

Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка
Факультет фізико-математичний
Кафедра фізики

Дипломна робота (проект)
магістра

з теми:

**«Дослідження оптичних характеристик
наночастинок селеніду кадмію»**

Виконав:

студент 2 курсу Fb1-M17 групи
спеціальності 014 Середня освіта
(Фізика)

Горщевський Олексій Олегович

Керівник:

доцент,
кандидат фізико-математичних наук

Поведа Руслан Анатолійович

Рецензент:

професор, доктор педагогічних наук

Мендерецький Вадим Владиславович

Кам'янець-Подільський – 2018 р.

Зміст

Вступ.....	3
Розділ 1. Фізичні основи нанорозмірних матеріалів.....	5
1.1 Розмірне квантування у квантових точках.....	5
1.2. Квантова точка у формі прямокутного паралелепіпеда.....	9
1.3. Циліндричні квантові точки.....	10
1.4. Сферичні квантові точки.....	11
1.5. Поглинання світла квантовими структурами.....	11
1.6. Люмінесценція квантових точок.....	15
1.7. Оптичні властивості нанорозмірних напівпровідників A_2B_6	24
Розділ 2. Синтез квантово-розмірних структур.....	30
2.1 Синтез напівпровідникових наночастинок.....	30
2.2 Синтез напівпровідникових наночастинок у колоїдних розчинах.....	33
2.3 Диспергування макроскопічних частинок у розчинах.....	35
2.4. Газофазний синтез наночастинок.....	36
2.5. Синтез наночастинок змішаного складу.....	37
2.6. Отримання наноструктурованих плівок напівпровідників.....	40
Розділ 3. Дослідження структурних та оптичних характеристик CdSe.....	43
3.1 Синтез наночастинок CdSe в двофазній системі вода/толуол.....	43
3.2 Стехіометрія та оптичні властивості отриманих зразків.....	44
3.3 Фотолюмінесцентні дослідження супрамолекулярних комплексів.....	46
Розділ 4. Оптичні характеристики та енергетичні стани квантових точок на основі напівпровідників A^2B^6	52
4.1. Енергетичні рівні напівпровідникової квантової точки.....	52
4.2 Експериментальне дослідження спектрів поглинання.....	60
4.3. Експериментальні результати та обговорення.....	64
Висновки.....	67
Список використаних джерел.....	68

Вступ

Актуальність теми. З кінця 80-х років та початку 90-х років ХХ століття починається інтенсивний розвиток нанонауки, нанотехнологій, наномедицини, нанофармації та інших напрямків, сприяючи активній розробці та впровадженню в різні галузі народного господарства наночастинок з вивченням їх властивостей. Частинки розміром від кластера атомів (близько 1 нм) до колоїдних (порядку 100 нм) є типовими об'єктами нанонауки.

Останніми десятиліттями різко зріс інтерес до нанооб'єктів різної природи з огляду на можливість створення матеріалів з новими унікальними властивостями. Одержання наночастинок заданого розміру та ступеня дисперсності є складним завданням, рішення якого присвячені численні дослідження. Основною загальною тенденцією в розвитку сучасної техніки є використання функціональних об'єктів малих розмірів. Унікальність властивостей наноструктур визначається переважно атомними й електронними процесами, що протікають як в об'ємі, так і на їх межах і мають квантовий характер.

Серед різних типів наноматеріалів широко досліджують напівпровідникові наночастинки, тому що завдяки прояву квантово-розмірних ефектів вони можуть знайти застосування як компоненти перспективних матеріалів для лазерної техніки, оптоелектроніки, біології та медицини.

Нині відома достатньо розвинена нанотехнологія, що ґрунтується на епітаксiальному зростанні напівпровідникових сполук на монокристалічних підкладках. Вона дає змогу одержувати чисельні напівпровідникові гетерокомпозиції, так звані гетероструктури. Планарні гетероструктури є основою для створення екзотичних об'єктів, що мають нанометрові розміри не в одному, а в двох або навіть трьох вимірах. Відповідні структури отримали назву квантових ям, квантових ниток та квантових точок.

Квантовою ямою вважають плоску напівпровідникову гетероструктуру, в якій тонкий шар напівпровідника з вузкою забороненою зоною затиснутий між

двома напівпровідниками з широкою забороненою зоною таким чином, щоб забезпечити розмірне квантування електронних рівнів.

Метою роботи є дослідження оптичних характеристик структурованих нанорозмірних напівпровідників A_2B_6 .

Завдання курсової роботи:

- 1) Ознайомитись з методами синтезу напівпровідникових структур A_2B_6 ;
- 2) Охарактеризувати оптичні властивості напівпровідникових наноструктур;
- 3) Дослідити люмінесцентні властивості квантових точок CdSe;
- 3) Проаналізувати фізичні принципи квантово-розмірних структур;

Об'єкт дослідження: структуровані нанорозмірні напівпровідники A_2B_6 .

Предметом дослідження є оптичні властивості напівпровідникових наноструктур A_2B_6 .

Висновки

Отже, результатом роботи є дослідження оптичних характеристик структурованих нанорозмірних напівпровідників A_2B_6 , а також характеристика основних методів синтезу напівпровідникових структур. До них належать такі методи як:

- 1) Синтез гетеронаночастинок «ядро-оболонка» SiO_2/PbS ;
- 2) Синтез напівпровідникових наночастинок у колоїдних розчинах;
- 3) Диспергування макроскопічних частинок у розчинах;
- 5) Отримання наноструктурованих плівок напівпровідників;
- б) Синтез наночастинок змішаного складу.

При аналізі кожного з методів виявилось, що найпоширеніший метод отримання напівпровідникових наночастинок - це синтез із вихідних реагентів у розчині шляхом переривання реакції в певний момент часу, тобто синтез напівпровідникових частинок у колоїдних розчинах. Досить поширеним є

Дослідження методами спектроскопії поглинання, фотолюмінесценції та елементного аналізу колоїдних розчинів наночастинок $CdSe$ з середніми розмірами 1,2-3,7 нм, вирощених з використанням різних комплексоутворювачів, показують хорошу якість отриманих наночастинок.

Завдяки більшій стійкості хелатокомплексу, утвореного Трилоном Б з Cd^{2+} , відкривається можливість синтезу наночастинок більшого розміру. Використання в якості комплексоутворювача Трилону Б дозволяє суттєво здешевити технологію синтезу.

Наночастинки $CdSe$ є перспективними для застосування в фотодинамічній терапії для передачі збудження до $C60$ в супрамолекулярних комплексах на основі наночастинок оксиду кремнію.

Список використаних джерел

1. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали/ С. В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М, Огенко, О. В. Решетняк. – К., 2008. -362 с.
2. Квантово-механическое исследование упругих свойств наночастиц и процессов их агломерации./ В. Г.Заводинский - Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.2, № 11-12. – С. 58-62.
3. Квантові низькорозмірні системи/ А. П. Шпак, Ю. А. Куницький, О. О. Коротченко, С. Ю. Смик.
4. Размерные эффекты в нанохимии/ Сергеев Г. Б. – Рос.хим. журн., 22-29 с.
5. Наночастицы полупроводников в полимерах/ Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфдянд И. Е. – М.: Химия, 200. – 617 с.
6. LuA.-H., SalabasE.L., SchuthF. Magneticnanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application // Angew. Chem. Int. Ed. - 2007. - V. 46. P.1222—1244.
7. Molday R.S., MacKenzie D. Immunospesific ferromagnetic iron-dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells // J. Immunol. Methods. - 1982. - V. 52. - P. 353—367.
8. Ito A., Honda H. Kobayasi T. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles // J. Biosci. Bioengng. - 2005. - № 100(1). –P.1-11.
9. Наноматеріали: концепція і сучасні проблеми/ Андриєвський Р. А. – Рос.хим. журн.,2002. 50-56 с.
10. Основы нанoeлектроники/ Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. – Новосибирськ: НГТУ, 2004. -496 с.
11. Фотолюмінесценція наночастинок CdSe в електричному полі / Бачеріков Ю.Ю., Давиденко М.О., Оптасюк С.В., Дмитрук І.М. // Український фізичний журнал. - 2007.- Т. 52, № 12 - С. 1190-1194.
12. Influence of electric field on photoluminescence of CdSe nanoparticles / Bacherikov Yu.Yu., Davydenko M.O., Dmitruk I.M., Optasyuk S.V. // Междунар.

Конфер. «Мезоскопические явления в твердых телах», 26 февраля – 2 марта 2007: тезисы докладов. – Донецк, 2007. – с. 46.

13. Influence of electric field on charge carriers in CdSe nanoparticles / Bacherikov Yu.Yu., Davydenko M.O., Optasyuk S.V., Dmitruk I.M. // III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-3), 20-24 червня 2007: тези доповідей – Одеса, 2007. – с. 219.

14. Дослідження нанокристалічного, мікрокристалічного та об'ємного CdS та CdSe методами термостимульованої люмінесценції / Гуменюк А.Ф., Дмитрук І.М., Давиденко М.О., Кутовий С.Ю., Пащенко В.Г., Становий О.П. // Вісник Київського університету, Серія: фізико-математичні науки - 2009. - Вип. 11. - с. 201-206.

15. Thermoluminescence study of CdSe nanocrystals / A.F.Gumenjuk, M.O.Davydenko, I.M.Dmitruk, S.Yu.Kutovyi, V.G.Pashchenko, O.P.Stanovyuy // 6-th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2006), June 19 - 23, 2006: book of abstracts. - Lviv, 2006. - с. 216.

16. Thermoluminescence study of CdSe nano-, micro- and bulk crystals / A.F.Gumenjuk, M.O.Davydenko, I.M.Dmitruk, V.G.Pashchenko, O.P.Stanovyuy // 7-th Int. Conference "Problems of Optics" (SPO-2006), October 26-29, 2006: scientific works. - Kyiv, 2006. - с. 73.

17. Thermoluminescence study of bulk, micro- and nanocrystals of CdS and CdSe / Stanovyiy O., Gumenjuk A., Davydenko M., Dmitruk I., Kutovyi S., Piven N., Shcherbak L. // 8-th Intern. Young Scientists Conf. "Optics and High Technology Material Science" SPO-2007, October 25-28, 2007: scientific works. - Kyiv, 2007. - с. 63.

18. Effect of size-selective photoetching on the absorption and photoluminescence spectra of CdSe nanoparticles / Davydenko M.O., Dmitruk I.M., Pundyk I.P., Berezovska N.I., Romanyuk V.R. // Ukrainian Journal of Physical Optics. - 2010. - Vol. 11, № 3. - P. 147-155.

19. Davydenko M.O. Influence of laser photoetching on photoluminescence spectra of CdSe nanoparticles / Davydenko M.O., Dmitruk I.M. // Нанорозмірні системи будова-властивості-технології НФНСИС 2007: конф. 21-23 листопада 2007: тези конференції. – Київ, 2007. – с. 285.
20. M.Davydenko Optical properties of CdS nanocrystals grown in solution / M.Davydenko, I.Dmitruk, A.Chuiko // 6-th Intern. Young Scientists Conf. Optics and High Technology Material Science (SPO-2005), October 3-8, 2005: scientific works. - Kyiv, 2005. – с. 66.
21. Femtosecond pump-probe spectroscopy of metal and semiconductor nanoparticles / I.Dmitruk, I.Blonskiy, O.Yeshchenko, M.Davydenko, A.Alexeenko, A.Dmytruk, I.Pavlov, P.Korenyuk // XVIII Intern. School-Sem. "Spectroscopy of Molecules and Crystals", September 20-27, 2007: book of abstracts. - Beregove, 2007. - с. 150.
22. Влияние условий синтеза на оптические и структурные свойства нанокристаллов CdS / Пивен Н.Г., Давиденко М.А., Халавка Ю.Б., Мислюк Н.М., 23. Фейчук П.И., Щербак Л.П., Калитчук С.М., Корбутяк Д.В. // Международная конференция HighMatTech-2007, 15-19 октября 2007: тезиси докладов. - Киев, 2007. - С. 272.
24. Relaxation of resonant excitons in CdSe nanocrystals: simple variational calculation / Pundyk I., Dmitruk I., Davydenko M., Romanjuk V., Kasuya A. // The 9th International Conference on Global Research and Education, August 9-12, 2010: book of abstracts. - Riga, 2010. - P. 178-180.
25. Ledentsov N.N. Quantum dot lasers: the birth and future trends / Ledentsov N.N. // Физика и техника полупроводника. - 1999. -Vol. 33. - P. 10391043.
26. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal / D.L. Klein, R. Roth, A.K.L. Lim [et al.] // Nature. - 1997. - Vol.389. -P. 699-701.
27. Tunnel diodes fabricated from CdSe nanocrystal monolayers / Kim S.-H., Markovich G., Rezvani S. [et al.] // Applied Physics Letters. - 1999. - Vol. 74.- P.317-319.

28. Fluorescence sensing of biological tissue structures using Mn-doped CdS nanoparticles as biomarkers / Fediv V.I., Savchuk A.I., Rudko G.Yu. [et al.] // Proc. of SPIE. - 2009. - V. 7388. -с. 73880у-173880у-7.
29. Зегря Г.Г. Новый метод диагностики аминокислот с помощью полупроводниковых квантовых точек / Зегря Г.Г. // Письма в ЖТФ. - 2006. - Т. 32. - С. 75-81.
30. Somers R.C. CdSe nanocrystal based chem-/bio- sensors / Somers R.C., Bawendi M.G., Nocera D.G. // Chem. Soc. Rev. - 2007. - Vol. 36. - P. 579-591.
31. Recognition of DNA based on changes in the fluorescence intensity of CdSe/CD QDs-phenanthroline systems / Liang Y., Yu Y., Cao Y. [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2010. - Vol. 75. - P. 1617-1623.
32. Study on the interaction between CdSe quantum dots and hemoglobin / Hu D.-H., Wu H.-M., Liang J.-G., Han H.-Y. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. - 2008. - Vol. 69. - P. 830-834.
33. Ekimov A.I. Quantum size effect in semiconductor microcrystals / Ekimov A.I., Efros A.I., Onushchenko A.A. // Solid State Communications. - 1985. - Vol. 56. - P. 921-924.
34. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots / Banin U., Cao Y.W., Katz D., Millo O. // Letters to Nature. - 1999. - Vol. 400. - P. 542-544.
35. Shell structure of clusters / Martin T.P., Bergman T., Gohlich H., Lange T. // J. Phys. Chem. - 1991. - Vol. 95. - P. 6421-6249.
36. Martin T.P. Shells of atoms / Martin T.P. // Phys. Reports. - 1996. - Vol. 273. - P. 199-241.
37. Оптические свойства наноструктур: Учеб. пособие / [Воробьев Л.Е., Ивченко Е.Л., Фирсов Д.А., Шальгин В.А.]; под ред. Ивченко Е.Л., Воробьева Л.Е. - СПб.: Наука, 2001. - 188 с.
38. Физика низкоразмерных систем / [Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рьков С.А.]. - Санкт-Петербург: Наука, 2001. - 160 с.

39. Драгунов В.П. Основы нанолектроники / Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. - Новосибирск: НГТУ, 2004. - 496 с.
40. Кравченко А.Ф. Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности./ Кравченко А.Ф., Овсяк В.Н. - Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. - 448 с.
41. Оптические явления в полупроводниковых квантово-размерных структурах / [Воробьев Л.Е., Голуб Л.Е., Данилов С.Н. и др.]. - Санкт- Петербург: СПбГТУ, 2000. - 156 с.
42. Квантові низьковимірні системи / [Шпак А.П., Куницький Ю.А., Коротченков О.О., Смик С.Ю.]. - К.: Академперіодика, 2003. - 311 с.
43. Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape / Kayanuma Y. // Phys. Rev. B. - 1988. - Vol. 38 (14). - P. 9797-9805.
44. Wang Y. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters / Wang Y., Herron N. // Phys. Rev. B. - 1990. - Vol. 42 (11). - P. 7253-7255.
45. Wang Y. Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties / Wang Y., Herron N. // J. Phys. Chem. - 1991. - Vol. 95. - P. 525-532.
46. Murphy C.J. Optical Sensing with Quantum Dots / Murphy C.J. // Analytical Chemistry. - 2002. - Vol. 74. - P. 520A-526A.
47. Highly Luminescent CdTe/CdSe Colloidal Heteronanocrystals with Temperature-Dependent Emission Color / Chin P. T. K., de Mello Donega C., van Bavel S. S. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. - 2007. - V. 129. - P. 14880-14886.
48. Reversible and non-reversible photo-enhanced luminescence in CdSe/ZnS quantum dots / Korsunskaya N. E., Dybiec M., Zhukov L. [et al.] // Semicond. Sci. Technol. - 2005. - V. 20. - P. 876.
49. Exciton spin relaxation in dilute magnetic semiconductor ZnMnSe/CdSe superlattices: Effect of spin splitting and role of LO phonons / Chen W.M., Buyanova I.A., Rudko G.Yu. [et al.] // Phys. Rev. B. - 2003. - Vol. 67, N 12. - P. 125313-125317.

50. Raevskaya A.E. Preparation of colloidal CdSe and CdS/CdSe nanoparticles from sodium selenosulfate in aqueous polymers solutions / Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya. //Journal of Colloid and Interface Science. -2006. - Vol. 302. - P. 133-141.