

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ



Сергей Гапоненко,
научный руководитель
Центра «Нанопотоника»
Института физики
им. Б.И. Степанова
НАН Беларуси,
академик

Аннотация. Представлен краткий обзор основных свойств полупроводниковых нанокристаллов, обусловленных квантоворазмерными эффектами, а также возможности их применения в оптоэлектронных устройствах. Полупроводниковые нанокристаллы стали основой новой технологической платформы – коллоидной нанопотоники.

Ключевые слова: нанокристаллы, квантовые точки, нанопотоника, оптоэлектроника.

Кристаллы являются относительно простой формой организации материи. Если рассматривать происходящие в них электрические и оптические явления, оказывается, что все они определяются свойствами электронов в периодическом потенциале, формируемом регулярно расположенными ионами в узлах кристаллической решетки. В зависимости от свойств атомов, составляющих кристалл, они могут обладать металлическими (высокая прово-

димость и характерный блеск), полупроводниковыми (невысокая проводимость и характерная окраска) или диэлектрическими свойствами (предельно низкая проводимость и высокая прозрачность для оптического диапазона длин волн). В наноструктурах свойства пространства, в котором оказываются электроны, трансформируются. Примерно полвека назад в физику прочно вошли представления о квантовых размерных эффектах в кристаллических наноструктурах. В силу волновых свойств электронов их пространственное ограничение, например, в очень тонких слоях, изменяет их энергетический спектр, что серьезно влияет на их электрические и оптические свойства. В наноструктурах электрон «видит» пространство пониженной размерности, и поэтому меняются его энергетический спектр, спектры поглощения и испускания излучения, вероятности множества процессов, в которых участвуют электроны, включая их взаимодействие друг с другом и с ионами кристаллической решетки. Предельным случаем является графен – двумерный кристалл с удивительными свойствами. В полупроводниках и диэлектриках длина волны электрона составляет несколько нанометров, что значительно превышает период кристаллической решетки. Это позволяет в кристаллической структуре, сохраняющей в целом свойства массивного кристалла (организация атомов в решетку определенной симметрии), сформировать квазидвумерное (тонкий слой), квазиодномерное (нитевидный кристалл) или вообще квазинульмерное (нанокристалл) пространство с соответствующими последствиями для электрических и оптических явлений. В то же время подобные размерные эффекты почти не обнаруживаются в металлах

из-за того, что длина волны электрона в них обычно соизмерима с периодом решетки, и изменить свойства электронов, сохранив при этом кристаллическую решетку, практически невозможно.

В 1982 г. российские физики Алексей Екимов, Александр Эфрос и Виктор Цехомский впервые продемонстрировали систематическое изменение оптических свойств полупроводниковых нанокристаллов, выращенных в стеклянных матрицах, в зависимости от размера и указали, что это обусловлено квантованием спектра электронов в потенциальном ящике, размеры которого определены размерами нанокристалла. Эти пионерные публикации и положили начало широкомасштабным исследованиям, в ходе которых были разработаны и методы синтеза, и методы расчета, предсказаны и обнаружены многие интересные явления, а полупроводниковые нанокристаллы все чаще и чаще стали называть загадочным термином «квантовая точка». В дополнение к понятиям «квантовая яма» (двумерная система) и «квантовая проволока» (одномерная система) это подчеркивает, что в нанокристаллах электронные состояния полностью локализованы, а свойства электронов более напоминают их свойства в атомах, чем в кристаллах. Нанокристаллы даже иногда называют «искусственными атомами».

Стадии изменения свойств кристаллических тел на пути от атома к массивному кристаллу условно продемонстрированы на *рис. 1*. Небольшое число атомов (от единиц до нескольких десятков) может организоваться в кластер, для которого характерно наличие фиксированных конфигураций и чисел атомов (так называемые магические числа), опре-

деляемых их типом. Можно выделить поверхностные (все атомы находятся на поверхности) и объемные кластеры. К первым, например, относят кластер C₆₀, образованный 60 равноудаленными атомами углерода, расположенными на поверхности, похожей на футбольный мяч. По своим свойствам кластеры похожи на молекулы. Важно, что для кластеров некорректно говорить о систематической зависимости их свойств от размеров, каждый из них индивидуален. С ростом числа атомов в кластере (приблизительно 100–200 атомов) формируется кристаллическая решетка, происходит переход от кластера к нанокристаллу. На *рис. 1* показано полученное с помощью электронного микроскопа изображение нанокристалла CdTe, синтезированного в Белгосуниверситете в начале 1990-х гг. (А.Л. Рогач с сотрудниками). Нанокристалл имеет размеры от 3 нм и содержит несколько периодов кристаллической решетки. Характерно, что его форма определяется оптимальной конфигурацией поверхностных атомов для компенсации оборванных химических связей и никогда не соответствует кристаллографической огранке. В интервале размеров от нескольких до десятков нанометров свойства электронов систематически зависят от размера кристаллита в полном соответствии с изящной квантовомеханической моделью «частица в ящике». При увеличении размера кристаллита до десятков нанометров его свойства уже неотличимы от таковых у массивного кристалла.

Эволюция электронных свойств на пути от кластера к кристаллу исследуется теоретически в рамках дополняющих друг друга направлений: кванто-

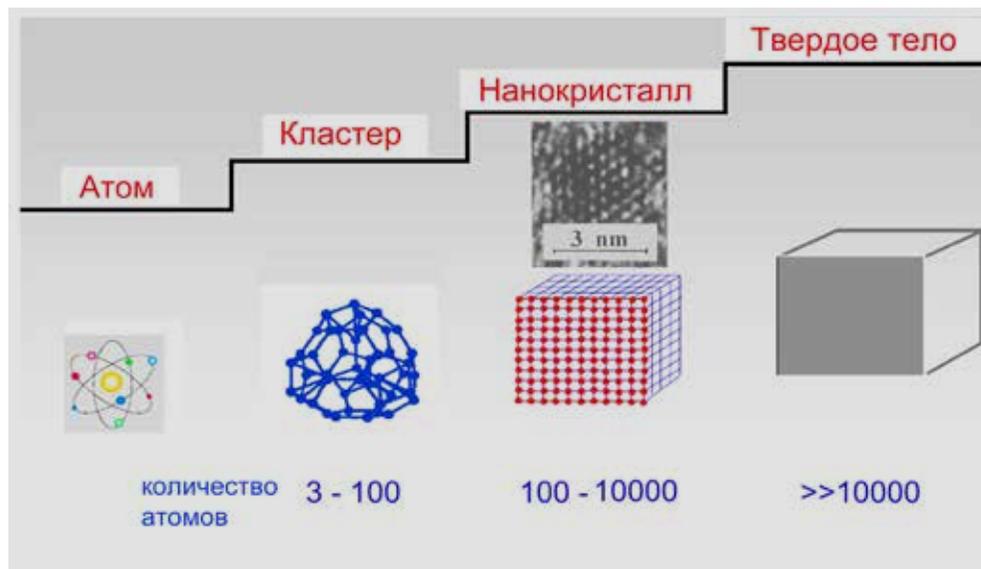


Рис. 1. Эволюция свойств вещества при переходе от атома к кристаллу

вая химия (переход от кластера к нанокристаллу) и квантовая физика твердого тела (переход от массивного кристалла к нанокристаллу). Первая оперирует свойствами индивидуальных электронов в атомах, объединяющихся в кластер, а вторая рассматривает свойства одного электрона в пространстве с трансляционной симметрией с последующим введением представлений об электронном газе и многочастичных состояниях. Квантовохимические расчеты делаются для конкретной конфигурации атомов, усложняются с ростом их числа и часто требуют привлечения суперкомпьютеров. Физика твердого тела при описании перехода от кристалла к нанокристаллу позволяет получить изящные простые формулы для зависимости электронных и оптических свойств от размера кристаллита. *Рис. 2* демонстрирует зависимость от размера основного для оптики параметра – энергии перехода, рассчитанного с методами квантовой химии и предсказываемого формулами физики твердого тела, а на *рис. 3* показано изменение энергетического спектра электронов в нанокристаллах и спектра оптического поглощения нанокристаллов в сравнении с объемным полупроводником [1].

Зависимость энергетического спектра электронов от размера кристаллитов приводит к удивительному свойству: окраска прозрачных материалов, содержащих нанокристаллы, и цвет испускаемого ими оптического излучения находятся в пря-

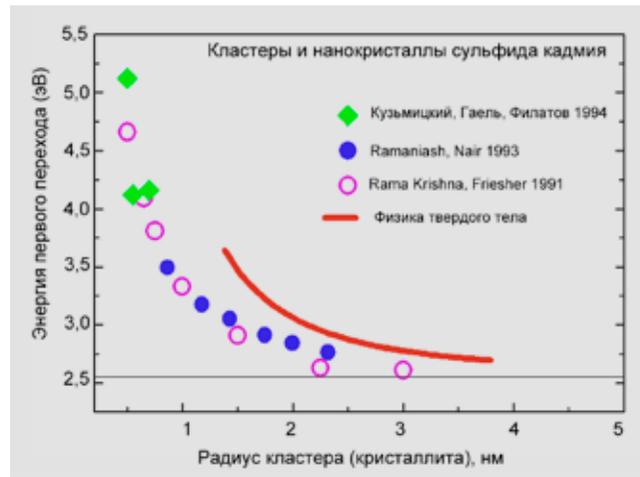


Рис. 2. Квантовохимический (точки) и квантовомеханический (красная линия) расчеты зависимости энергии оптического перехода в кластерах сульфида кадмия от их размера. Горизонтальной линией показано значение, соответствующее объемному кристаллу

мой зависимости от их величины. Это свойство иллюстрируется на *рис. 4*, где показаны спектры поглощения стекол, окрашенных нанокристаллами, и люминесценция нанокристаллов в растворах. Абсолютно черные, похожие на кусок каменного угля кристаллы теллурида и селенида кадмия в нанокристаллической форме приобретают яркую окраску и дают возможность создавать светофильтры,

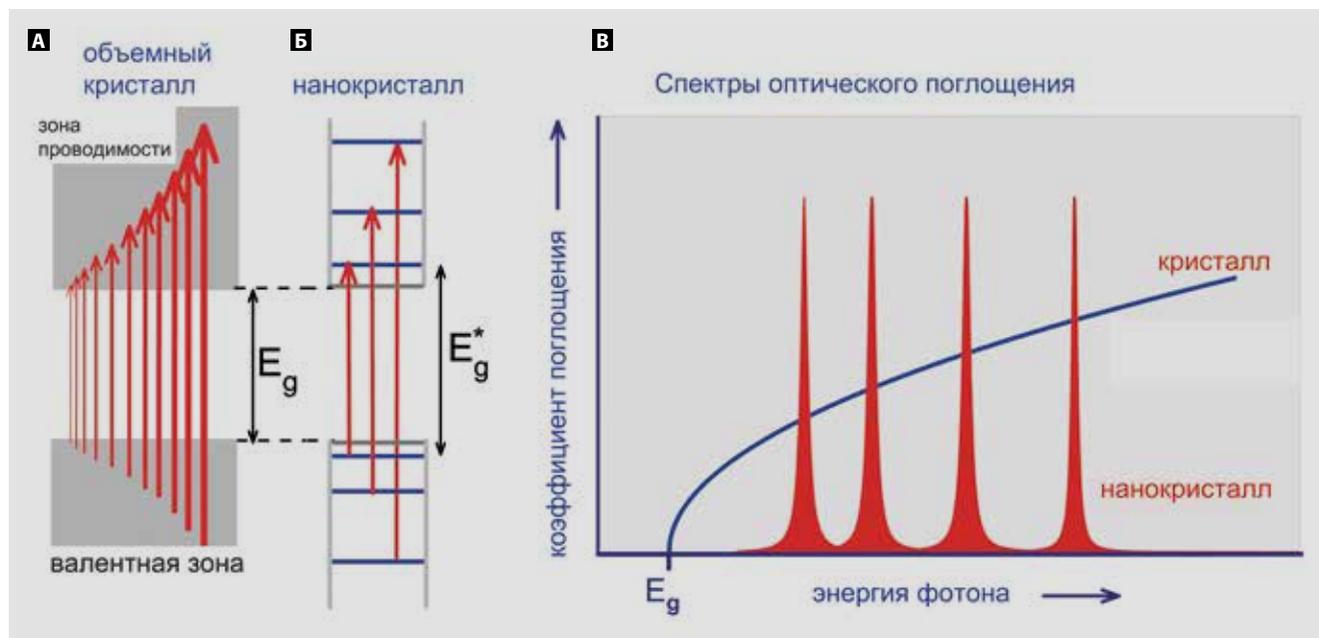


Рис. 3. Энергетическая диаграмма электронных состояний и оптические переходы в кристалле (А), в нанокристалле (Б) и сопоставление их спектров оптического поглощения (В) [2]

светоизлучающие структуры, включая лазеры и светодиоды, с использованием идентичных по химическому составу компонентов, а управление цветом осуществляется только за счет квантовых размерных эффектов.

Удивительные свойства полупроводниковых нанокристаллов и четкая квантовомеханическая постановка интригующих задач в теоретической физике по описанию происходящих в них электронных и оптических процессов вызвали огромный интерес исследователей во всем мире в конце прошлого века. Не угасает он и по сей день, постепенно переходя к фазе практического применения. Физики-теоретики стали называть нанокристаллы своеобразной микролабораторией по исследованию многочастичных состояний в ансамбле фермионов. Химики разработали весьма совершенные методы их выращивания в растворах, полимерных пленках и диэлектрических матрицах. В Беларуси на самом начальном этапе исследований две научные школы оказались готовы к участию в данных изысканиях: ученые Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси (ученики члена-корреспондента В.П. Грибковского, включая и автора этой статьи), специализирующиеся в области лазерной физики и оптики полупроводников, и школа коллоидной химии академика В.В. Свиридова в Белгосударственном университете (М.В. Артемьев, В.С. Гурин, А.Л. Рогач,

Н.П. Гапоник, Д.В. Талапин). Позднее к ним подключились специалисты в области квантовой оптики (С.Я. Килин, А.П. Низовцев, Д.С. Могилевцев в Институте физики им. Б.И. Степанова, Г.Я. Слепян и С.А. Максименко в НИИ ядерных проблем БГУ), молекулярной спектроскопии (С.А. Маскевич, Э.И. Зенькевич, Н.Д. Стрекаль), квантовой химии (В.А. Кузьмицкий, И.В. Филатов) и теоретической физики (Ю.А. Курочкин). Одновременно в БНТУ А.М. Маляревич и К.В. Юмашев с сотрудниками начали широкие исследования по применению стекол, содержащих полупроводниковые нанокристаллы, для получения нано- и пикосекундных импульсов света в различных твердотельных лазерах. Деятельность отечественных ученых в этом новом междисциплинарном направлении получила международное признание, что позволило Беларуси войти в число топ-20 стран по направлениям «нанокристаллы» и «квантовые точки», по данным ресурса Web of Science в классификаторе Essential Scientific Indicators, и привлечь в страну целый ряд грантов по различным программам международного научного сотрудничества (фонд Сороса, ИНТАС, МНТЦ, рамочные программы ЕС). Среди результатов мирового уровня, полученных белорусскими учеными, можно отметить обнаружение неоднородного уширения спектра поглощения нанокристаллов в различных матрицах и его исследование методами

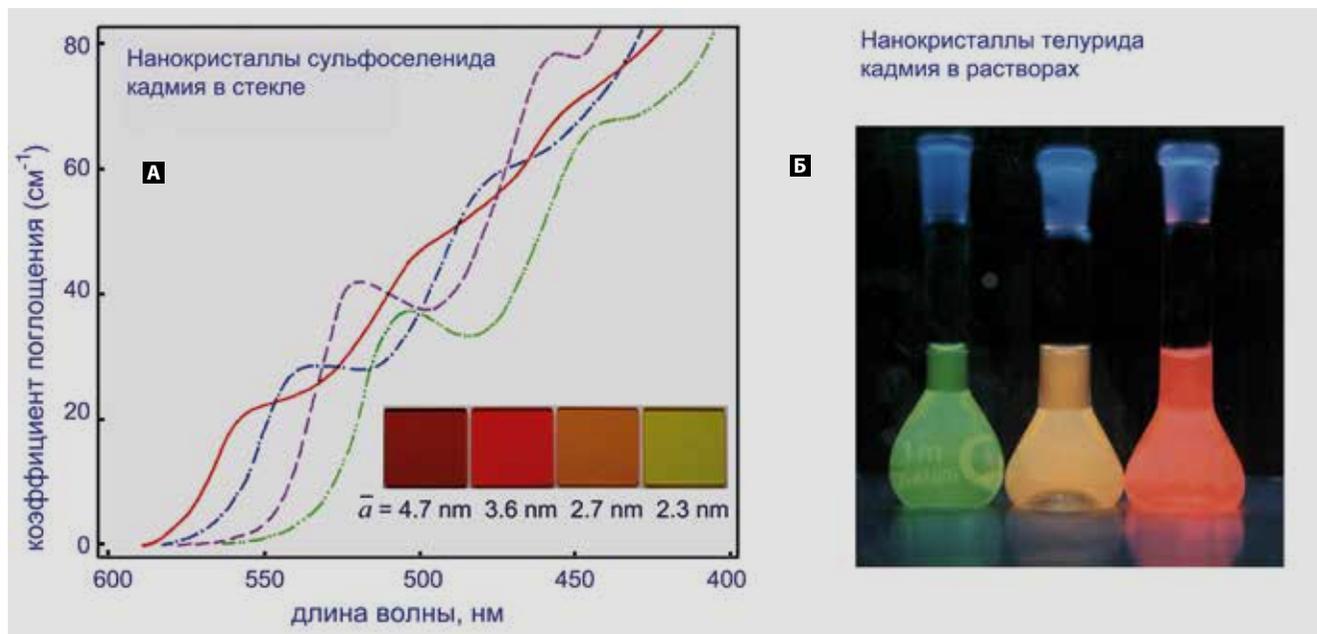


Рис. 4. Спектры поглощения (С.В. Гапоненко с сотрудниками, 1993 г.) и свечения (А.Л. Рогач с сотрудниками, 1995 г.) нанокристаллов, зависящие от их размера, для сульфоселенида (А) и теллурида кадмия (Б), не имеющих окраски и видимой люминесценции в обычном, монокристаллическом состоянии

селективной лазерной спектроскопии и фотохимии, идентификацию многочастичных состояний в электронной подсистеме нанокристалла при интенсивном лазерном возбуждении, установление преимуществ нанокристаллических материалов как эффективных лазерных затворов [3], изучение совместных состояний света и вещества в нанокристаллах и изменение их свойств в сверхсильных полях, образуемых интенсивным излучением [4, 5], применение метода неевклидовой квантовой механики для описания экситонов в нанокристаллах [6], разработку методов синтеза различных нанокристаллов в растворах и тонких пленках [7–9], предсказание и обнаружение коллективных электронных состояний в плотных ансамблях нанокристаллов, управление оптическими процессами в полупроводниковых нанокристаллах с помощью металлических наночастиц [9], создание комплексов полупроводниковых нанокристаллов с биомолекулами и исследование их перспектив для задач медицинской диагностики и фотодинамической терапии [11, 12], создание серии твердотельных лазеров с нанокристаллическими затворами, обеспечивающими генерацию пико- и наносекундных импульсов [13].

Развитие физики и химии полупроводниковых нанокристаллов привело к созданию нового прикладного направления – коллоидной оптоэлектроники, которое основано на использовании в качестве ключевых компонентов оптоэлектронных устройств нанокристаллов [2, 9]. Первое широкое практическое их применение – в качестве преобразователей оптического излучения синих светодиодов для получения белого света в экранах дисплеев и телевизоров на жидких кристаллах (например, телевизоры фирмы Samsung с обозначением QLED-TV, телевизоры некоторых китайских производителей для внутреннего рынка, планшеты и мобильные телефоны фирмы Sony). В ближайшее время можно ожидать их появления в светодиодных системах освещения в дополнение к существующим люминофорам, что даст более естественный белый свет. Активно идут исследования новых солнечных элементов и фотодетекторов. В лабораториях ведутся работы по созданию лазеров на полупроводниковых коллоидных нанокристаллах. Специально приготовленные нанокристаллы рассматриваются как потенциально надежные источники единичных фотонов для квантовых компьютеров. Весьма многообещающим представляется получение эффективных светодиодов на основе коллоидных нанокристаллов [14]. Они смогут конкурировать с органическими светодиодами (OLED) в дисплейных приложениях и с эпитак-

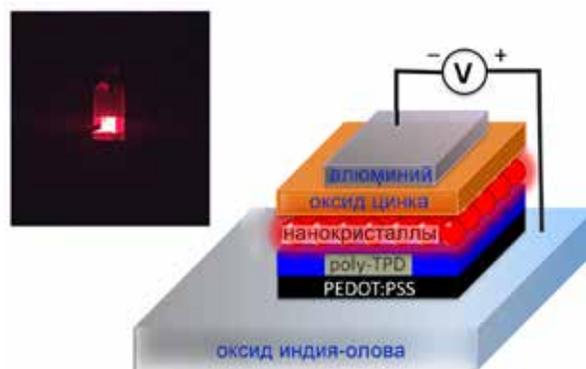


Рис. 5. Коллоидный светодиод на полупроводниковых нанокристаллах, созданный в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси без применения эпитаксиальных технологий

сиальными – в некоторых системах освещения. Пример такого светодиода, синтезированного в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси без применения традиционных для подобного производства процессов осаждения в высоком вакууме, показан на рис. 5. Можно говорить, что у «микрoлаборатории для исследования квантовой физики», как называли нанокристаллы в конце прошлого века, появилась большая перспектива серьезного практического использования. ■

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Gaponenko S.V. Optical properties of semiconductor nanocrystals. – Cambridge, 1998.
- Gaponenko S.V., Demir H.V. Applied nanophotonics. – Cambridge, 2018.
- Гапоненко С.В. Оптические процессы в полупроводниковых нанокристаллитах (квантовых точках) // Физика и техника полупроводников. 1996. №30 (4). С. 577–619.
- Mogilevtsev D. [et al.]. Driving-dependent damping of Rabi oscillations in two-level semiconductor systems. // Physical review letters. 2008. 100(1). P. 017401.
- Slepian G.Y. [et al.]. Rabi oscillations in a semiconductor quantum dot: Influence of local fields // Physical Review B. 2004. 70(4). P. 045320–1–5.
- Gritsev V.V., Kurochkin Yu.A. Model of excitations in quantum dots based on quantum mechanics in spaces of constant curvature. // Physical Review B. 2001. 64(3). P. 035308.
- Gurin V.S., Artemyev M.V. CdS quantum dots in colloids and polymer matrices: electronic structure and photochemical properties. // Journal of crystal growth. 1994. 138(1–4). P. 993–997.
- Rogach A.L. Semiconductor nanocrystal quantum dots. – New York, 2008.
- Talapin D.V. [et al.]. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications // Chemical reviews. 2010. 110(1). P. 389–458.
- Kulakovich O. [et al.]. Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids // Nano Letters. 2002. 2(12). P. 1449–1452.
- Sukhanova A. [et al.]. Highly stable fluorescent nanocrystals as a novel class of labels for immunohistochemical analysis of paraffin-embedded tissue sections // Laboratory Investigation. 2002. 82(9). P. 1259–1261.
- Von Borczyskowski C., Zenkevich E. Tuning Semiconducting and Metallic Quantum Dots: Spectroscopy and Dynamics. Singapore, 2017.
- Malyarevich A.M., Yumashev K.V., Lipovskii A.A. Semiconductor-doped glass saturable absorbers for near-infrared solid-state lasers // Journal of Applied Physics. 2008. 103(8). P. 4.
- Rogach A.L. [et al.]. Light-emitting diodes with semiconductor nanocrystals // Angewandte Chemie. 2008. 47(35). P. 6538–6549.