

АНОТАЦІЯ

Kioce M. I. Встановлення закономірностей люмінесценції нанокристалів CdS, ZnS, легованих домішками (Zn, Cu, Li) та наноструктур ядро – оболонка, синтезованих золь – гель методом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія (Фізика напівпровідників і діелектриків). – Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Одеса, 2021.

В дисертації представлені результати дослідження напівпровідникових квантових точок (КТ) сульфїду кадмію модифікованих за допомогою легування домішковими металами, та нарощування оболонки. При синтезі зразків використовувався золь – гель метод. Дослідження оптичних властивостей виконувалися за допомогою вимірювань спектрів оптичної щільності та фотолюмінесценції. Структурні властивості вивчалися за допомогою методів дифракції рентгенівського випромінювання та скануючої електронної мікроскопії (SEM).

Квантові точки представляють собою нанокристали (НК) сферичної форми з радіусами $a \approx 1 - 10$ нм., вирощені в діелектричних матрицях. Інтерес до напівпровідникових КТ викликаний тим, що подібні гетерофазні системи є перспективними для створення нових елементів нелінійної оптоелектроніки (зокрема, елементів для керування оптичними сигналами в оптичних комп'ютерах і в якості активної області інжекційних напівпровідникових лазерів). Важливим аспектом розробки технологічних процесів виробництва напівпровідникових приладів, є дослідження способів модифікування наноматеріалів. При модифікації як поверхні, так і обсягу КТ значним чином

змінюються їх властивості, відкриваються нові сфери застосування і нові напрямки досліджень. Одним зі способів модифікації є легування. Однак, механізми впливу легуючих домішок на властивості наноструктури залишаються мало вивченими. Інший метод модифікування полягає в покритті напівпровідникових КТ оболонкою з іншого напівпровідника для створення наноструктур типу ядро - оболонка. Проте способи отримання таких структур досить технологічно складні, та потребують вдосконалення.

При експериментальних дослідженнях в рамках дисертаційної роботи були отримані наступні результати:

Встановлено залежність розміру наночастинок та спектрального складу довгохвильової само активованої люмінесценції нанокристалів сульфід кадмію, від концентрації прекурсорів, нітрату кадмію та сульфід натрію.

Вперше було отримано наноструктуру ядро – оболонка за допомогою золь – гель методу в рамках одного технологічного процесу без його переривань.

Проведено дослідження рентгенівських дифрактограм нелегованих нанокристалів сульфід кадмію та легуваних цинком і міддю, виявлено відсутність змін кристалічної структури КТ CdS при легуванні. Це пов'язано з тим що домішки займають вакантні місця в кристалічній ґратці, вбудовуються у міжвузля не змінюючи структури елементарної комірки НК CdS.

При додаванні цинку в якості легуючої домішки спостерігалось зміщення краю поглинання в область високих енергій, величина зсуву при цьому, зростає зі збільшенням концентрації цинку це пояснюється утворенням потрійного з'єднання $Cd_xZn_{1-x}S$. У спектрах фотолюмінесценції розкладених на елементарні гаусові складові, зберігається структура та спектральний склад п'яти максимумів випромінювання на донорно – акцепторних парах. Переважним стає максимум випромінювання на 2.36 eV, а екситонний

максимум випромінювання разом з краєм поглинання зміщується в область високих енергій.

Виявлено низькоенергетичне зміщення краю поглинання при легуванні міддю, яке зростало зі збільшенням концентрації легуючої домішки. У спектрах фотолюмінесценції спостерігається гасіння ліній випромінювання на донорно – акцепторних парах, а лінія екситонного випромінювання зміщується в область менших енергій в порівнянні з екситонною лінією нелегованих нанокристалів CdS. При збільшенні концентрації міді спостерігається зменшення інтенсивності цієї лінії, що можна пояснити заміщенням вакансій кадмію атомами міді в процесі синтезу.

В спектрах люмінесценції КТ CdS легуваних атомами літію спостерігається посилення інтенсивності випромінювання в порівнянні з нелегованими квантовими точками CdS. Встановлено що легування літієм не призводить до змін розміру нанокристалу.

При аналізі оптичних властивостей наноструктур ядро – оболонка було виявлено збільшення розміру нанокристалів при нарощуванні оболонки. Спостерігалось зростання інтенсивності фотолюмінесценції наноструктури CdS/ZnS відносно КТ CdS. Падіння інтенсивності випромінювання при збільшенні товщини оболонки з сульфїду цинку відбувається через зростання кількості дефектів викликаних неузгодженістю між постійними кристалічної ґратки ядра та оболонки.

Дослідження оптичних властивостей НК ZnS продемонструвало відсутність їх впливу, при їх утворенні у колоїдному розчині в процесі нарощування оболонки, на оптичні властивості наноструктури CdS/ZnS.

Ключові слова: сульфід кадмію, сульфід цинку, легування, квантова точка, нанокристал, наноструктура ядро – оболонка, фотолюмінесценція, оптичне поглинання, золь – гель метод, колоїдний розчин, кристалічна ґратка.

ABSTRACT

Kiose M.I. Establishment of the regularities of luminescence of CdS, ZnS nanocrystals doped with impurities (Zn, Cu, Li) and core - shell nanostructures synthesized by the sol - gel method. – Qualifying scientific work on the manuscript.

Thesis for philosophy doctor's degree by specialty 104 – Physics and astronomy (Physics of semiconductors and dielectrics) – Odessa I.I.Mechnikov National University, Odessa, 2020.

The dissertation presents the results of a study of semiconductor quantum dots (QDs) of cadmium sulfide modified by alloying with impurity metals, and shell growth. The samples were synthesized using the sol - gel method. Studies of the optical properties were carried out by measuring the optical density and photoluminescence spectra. Structural properties were studied using X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM).

Quantum dots are spherical nanocrystals (NC) with radii $a \approx 1 - 10$ nm., grown in dielectric matrices. Interest in semiconductor QDs is due to the fact that such heterophase systems are promising for creating new elements of nonlinear optoelectronics (in particular, elements for controlling optical signals in optical computers and as an active region of injection semiconductor lasers). An important aspect of the development of technological processes for the production of semiconductor devices is the study of methods for modifying nanomaterials. When modifying both the surface and the volume of QDs, their properties change significantly, new areas of application and new research directions open up. One of the most common modification methods is alloying. However, many aspects and mechanisms of the influence of dopants on the nanostructure are still not studied, which opens up many research opportunities. Another modification method consists in covering semiconductor QDs with a shell made of another semiconductor to create nanostructures of the core - shell type. However, the methods of obtaining such structures are quite technologically complex and need to be improved.

It was found that by changing the concentrations of precursors, cadmium nitrate and sodium sulfide, one can influence the size of nanoparticles and the spectral composition of the long – wavelength self – activated luminescence of cadmium sulfide nanocrystals.

For the first time, a nanostructure of the core - shell was obtained using the sol - gel method within one technological process without its interruptions.

X-ray diffraction patterns of undoped nanocrystals of cadmium sulfide and doped with zinc and copper were studied, the absence of changes in the crystal structure of CdS QD during doping was revealed. This is due to the fact that impurities occupy vacancies in the crystal lattice, are embedded in the internodes without changing the structure of the unit cell NC CdS.

When zinc was added as an alloying impurity, the absorption edge was shifted to the high energy region, the amount of shear increases with increasing zinc concentration due to the formation of the triple compound $Cd_xZn_{1-x}S$. In the photoluminescence spectra decomposed into elementary Gaussian components, the structure and spectral composition of the five radiation maxima at the donor-acceptor pairs are preserved. The radiation maximum of 2.36 eV becomes predominant, and the exciton maximum of the radiation together with the absorption edge is shifted to the high-energy region.

A low – energy shift of the absorption edge was revealed upon doping with copper, which increased with an increase in the concentration of the dopant. In the photoluminescence spectra, quenching of emission lines on donor – acceptor pairs are observed, and the exciton emission line is shifted to a region of lower energies compared to the exciton line of undoped CdS nanocrystals. With an increase in the copper concentration, a decrease in the intensity of this line is observed, which can be explained by the replacement of cadmium vacancies with copper atoms during the synthesis.

In the luminescence spectra of CdS QDs doped with lithium atoms, an increase in the radiation intensity is observed in comparison with undoped CdS quantum dots. It was found that lithium doping does not change the size of the nanocrystal.

The analysis of the optical properties of the core – shell nanostructures revealed an increase in the size of nanocrystals during shell expansion. An increase in the photoluminescence intensity of the CdS / ZnS nanostructure relative to the CdS QD was observed. The decrease in the intensity of radiation with increasing thickness of the shell of zinc sulfide is due to an increase in the number of defects caused by inconsistencies between the constants of the crystal lattice of the core and the shell.

The study of the optical properties of NC ZnS demonstrated the absence of their effect on the optical properties of CdS / ZnS nanostructure during their formation in colloidal solution during shell building.

Keywords: cadmium sulfide, zinc sulfide, doping, quantum dot, nanocrystal, core – shell nanostructure, photoluminescence, optical absorption, sol – gel method, colloidal solution, crystal lattice.

Список опублікованих робіт за темою дисертації

В яких опубліковані основні наукові результати:

1) Yu. A. Nitsuka, M. I. Kiosea, Yu. F. Vaksmana, V. A. Smyntyna, and I. R. Yatsunskyi. Optical Properties of CdS Nanocrystals Doped with Zinc and Copper // *Semiconductors*, 2019, Vol. 53, No. 3, pp. 361–367. DOI: 10.1134/S1063782619030138

2) В. М. Скобеєва, В. А. Сминтина, М. І. Кіосе, Н. В. Малушин. Підвищення ефективності фотолюмінесценції НК CdS, вирощених в желатиновому середовищі // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 2021 – Т. 18, № 1, с. 10 – 19, DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2021.1.227406>.

3) V.M. Skobeeva, V.A. Smyntyna, M. I.Kiose, N.V. Malushin. Effect of Zinc on CdS QD surface modification // Collection of scientific papers XII International scientific conference «Functional Basis of Nanoelectronics». с. 59 – 61.

Які засвідчують апробацію отриманих результатів:

1) В.М. Скобеєва, М.І. Кіосе, М. В. Малушин, Ю.А. Ніцук, В.А. Сминтина. Люмінесцентні властивості напівпровідникових нанокристалів CdS / ZnS ядро / оболонка, вирощених в желатині. // Збірник тез міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2020», Львів, 2020 р., Україна. –с. С10.

2) Ніцук Ю.А., Леоненко А.С., Кіосе М.І., Сминтина В.А. Отримання та характеристика, нанокристалів CdS для фотовольтаїчних комірок. // Збірник тез VIII Міжнародної науково – технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології.» с. 168.

3) В.М. Скобеєва, В.А. Сминтина, М.І. Кіосе, Н.В. Малущин. Вплив модифікування поверхні КТ CdS на їх оптичні властивості. // Збірник тез ІХ Міжнародної науково – технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології.» с. 94 – 95.

4) V.M. Skobeeva, V.A. Smyntyna, M. I.Kiose, N.V. Malushin. Effect of Zinc on CdS QD surface modification // Abstract book XII International Scientific Conference «Functional Basis of Nanoelectronics». с. 59 – 61.