

3. Kolobkova E.V., Petrikov V.D., Lipovskii A.A. PbSe quantum dot doped phosphate glass // *Electronics Letters*. – 1997. – V. 33. – № 1. – P. 101–102.
4. Lipovskii A.A., Kolobkova E.V., Petrikov V.D., Wise F. Synthesis and characterization of PdSe quantum dots in phosphate glasses // *Appl. Phys. Letters*. – 1997. – V. 71 – № 23. – P. 3406–3408.
5. Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Асеев В.А. Влияние серебра на рост квантовых точек во фторофосфатных стеклах // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2012. – № 5 (81). – С. 1–4.
6. Jieun Chang, Chao Liu, Jong Heo. Optical properties of PbSe quantum dots doped in borosilicate glass // *J. of Non-Cryst. Solids*. – 2009. – V. 355. – P. 1897–1899.
7. Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Zaharevich G.D., Gurin V.S., Gapjnenko, M.C., Yumashev K.V. Optical properties of novel PbS and PbSe quantum dot-doped alumino-alkali-silicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2012. – V. 358. – P. 1840–1845.
8. Сборник трудов X Международной Конференции «Прикладная оптика–2012». – СПб, 2012. – Т. 2. – С. 170–174.
9. Allan G., Delerue C. Confinement effects in PbSe quantum well and nanocrystal // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 70. – № 24. – P. 245321.

- Колобкова Елена Вячеславовна** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, доцент, Kolobok106@rambler.ru
- Полякова Александра Валерьевна** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, avpoliakova@bk.ru
- Абдршин Альберт Наильевич** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, avpoliakova@bk.ru
- Трофимов Александр Олегович** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Eхertional777@mail.ru
- Никоноров Николай Валентинович** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Nikonogov@oi.ifmo.ru
- Асеев Владимир Анатольевич** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, ассистент, Aseev@oi.ifmo.ru

УДК 539.26+620.179.152.1

САМООРГАНИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА РАЗНОГО РАЗМЕРА

Е.В. Ушакова, В.В. Голубков, А.П. Литвин, П.С. Парфенов, А.В. Баранов

Исследован процесс самоорганизации полупроводниковых наночастиц сульфида свинца, люминесцирующих в спектральной области 0,8–2 мкм. Соответствующие диаметры наночастиц, вычисленные с помощью рентгенофазового анализа, составляли 2,5–8 нм. Наноструктуры получены в результате нанесения наночастиц сульфида свинца на стеклянную подложку и внедрением в пористую матрицу. Процессы самоорганизации наночастиц на подложке и в матрице исследованы методами рентгеновского структурного анализа. Показано, что самоорганизованные наноструктуры представляют собой упорядоченные структуры из плотноупакованных наночастиц. Формирование пространственного упорядочения наночастиц приводит к появлению характерных максимумов в угловой зависимости рентгеновского рассеяния, положение которых определяется периодом упорядоченной структуры. Обнаружено, что вид этой упорядоченности не зависит от размера наночастиц и типа подложки и матрицы. Показано, что расстояние между центрами наночастиц в полученных структурах линейно зависит от их диаметра, а среднее значение коэффициента наклона размерной зависимости составляет $1,2 \pm 0,1$.

Ключевые слова: квантовая точка, наночастица, сверхрешетка, рентгеновский структурный анализ, сульфид свинца.

Введение

Монодисперсные коллоидные наночастицы (НЧ) могут самостоятельно собираться в упорядоченные массивы, так называемые сверхрешетки (СР) [1]. Такие структуры были получены из металлических, магнитных, полупроводниковых [1, 2] нанокристаллов, а также их бинарных смесей [3]. Сборка наночастиц в периодически упорядоченные сверхрешетки привела к созданию нового класса функциональных материалов, которые не только обладают и усиливают квантоворазмерные эффекты самих НЧ, но и проявляют «коллективные» свойства [2]. В настоящее время практическое применение таких материалов

ограничено из-за отсутствия крупномасштабного производства и контроля качества собранной структуры CP. Сборка наночастиц в сверхрешетки с управляемой структурой требует глубокого понимания механизмов зарождения таких суперкристаллов и взаимодействия между различными его структурами. Установление фундаментальных принципов, которые регулируют процесс самосборки НЧ в одно- и многокомпонентные CP, является критически важным для создания и усовершенствования устройств на основе НЧ, таких как светодиоды [4], солнечные батареи, фотоприемники и термоэлектрические преобразователи.

Многие особенности, присущие обычным кристаллам (трансляционная симметрия, дефекты и т.д.), обнаружены и в CP, зарождение и рост которых предположительно подчиняется тем же фундаментальным принципам кристаллизации. В отличие от отдельных атомов и молекул, которые трудно «изобразить» в реальном пространстве, НЧ и их сверхструктуры могут быть изучены в мельчайших подробностях с использованием обычных методов электронной микроскопии. В связи с этим исследование самосборки НЧ может помочь в изучении общих аспектов кристаллизации и структуры поверхности в реальном пространстве с помощью различных методов визуализации [3].

Несмотря на интенсивные исследования, до сих пор материалы на основе самоорганизующихся CP или суперкристаллов еще далеки от применений. Прогресс в области формирования подходящих тест-структур и последующее развитие технологий, основанных на CP из НЧ, сдерживаются из-за ограниченного контроля над параметрами решетки, такими как расстояние между НЧ и симметрия полученного суперкристалла. В связи с этим исследование процессов самоорганизации НЧ в упорядоченные ансамбли и их зависимости от различных факторов (например, тип подложки, растворитель, температура и др.) является в настоящее время актуальным.

В работе были исследованы структуры, получающиеся в процессе самоорганизации наночастиц – квантовых точек (КТ) сульфида свинца (PbS) разных размеров, нанесенных на стеклянную подложку или внедренных в пористую органическую матрицу.

Приготовление образцов

Для изготовления НЧ был применен высокотемпературный органометаллический синтез в органическом растворе – метод горячей инъекции. Общим подходом в таком методе синтеза наночастиц халькогенидов свинца является использование реакции между солями свинца (с олеиновой и лауриновой кислотами) и металлоорганическими реагентами серы (комплексы серы с октадецем, олеиламином или триоктилфосфином). В качестве реакционной среды использовались смеси октадецена, олеиламина и триоктилфосфиноксида. Реакция проводилась при температуре 70–170°C в атмосфере аргона с использованием стандартного химического оборудования для работы в инертной атмосфере, включая вакуумную сушилку. В качестве растворителя для дальнейших исследований использовался четыреххлористый углерод. В результате проведенного синтеза были получены образцы квантовых точек PbS, люминесцирующих в спектральной области 0,8–2 мкм.

Обычно плотноупакованные системы квантовых точек приготавливают путем высушивания капли раствора КТ на подложке [5]. Именно этот способ использован авторами для приготовления образцов PbS КТ на стеклянной подложке. Стоковый раствор квантовых точек с концентрацией около 10^{-6} М капался на покровное стекло несколько раз, капля высыхала в нейтральной атмосфере при комнатной температуре, образуя достаточно концентрированную пленку.

Недостатком метода высушивания капли на подложке является неоднородность в распределении КТ по объему пленки, что уменьшает точность определений [6]. В работе [6] показано, что для создания образцов плотноупакованных КТ с высокой однородностью можно использовать пористую органическую матрицу, пропитанную раствором КТ необходимых размеров и высушенную в нейтральной атмосфере при комнатной температуре. В качестве тонкослойной пористой матрицы была использована широкопористая фильтровальная бумага марки Filtrak 388 (Grade Sartorius) толщиной 150 мкм. Для внедрения PbS КТ в матрицу приготавливались растворы КТ с необходимой концентрацией в области 10^{-5} – 10^{-6} М, далее полоска фильтровальной бумаги погружалась в 100 мкл полученного раствора в течение минуты и сушилась в нейтральной атмосфере при комнатной температуре.

Описание экспериментальных методов исследования образцов PbS КТ

Для исследования неоднородностей нанометрового масштаба, включая определение размеров НЧ, а также их взаимное расположение на подложке и в объеме пористой матрицы, использованы хорошо себя зарекомендовавшие методы рентгеновского структурного анализа – рентгенофазовый анализ (РФА) и рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ) [7]. Размеры PbS КТ были определены методом РФА с помощью дифрактометра «Ultima IV, Rigaku» с излучением FeK_α с длиной волны 1,5405 Å. Полученные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от двойного угла рассеяния приведены на рис. 1.

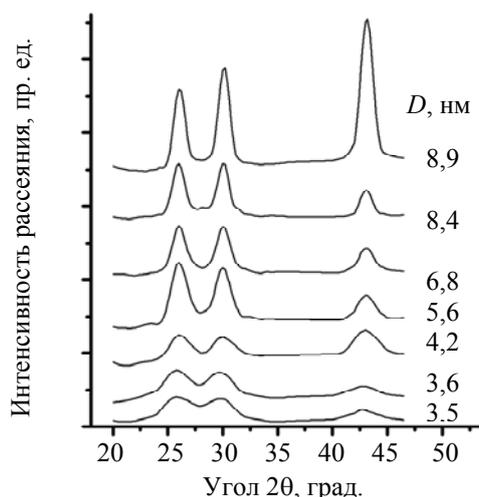


Рис. 1. Полученные дифрактограммы образцов PbS КТ разного размера D , нанесенных на стеклянную подложку

По положению и ширине пиков на дифрактограмме можно рассчитать размеры наночастиц по формуле Шерера [7]:

$$D = \frac{k\lambda}{\cos\theta \cdot (\Delta 2\theta)}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; $(\Delta 2\theta)$ – ширина отражения на половине высоты в радианах; k – константа. Рассчитанные таким образом размеры НЧ совпадали с размерами, полученными из спектрального положения пика длинноволновой полосы поглощения PbS наночастиц [8], измеренного с использованием спектрофотометра Shimadzu.

Для исследования упорядоченности структур, получаемых путем осаждения на стеклянную подложку или внедрением в органическую матрицу PbS КТ, использовался метод РМУ [3]. Угловые зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния измерялись в диапазоне углов 6–200 угл. мин. на малоугловой рентгеновской установке с использованием CuK_α -излучения и Ni-фильтра. Измерения проводились в геометрии бесконечно высокого пучка.

Результаты и обсуждение

Спонтанная самосборка сферических НЧ достаточно хорошо исследована [5, 9, 10]. На ранней стадии формирования суперкристалла НЧ агрегируют случайным образом и образуют аморфную структуру с упорядочиванием на малом расстоянии. Затем частицы кристаллизуются в упорядоченные структуры в виде СР, уменьшая общую свободную энергию. В первом приближении сферические НЧ ведут себя при упаковке как твердые шары, однако при зарождении и росте реального сверхкристалла происходит множество сложных процессов. Они зависят от взаимодействия поверхностных лигандов с окружающим растворителем, скорости испарения растворителя, типа матрицы и подложки, а также от температуры, давления и других факторов [5]. В данной работе с использованием техники РМУ исследована морфология структур, полученных в результате самоорганизации НЧ из раствора в пористой матрице и на стеклянной подложке.

На рис. 2 для сравнения приведены типичные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения от угла рассеяния для нанокристаллов PbS с размером 8,3 нм в растворе, в пористой матрице и на стеклянной подложке. В случае коллоидного раствора изолированных наночастиц угловая зависимость РМУ определяется концентрацией НЧ и форм-фактором $F(q)$, зависящим от формы и размера рассеивающей частицы [11], что приводит к модуляции зависимости с первым максимумом при нулевом угле рассеяния (рис. 2, штриховая кривая). При большой концентрации наночастиц угловая зависимость РМУ будет дополнительно промодулирована в результате интерференции сигналов рассеяния от близкорасположенных частиц в образце. В случае пространственного упорядочения частиц в угловой зависимости возникают характерные максимумы, положение которых определяется периодом упорядоченной структуры [2]. Появление таких максимумов при угле рассеяния около 2 град. хорошо видно на рис. 2 для квантовых точек на стеклянной подложке и в матрице.

Максимум на кривых РМУ появляется в результате интерференции рассеянного на НЧ рентгеновского излучения, и его появление означает, что НЧ располагаются упорядоченно в образовавшейся структуре. Наши измерения показали, что возникновение максимумов в сигнале РМУ характерно для квантовых точек PbS любых размеров. Это иллюстрируется на рис. 3, где приведены типичные зависи-

мости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения для образцов НЧ разных размеров, нанесенных на стеклянную подложку (рис. 3, а) и внедренных в пористую матрицу (рис. 3, б).

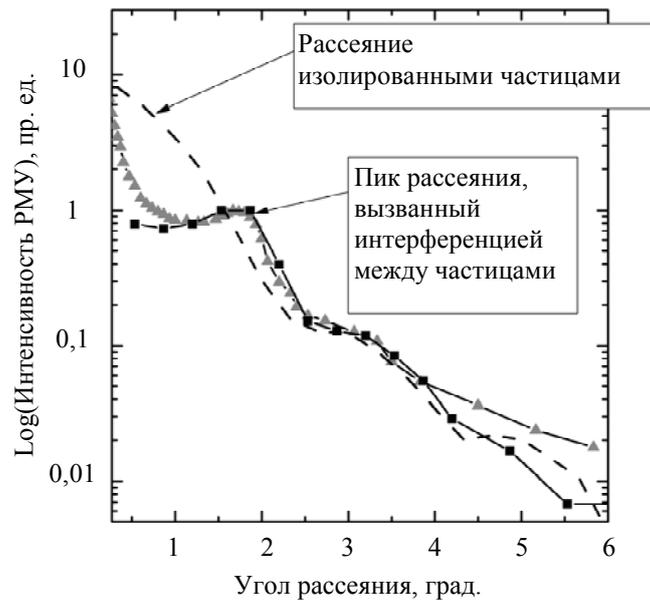


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения от угла рассеяния квантовыми точками PbS диаметром 8,3 нм: КТ в растворе тетрахлорметана (- - -), КТ, внедренные в матрицу (▲), КТ, нанесенные на стекло (■)

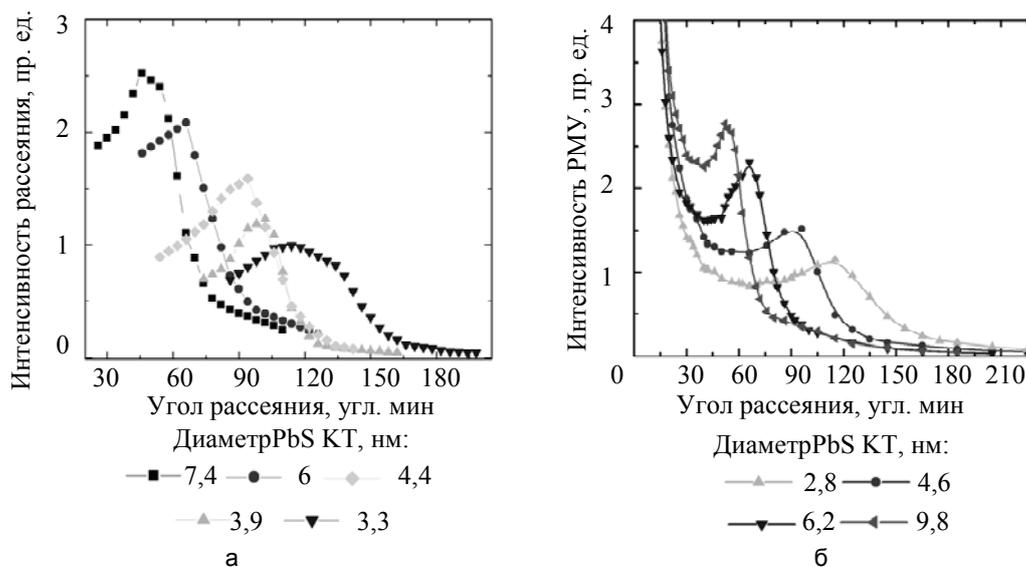


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеяния от угла рассеяния для PbS КТ разных размеров: нанесенных на стеклянную подложку (а), внедренных в пористую матрицу (б)

Видно, что положение максимума рассеяния рентгеновских лучей зависит от размера наночастиц: чем меньше их размер, тем при больших углах наблюдается пик рассеяния. Такая зависимость характерна для плотной упорядоченной упаковки шаров, в которой период структуры, а значит, и угловое положение максимума рассеяния определяются диаметром шаров. В самом простом приближении расстояние между центрами квантовых точек в плотной упаковке можно было бы оценить, используя формулу для дифракции света на периодической решетке:

$$d = m\lambda / \sin \varphi_m,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения (1,54 Å); φ_m – угол, при котором наблюдается максимум рассеяния рентгеновских лучей; m – числовой коэффициент. Однако данная формула не подходит для описания упорядоченных структур из наночастиц, что было показано для квантовых точек селенида кадмия (CdSe) [2], поскольку положение максимума рассеяния определяется не только интерференцией, вызванной взаимным расположением наночастиц, но и собственным рассеянием от каждой наночастицы.

Для описания систем плотноупакованных частиц больше подходит формула, выведенная в [12] и связывающая расстояние между центрами рассеивающих частиц и углом, под которым наблюдается максимум φ_m :

$$L = 4,22 \cdot 10^{-3} / \varphi_m, \quad (2)$$

где L – расстояние между частицами в Å. На рис. 4 приведено сопоставление рассчитанных расстояний между центрами PbS КТ, нанесенных на стекло и внедренных в матрицу, полученного с использованием формулы (2) из данных РМУ, с диаметрами квантовых точек, полученными из данных РФА (по формуле (1)).

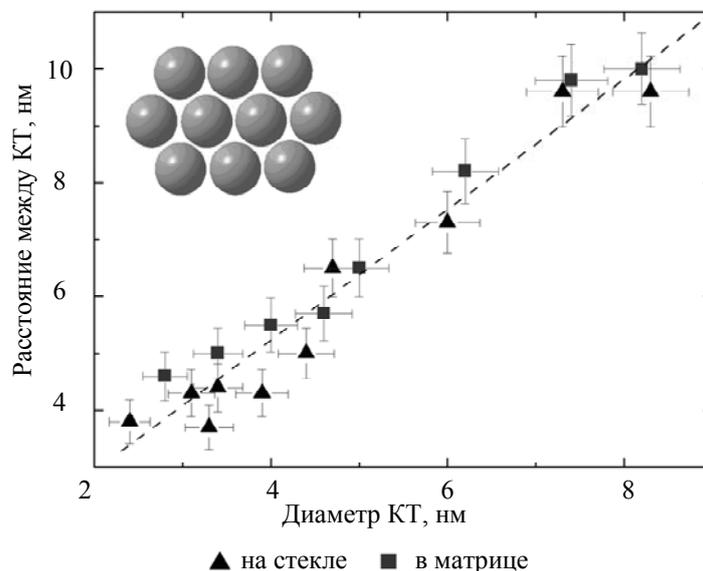


Рис. 4. Сопоставление расстояний между центрами PbS КТ на стеклянной подложке и в пористой матрице, рассчитанных по формуле (2), с диаметрами КТ, рассчитанными по формуле (1). На вставке схематично показана получаемая упорядоченная структура из КТ

Видно, что расстояние между центрами КТ в полученных структурах линейно зависит от их диаметра. Это указывает на то, что при нанесении PbS КТ на стеклянную подложку и внедрении их в пористую матрицу формируется упорядоченная структура плотноупакованных наночастиц. Среднее значение коэффициента наклона размерной зависимости составляет $1,2 \pm 0,1$, в то время как для плотной упаковки наночастиц одного размера ожидается его значение, равное единице. Наблюдающееся небольшое различие связано с тем, что на поверхности КТ находится слой лигандов с толщиной около 0,7 нм, который препятствует непосредственному контакту наночастиц. На вставке рис. 4 схематично показана упорядоченная структура плотно упакованных PbS КТ.

Заключение

Полученные данные позволяют сделать вывод, что наноструктуры, полученные в результате нанесения капли раствора квантовых точек PbS на стеклянную подложку или внедрения раствора квантовых точек в пористую матрицу, представляют собой упорядоченные структуры из плотноупакованных наночастиц, причем вид этой упорядоченности не зависит от размера наночастиц и типа подложки и матрицы. Однако определить являются ли они аморфной плотной упаковкой, так называемой «glassy solids», или «quantum dot solids», аналогичной полученной для CdSe квантовых точек на стекле [2], или образуются двух- или трехмерные суперкристаллы из квантовых точек PbS на данном этапе работы не представляется возможным. Для ответа на этот вопрос необходимы доказательства наличия дальнего порядка в формируемых упорядоченных структурах. Полученные данные о структурах плотноупакованных квантовых точек PbS представляют существенный интерес для разработки элементов солнечных батарей на основе тонких слоев квантовых точек халькогенидов свинца, поглощающих свет в прозрачной для кремниевых элементов ближней инфракрасной области спектра.

Авторы благодарят Минобрнауки РФ (Проекты 11.519.11.3026 и 14.B25.31.0002) за частичную финансовую поддержку работы.

Литература

1. Nie Z., Petukhova A., Kumacheva E. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles // Nature nanotechnology. – 2009. – V. 5. – № 1. – P. 15–25.

2. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies // Annual Review of Materials Science. – 2000. – V. 30. – № 1. – P. 545–610.
3. Corricelli M. et al. Self-organization of mono-and bi-modal PbS nanocrystal populations in superlattices // CrystEngComm. – 2011. – V. 13. – № 12. – P. 3988–3997.
4. Coe S., Woo W.K., Mungai Bawendi V.B. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices // Nature. – 2002. – V. 420. – № 6917. – P. 800–803.
5. Wang Z. et al. Correlating Superlattice Polymorphs to Internanoparticle Distance, Packing Density, and Surface Lattice in Assemblies of PbS Nanoparticles // Nano letters. – 2013. – V. 13. – № 3. – P. 1303–1311.
6. Litvin A.P. et al. PbS Quantum Dots in a Porous Matrix: Optical Characterization // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – № 23. – P. 12318–12324.
7. Свєргун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986. – 279 с.
8. Ushakova E.V., Artemyev M.V., Muhina M.V., Parfenov P.S., Cherevko S.A., Baranov A.V., Fedorov A.V. Investigation of the size dependent optical properties of PbS quantum dots // Proc. 14th Int. Conf. «Laser Optics 2010», St. Petersburg, Russia, June 28–July 02, 2010. – СПб: РИЦ ГУАП, 2010. – P. ThR6-p11.
9. Baimuratov A.S., Rukhlenko I.D., Turkov V.K., Baranov A.V., Fedorov A.V. Quantum-dot supercrystals for future nanophotonics // Scientific Reports. – 2013. – V. 3. – P. 1727.
10. Baimuratov A.S., Rukhlenko I.D., Fedorov A.V. Engineering band structure in nanoscale quantum-dot supercrystals // Optics Letters – V. 38. – № 13. – P. 2259–2261.
11. Porod G., Glatter O., Kratky O. Small Angle X-ray Scattering. – London: Academic Press, 1982. – 515 p.
12. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. – New-York, London: Jahn Willey-Champan, 1955. – 268 p.

- Ушакова Елена Владимировна** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, мл. научный сотрудник, el.ushakova@gmail.com
- Голубков Валерий Викторович** – Россия, Санкт-Петербург, Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, доктор химических наук, ст. научный сотрудник, зав. лабораторией, golubkov@isc1.nw.ru
- Литвин Александр Петрович** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, инженер, litvin88@gmail.com
- Парфенов Петр Сергеевич** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, доцент, qrspeter@pochta.ru
- Баранов Александр Васильевич** – Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, a_v_baranov@yahoo.com