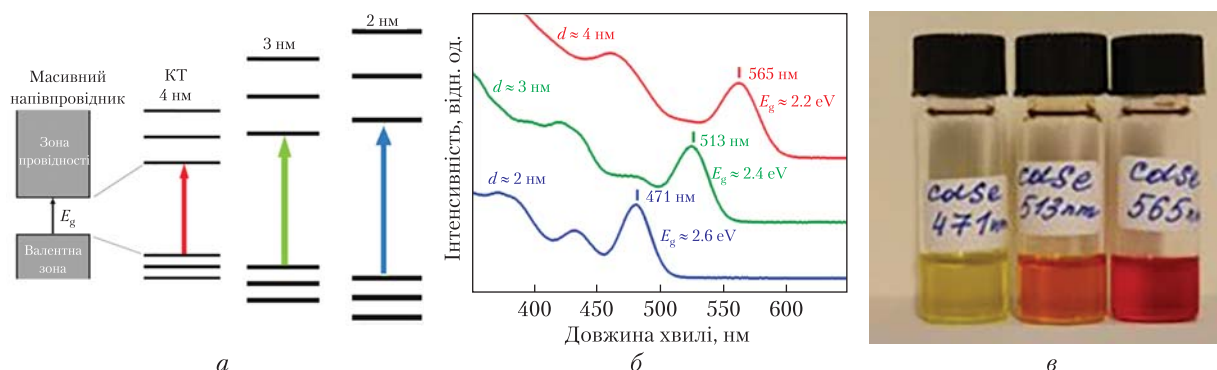


Рис. 2. Схематичне зображення залежності відстані між енергетичними рівнями від розміру квантової точки (а); експериментальні спектри оптичного поглинання КТ різного розміру (б) та колір їхніх розчинів (в) [2]

го матеріалу (сполуки) в кристалічній матриці іншого матеріалу почерговим напорошенням відповідних атомів у надвисокому вакуумі — це так звані епітаксійні квантові точки.

Перевагою фізичних методів є повна технологічна сумісність з наявними промисловими технологіями мікро- та нанoeлектроніки, що сприяло поширенню їх використання у виготовленні серійних виробів. Однак ці методи потребують дуже високоякісного технологічного обладнання. Крім того, промислове виробництво нано- та оптоелектронних пристроїв на основі таких КТ стикається з проблемою недостатньо ефективного електричного транспорту носіїв заряду між квантовими точками, коли з них формують функціональні шари.

Перевагою колоїдних квантових точок є відносна дешевизна і простота технології їх одержання — її легко налагодити практично в будь-якій установі хімічного, фізичного чи матеріалознавчого профілю. До того ж за допомогою хімічного синтезу, змінюючи розміри нанокристалів, їхній склад або зовнішні умови, можна отримувати КТ з дуже широким спектром параметрів, а також формувати найрізноманітніші гібридні матеріали та композити з іншими типами наноструктур, простими молекулами чи полімерами. Крім того, колоїдні КТ виявилися придатними для біомедичних застосувань.

Властивості колоїдних квантових точок настільки різноманітні, а їх отримання настільки

доступне, що кількість робіт, присвячених їх дослідженню, зростає щороку вже протягом останніх чотирьох десятиліть і на сьогодні становить кілька десятків тисяч публікацій. До речі, минулого року Нобелівську премію з хімії присудили саме за «відкриття і синтез квантових точок».

В Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України дослідження квантових точок розпочалися з епітаксійних КТ, технологія отримання яких була лише у закордонних колег. Однак досить швидко акцент змістився на вивчення властивостей колоїдних квантових точок, що було пов'язано зі стрімким розвитком вітчизняної технології їх виготовлення, яку запропонувала наукова група під керівництвом члена-кореспондента НАН України С.Я. Кучмія (Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України).

Прогрес в отриманні високоякісних квантових точок з найрізноманітнішими властивостями і широким спектром потенційних застосувань потребує швидкої, інформативної і точної характеристики параметрів КТ (розмір, компонентний склад, форма, зв'язок з лігандами) і встановлення їх залежності від умов синтезу. Серед багатьох експериментальних методів досліджень, таких як електронна мікроскопія, дифракція рентгенівських променів, електронна спектроскопія тощо, для роботи з КТ ми обрали методи оптичної спектроскопії.

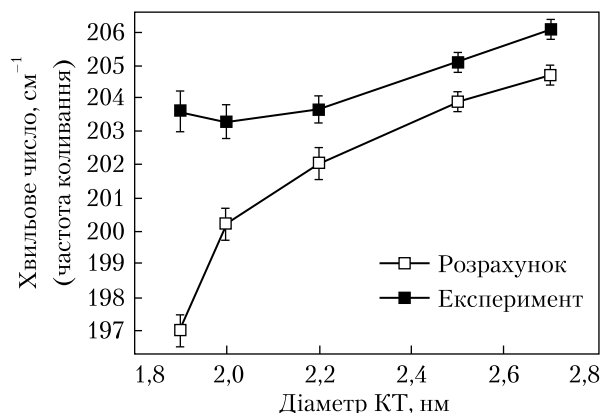


Рис. 3. Очікувана (теоретична) та експериментальна залежності частоти основного коливання ґратки (фона) колоїдних КТ CdSe малого розміру [1, 2]

Розглянемо детальніше можливості цих методів і зупинимось на деяких найбільш вагомих отриманих результатах.

Оптичні методи характеристики матеріалів загалом і квантових точок зокрема ґрунтуються на взаємодії квантів світла певної енергії з електронами або з коливаннями атомів кристалічної ґратки.

Взаємодія з електронами приводить до поглинання частини квантів певної енергії видимого та УФ-діапазонів, перевипромінювання частини квантів з іншою енергією, перетворення на тепло чи інші форми енергії, які й реєструють в експерименті. Взаємодія з коливаннями ґратки приводить або до поглинання частини фотонів в ІЧ-діапазоні спектра, або до непружного (раманівського) розсіяння частини квантів зі зменшенням їхньої енергії на величину частоти коливання атомів, яка є характерною для кожної сполуки чи певного хімічного зв'язку.

Отже, використання лише кількох оптичних методів дає нам змогу отримати досить значний обсяг інформації про синтезовані квантові точки. Зазвичай ці результати ми доповнюємо даними електронної мікроскопії, дифракції рентгенівських променів та електронів, що дозволяє мати більш повну картину.

Приклади оригінальних результатів. Серед результатів, отриманих науковцями Інституту

фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України у співпраці з колегами з Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, а згодом і з багатьма науковими групами із закордонних наукових центрів, відзначимо лише окремі, які мають або найбільш загальний характер, або викликали найбільший інтерес наукової спільноти (зокрема, отримали найбільшу кількість посилань на відповідні публікації).

У дослідженнях з вивчення залежності спектрів оптичного поглинання та випромінювання (фотолюмінесценції) від розміру квантових точок було встановлено, що зі зменшенням діаметра до приблизно 2 нм спостерігається сильне розходження експериментальних даних (також і інших авторів) з результатами теоретичних розрахунків залежності ширини забороненої зони та частоти атомних коливань від розміру КТ. Зокрема, експериментально отримана частота коливань демонструвала іноді навіть протилежну тенденцію до теоретично розрахованої (рис. 3) [1, 2], а спектр фотолюмінесценції змінювався з вузького піка з енергією, близькою до величини E_g (що є типовою фотолюмінесценцією для напівпровідника), до широкої, але дуже інтенсивної смуги, сильно зміщеної в область менших енергій [1, 3]. Було запропоновано пояснення такої аномальної поведінки різних характеристик КТ ультрамалих розмірів (< 2 нм) — за таких розмірів кількість поверхневих атомів стає зіставною з кількістю атомів в «об'ємі» КТ, а тому, наприклад, положення енергетичних рівнів (колективних) такої квантової точки буде сильно залежати від стану її поверхні та властивостей навколишнього середовища, зокрема діелектричної сталості та наявності вільних носіїв заряду.

Одним із найважливіших результатів наших досліджень є виявлення і кількісна характеристика ефекту інтердифузії на інтерфейсі гетеронаноструктур на основі КТ, тобто епітаксійних квантових точок, вбудованих у кристалічну матрицю з іншого матеріалу, або ж колоїдних КТ, в яких «ядро» з одного матеріалу оточене оболонкою іншого матеріалу [1,

4, 5]. Досить неочікуваним було те, що навіть для КТ, отриманих за відносно низьких температур (≤ 300 °С для епітаксійних і ≤ 200 °С для колоїдних КТ), об'єм «перемішаного» шару на інтерфейсі (рис. 4) значно перевищував розрахований на основі коефіцієнтів дифузії у відповідних об'ємних матеріалах, з яких склалися наногетероструктури. У систематичних дослідженнях було встановлено, що перемішування стимулюється кривизною поверхні в усіх типах КТ та пов'язаною з нею неоднорідністю механічних напружень (деформації кристалічної ґратки), яка виникає в результаті когерентного (бездислокаційного) вирощування одного матеріалу на іншому з дуже відмінними сталими кристалічної ґратки. Згодом у роботах інших авторів було показано, що саме склад цього градієнтного інтерфейсного шару є визначальним для отримання КТ з квантовим виходом фотолюмінесценції, близьким до одиниці, та стабільним у часі випромінюванням (що, зокрема, є необхідною умовою для застосування КТ як джерела одиничних фотонів) [6].

Зазначимо, що історично розвиток досліджень квантових точок відбувався з ускладненням їхнього компонентного складу. Так, у перше десятиліття дослідники зосереджувалися на квантових точках Si і Ge та бінарних напівпровідників CdSe, GaAs, PbS, ZnO, тоді як наступне десятиліття відзначалося тенденцією до поширення потрійних сполук, зокрема CuInS_2 та AgInS_2 , а надалі найбільша кількість опублікованих досліджень КТ сконцентрувалася на сполуках сімейства $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, які й дотепер залишаються найбільш досліджуваними квантовими точками [7].

Великі надії покладалися на перехід у дослідженнях квантових точок до тернарних і четверних сполук. З одного боку, ці очікування були зумовлені намаганнями уникнути використання найбільш токсичних елементів, таких як Cd, Pb, а з іншого — сподіваннями на істотне розширення можливостей для варіювання характеристик і властивостей КТ завдяки появі в їхньому складі більшої кількості елементів (відповідно, й більшої кількості варіантів їх заміщення). Однак реалії, з якими зіткнулися

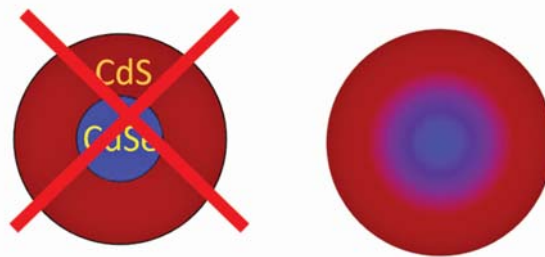


Рис. 4. Очікувана (зліва) та реальна (справа) структура колоїдних квантових точок типу «ядро/оболонка»

дослідники, і ми в тому числі, виявилися дещо іншими. Постає численні проблеми, пов'язані з великою ймовірністю формування точкових дефектів (відсутність певних атомів на «своїх» місцях у ґратці чи «переплутування» атомів місцями) та включень сполук з меншою кількістю елементів, зокрема включень бінарних чи тернарних сполук у КТ четверної сполуки. Так, остання проблема є наслідком того, що на фазовій діаграмі формуванню четверної сполуки відповідає лише невелика область, тоді як термодинамічно вигіднішим є формування більш простих сполук.

Попри всі труднощі, пов'язані з дослідженням таких складних наносистем, було встановлено низку фундаментальних ефектів і отримано практичні результати. Зокрема, виявлено, що квантові точки тернарних сульфідів (AgInS_2) малих розмірів (< 5 нм) мають потужну фотолюмінесценцію у видимому діапазоні, що не притаманно цим сполукам у вигляді масивного кристала чи мікроструктури [8]. Пояснити це явище можна сильною взаємодією просторово обмежених електронів і фононів (коливаний ґратки), яка сприяє ефективній випромінювальній рекомбінації, незважаючи на наявність значної кількості дефектів (принаймні порівняно з такими «ідеальними» кристалами, як, наприклад, Si чи GaAs).

Діагностика нано- і субнанометрових включень домішкових бінарних і тернарних фаз у складі четверних квантових точок типу $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ є надзвичайно складним завданням для мікроскопічних та дифракційних методів досліджень. Тому ми розробили свою методи-

ку, основу на поєднанні методів коливальної раманівської спектроскопії (непружного розсіяння світла на коливаннях ґратки, фононах), оптичного поглинання коливаннями в ІЧ-ділянці спектра та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [9, 10].

Перспективи технологічних проривів з використанням квантових точок. Незважаючи на всі труднощі отримання КТ з необхідними характеристиками та проблеми з інтеграцією колоїдних квантових точок у наявні технології промислового виробництва нано- і оптоелектронних пристроїв чи розробленням відповідних нових технологій, результати, отримані на сьогодні світовою науковою спільнотою, в тому числі й українськими дослідниками, дають підстави очікувати в найближчому майбутньому технологічних проривів, пов'язаних з використанням КТ, причому відразу в кількох галузях промисловості.

По-перше, це біомедичні застосування, для яких високолюмінесцентні колоїдні квантові точки є унікальним і ефективним інструментом. Поки що їх широке впровадження стримується застереженнями щодо безпечності КТ для пацієнтів, а також для навколишнього середовища після виведення їх з організму.

По-друге, з огляду на бурхливий розвиток галузі штучного інтелекту та комунікаційних технологій все більш актуальною стає потреба в нарощуванні обчислювальних потужностей та зростанні швидкості передачі даних (бажано абсолютно захищених). Тому застосування джерел одиничних фотонів на основі КТ у квантових обчисленнях та засобах новітнього оптичного зв'язку вбачається дедалі більш перспективним.

Використання тонких (субмікронних) шарів квантових точок як світлопоглинальних елементів у сонячних панелях та фотодетек-

торах дасть змогу зробити їх дешевшими, а надмала товщина і висока гнучкість таких матеріалів дозволить наносити їх практично на будь-які поверхні. Це змінить філософію фотовольтаїки і значно розширить сферу застосування фотоелектричних елементів — вони вже не будуть окремими пристроями, а натомість стануть невід'ємною частиною іншого обладнання. Досягнення ефективного прямого електричного збудження люмінесцентних шарів відкриє можливості для створення цілої низки нових світловипромінювальних систем та їх застосувань.

На шляху до широкого практичного впровадження цих унікальних об'єктів сотні наукових груп по всьому світу, в тому числі й науковці Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, продовжують наполегливу роботу з вирішення багатьох зазначених вище проблем. Зокрема, виконання нами інфраструктурного проєкту Національного фонду досліджень України (№ 2023.05/0022) «Створення Державної ключової лабораторії «Центр критичних оптоелектронних мікро-/нанотехнологій та експертиз» спрямоване якраз на організацію технологічної бази для впровадження наукових розробок у галузі напівпровідникових нано- і мікроструктур та концентрацію експертної діяльності за цим напрямом.

Ми також сподіваємося на поглиблення співробітництва з фахівцями в галузі комп'ютерного моделювання наносистем, що допоможе у вирішенні нагальних експериментальних проблем, пов'язаних зі взаємодією квантових точок з молекулярними системами (лігандами, полімерами).

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Dzhagan V. The effects of spatial confinement in phonon and electron excitations of colloidal nanocrystals A^2B^6 . Thesis for the degree of Doctor of Science (DSc). V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv, 2019.
[Джаган В.М. Ефекти просторового обмеження в фононних та електронних збудженнях колоїдних нанокристалів A^2B^6 . Дисертація на здобуття ступеня доктора наук. Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України. Київ, 2019.]
2. Dzhagan V.M., Valakh M.Ya., Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya., Zahn D.R.T. Size effects on Raman spectra of small CdSe nanoparticles in polymer films. *Nanotechnology*. 2008. **19**(30): 305707. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/30/305707>
3. Rayevska O.E., Grodzyuk G.Ya., Dzhagan V.M., Stroyuk O.L., Kuchmiy S.Ya., Plyusnin V.F., Valakh M.Ya. Synthesis and characterization of white-emitting CdS quantum dots stabilized with polyethylenimine. *J. Phys. Chem. C*. 2010. **114**(51): 22478–22486. <https://doi.org/10.1021/jp108561u>
4. Dzhagan V.M., Valakh M.Ya., Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya., Zahn D.R.T. Resonant Raman scattering study of CdSe nanocrystals passivated with CdS and ZnS. *Nanotechnology*. 2007. **18**(28): 285701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/28/285701>
5. Dzhagan V., Mazur N., Kapush O., Selyshchev O., Karnaukhov A., Yeshchenko O.A., Danylenko M.I., Yukhymchuk V., Zahn D.R.T. Core and Shell Contributions to the Phonon Spectra of CdTe/CdS Quantum Dots. *Nanomaterials*. 2023. **13**(5): 921. <https://doi.org/10.3390/nano13050921>
6. Pietryga J.M., Park Y.-S., Lim J., Fidler A.F., Bae W.K., Brovelli S., Klimov V.I. Spectroscopic and Device Aspects of Nanocrystal Quantum Dots. *Chem. Rev.* 2016. **116**(18): 10513–10622. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00169>
7. Liu S., Li Y., Zhong X., Yang K., Li X., Jin W., Liu H., Xie R. Metal Sulfide-Based Nanoarchitectures for Energetic and Environmental Applications. *Small Struct.* 2024. **5**(6): 2300536. <https://doi.org/10.1002/sstr.202300536>
8. Raevskaya A., Lesnyak V., Haubold D., Dzhagan V., Stroyuk O., Gaponik N., Zahn D.R.T., Eychmüller A. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag–In–S and Ag–In–S/ZnS Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121**(16): 9032–9042. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00849>
9. Dzhagan V., Litvinchuk A.P., Valakh M.Ya., Zahn D.R.T. Phonon Raman spectroscopy of nanocrystalline multinary chalcogenides as a probe of complex lattice structures. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2023. **35** (10): 103001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/acaa18>
10. Selyshchev O., Havryliuk Y., Valakh M.Ya., Yukhymchuk V.O., Raievska O., Stroyuk O.L., Dzhagan V., Zahn D.R.T. Raman and X-ray Photoemission Identification of Colloidal Metal Sulfides as Potential Secondary Phases in Nanocrystalline Cu_2ZnSnS_4 Photovoltaic Absorbers. *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. **3**(6): 5706–5717. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00910>

Volodymyr M. Dzhagan

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7839-9862>

SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS: RESEARCH AND APPLICATION

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, October 23, 2024

The report presents the results of fundamental research conducted at the V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine which are aimed at synthesizing and studying the properties of quantum nanostructures, in particular semiconductor quantum dots. Special attention is paid to the realization of the significant potential of practical application of such quantum nanostructures in modern nanotechnologies and optoelectronics.

Cite this article: Dzhagan V.M. Semiconductor quantum dots: research and application. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2024. (11): 75–81. <https://doi.org/10.15407/visn2024.11.075>