

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 535.376; 535-15; 628.9.038; 628.9.037

Туровец
Ульяна Егоровна

Коллоидные квантовые точки PbS с ультратонким
электронно-блокирующим слоем

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы»

Научный руководитель

Плиговка Андрей Николаевич,
канд. техн. наук

Минск 2024

ВВЕДЕНИЕ

Физика низкоразмерных структур и связанная с ней электронная техника переживают в настоящее время период стремительного развития. Наноматериалы открывают качественно новые возможности для приложений электроники, оптики, фотоники и биологии. Квантовые точки (КТ) являются одним из исследуемых наноматериалов сегодня. За открытие и исследование квантовых точек в 2023 году была присуждена Нобелевская премия.

КТ – это полупроводниковые наночастицы с размерами от 1 до 10 нм. Их также называют «искусственными атомами» в виду их малого размера, при котором проявляются квантовые эффекты. В основном КТ изготавливаются из соединений, преимущественно IV, A^{II}B^{VI}, A^{III}B^V или A^{II}B^{IV} и даже A^IB^{III}C^{VI} групп.

Значительное количество современных исследований направлено на использование уникальных оптических свойств КТ в таких устройствах, как светодиоды на основе квантовых точек (QLED), солнечных элементах и биологических маркерах. Наиболее интересным свойством КТ с размером частиц меньше 30 нм являются резкие различия в оптическом поглощении, энергиях экситонов и рекомбинации электронно-дырочных пар. Созданные на основе таких наноструктур QLED обладают рядом преимуществ перед обычными органическими светодиодами (OLED). Это связано с уникальными оптическими свойствами квантовых точек: высоким внутренним квантовым выходом люминесценции и возможностью перестройки длины волны излучения в широком спектральном диапазоне. Использование этих свойств требует достаточного контроля при синтезе КТ, поскольку их внутренние свойства определяются различными факторами, такими как размер, форма, дефекты, примеси и т.д.

Отдельную нишу применений занимают QLED, излучающие в инфракрасном диапазоне спектра, в частности в ближнем инфракрасном (*near infrared* – NIR). Об их свойствах и преимуществах и пойдет речь в магистерской диссертации.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации.

Коллоидные квантовые точки отличаются простотой и относительной дешевизной получения, что играет немаловажную роль в производстве устройств современной техники. Коллоидные квантовые точки PbS играют важную роль в производстве приложений биодиагностики, устройств ночного видения, волоконно-оптической связи и лазеров. PbS в качестве активного слоя инфракрасного светодиода является перспективным материалом, так как имеет широкий предел излучения (порядка 1000–1700 нм), а также может иметь широкий диапазон размеров (2,5–7,2 нм), что напрямую влияет на оптические свойства коллоидных квантовых точек PbS. Кроме того, он является нерастворимым и стабильным соединением, и поэтому является одной из наименее токсичных связанных форм свинца.

Цели и задачи исследования. разработать улучшенную конструкцию инфракрасного светодиода на коллоидных квантовых точках PbS с ультратонким электронно-блокирующим слоем, провести обработку и анализ экспериментальных данных процессов формирования функциональных слоев и предложить методы повышения эффективности инфракрасного светодиода на коллоидных квантовых точках PbS.

Для достижения цели, поставленной в данной магистерской диссертации, необходимо решить следующие задачи:

- Провести анализ научно-технической литературы в области конструкции инфракрасного светодиода, в том числе на основе коллоидных квантовых точек PbS, и методов формирования его функциональных слоев;
- Определить статистическое влияние на эффективность каждого вспомогательного слоя ИКС, провести анализ экспериментальных кривых и выполнить сравнительный анализ с различными литературными данными. Проанализировать влияние замены или изменения параметров вспомогательных слоев, в том числе электронно-блокирующего слоя;
- Обосновать выбор электронно-блокирующего слоя инфракрасного светодиода на коллоидных квантовых точках PbS для повышения и улучшения выходных характеристик. Провести обоснование изменения параметров слоя;
- Исследовать закономерности изменения параметров яркости, стабильности и эффективности работы инфракрасного светодиода на коллоидных квантовых точках PbS в зависимости от использования электронно-блокирующего слоя;
- Провести анализ полученных результатов и сделать заключение о влиянии электронно-блокирующего слоя на оптические и электрофизические

характеристики инфракрасного светодиода на коллоидных квантовых точках PbS. Предложить рекомендации по формированию инфракрасного светодиода на коллоидных квантовых точках PbS с улучшенными характеристиками и учетом обоснования выбора вспомогательных слоев, в том числе электронно-блокирующего слоя.

Объект исследования – инфракрасный светодиод на коллоидных квантовых точках PbS с электронно-блокирующим слоем.

Предметом исследования являются оптические и электрофизические характеристики инфракрасного светодиода на коллоидных квантовых точках PbS с электронно-блокирующим слоем.

Область исследования: Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы».

Научная новизна диссертационной работы заключается в улучшении рабочих характеристик инфракрасного светодиода на коллоидных квантовых точках PbS путем оптимизации функциональных слоев благодаря введению специального ультратонкого электронно-блокирующего слоя.

Положение, выносимое на защиту

1. Путем введения в инфракрасный светодиод на основе коллоидных квантовых точек PbS специального ультратонкого электронно-блокирующего слоя оксида алюминия Al_2O_3 толщиной 3 нм, происходит увеличение потенциального барьера для электронов в электронно-транспортном слое оксида цинка ZnO, отсекая избыточные электроны. Таким образом происходит выравнивание концентраций носителей заряда на пути в активную область. Влияние электронно-блокирующего слоя показывает значительное улучшение характеристик устройства. Максимальная яркость структуры была достигнута при использовании электронно-блокирующего слоя толщиной 3 нм и составила 4,5 Вт/см². Устройство оставалось стабильным более 144 часов при отклонении пиковой яркости не более чем на 10%.

Личный вклад магистранта заключается в проведении анализа литературы, синтезе коллоидных квантовых точек PbS, замене лиганд в синтезированных коллоидных квантовых точках PbS, формировании вспомогательных слоев инфракрасного светодиода на основе коллоидных квантовых точек PbS, оценке влияния ультратонкого электронно-блокирующего слоя оксида алюминия Al_2O_3 толщиной 3 нм.

Апробация и внедрение результатов исследования

Результаты исследования были представлены на конференциях: «Углеродные наноструктуры, тонкие пленки и композиты: синтез, физико-

химические свойства и применения» («БелРосНано-2022»), Минск, октябрь 2022 г., БГУ; «Физика конденсированного состояния», Гродно, апрель 2023 г. ГрГУ им. Янки Купалы; «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», Москва, октябрь 2023 г., НИЯУ МИФИ.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения, библиографического списка. Общий объем диссертации – 65 страниц. Работа содержит 4 таблицы, 30 рисунков и два приложения. Библиографический список включает 51 наименование.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дается определение квантовым точкам, их сфере применения и актуальности исследования.

В **общей характеристике работы** сформулированы цели и задачи диссертационной работы, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлено положение, выносимое на защиту, приведены сведения об апробации результатов диссертационной работы.

В **первой** главе рассмотрены общие сведения о КТ, приведены положения современного состояния в области технологий и особенностей изготовления NIR PbS QLED.

Во **второй** главе описываются методики формирования структур NIR PbS QLED.

В **третьей** главе описываются результаты исследований тестовых NIR PbS QLED.

В **четвертой** главе описывается технологический маршрут изготовления светодиода инфракрасного диапазона на основе коллоидных квантовых точек PbS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были даны общие характеристики и свойства ККТ PbS. Подробно разобраны квантово-размерные эффекты и механизм фотолуминесценции ККТ PbS.

В результате анализа научной литературы были представлены конструкционные особенности NIR PbS QLED, по результатам которых разрабатывались тестовые NIR PbS QLED.

В ходе выполнения магистерской диссертации были получены следующие основные результаты:

1. Для получения ККТ PbS использовался метод горячей инъекции. Максимальная температура синтеза составила 250°C.

2. Средний размер полученных ККТ PbS составил 4,8 нм. Дисперсия по размерам не превышала 10%.

3. PLQY ККТ составила 18%.

4. Сформированные ККТ PbS покрывались органическими лигандами олеиновой кислоты, которые препятствуют переносу заряда, что не подходит в данном случае для готового устройства NIR PbS QLED. Был предложен удобный и эффективный способ повышения яркости NIR PbS QLED путем замены лиганд ККТ в растворе. В качестве замены лиганд олеиновой кислоты были предложены галогенидные лиганды. Благодаря этим модификациям NIR PbS QLED достиг максимальной яркости 4,5 Вт/см².

5. Покрытые галогенными лигандами QLED на основе PbS оставались стабильными в течение более чем 144 часов.

6. Пик электролюминесценции находится на длине волны 1300 нм и достигает отметки 7000 отн.ед.

7. На одной подложке из стекла размерами 26×32 мм² поместилось 4 работающих устройства NIR PbS QLED, площадью 4 мм².

8. Конструкция тестового NIR PbS QLED содержит тип (IV) CTL с дополнительным слоем HIL MoO₃, что усиливает производительность устройства, компенсируя количественное превосходство электронов.

9. Толщины полученных слоев составили: анод (Au) 100 нм, HIL MoO₃ 3 нм, HTL CBP 60 нм, ККТ PbS 47,5 нм, ЭБС Al₂O₃ 3 нм, ETL ZnO 25–30 нм.

10. Конструкторско-технологический маршрут изготовления NIR PbS QLED составляет 14 операций. Основные операции: центрифугирование слоев ZnO и PbS, атомно-слоевое осаждение Al₂O₃, напыление слоев CBP/MoO₃/Au и инкапсуляция NIR PbS QLED силикатно-натриевым стеклом.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

[1] Marus, M. Bright infra-red quantum dot light-emitting diodes through efficient suppressing of electrons / M. Marus, Y. Xia, H. Zhong, D. Li, S. Ding, U. Turavets, B. Xu, K. Wang, J. Zhang, X. W. Sun // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol.116. – Iss.19. DOI: 10.1063/5.0005843.

[2] Туровец, У. Е. Ультратонкий электронно-блокирующий оксид алюминия для ИК светодиода на коллоидных квантовых точках PbS / У.Е. Туровец [и др.] // *Материалы конференции VI Белорусско-Российский семинар-конференция «Углеродные наноструктуры, тонкие пленки и композиты: синтез, физико-химические свойства и применения»*, Минск, 2-5 ноября 2022 г. / *Институт ядерных проблем БГУ ; редкол.: С. А. Максименко (гл.ред.) [и др.]*. – Минск : БГУ, 2022. – С. 72.

[3] Туровец, У.Е. Влияние электронно-блокирующего слоя на транспорт зарядов в активную область ИК-светодиода на коллоидных квантовых точках PbS / У.Е. Туровец [и др.] // *Физика конденсированного состояния [Электронный ресурс] : материалы XXXI междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов*, Гродно, 13–14 апр. 2023 г./ *ГрГУ им. Янки Купалы ; редкол.: Г. А. Гачко (гл. ред.), Н. Г. Валько (зам. гл. ред.) [и др.]*. – Гродно, 2023. – С. 123-125.

[4] Туровец, У.Е. Влияние методов синтеза наночастиц CsPbBr_{3-x}I_x на люминесцентные свойства для тонкопленочных светоизлучающих электрохимических ячеек / У.Е. Туровец [и др.] // *Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования [Электронный ресурс] : 21-я междунар. школа-конф. им. Б.А. Калина*, Москва, 17–19 октября 2023 г./ *НИЯУ МИФИ, 2023 . – С.185-186.*

[5] Pligovka, A. Formation features, morphology and optical properties of nanostructures via anodizing Al/Nb on Si and glass / A. Pligovka, A. Hoha, U. Turavets, A. Poznyak, Y. Zakharau // *Materials Today: Proceedings.* – 2021. – Vol. 37, part. 4. – P. A8 – A15.

[6] Pligovka, A. Two-Level 3D Column-like Nanofilms with Hexagonally-Packed Tantalum Fabricated via Anodizing of Al/Nb and Al/Ta Layers – A Potential Nano-Optical Biosensor / A. Pligovka, A. Lazavenka, U. Turavets, A. Hoha, M. Salerno // *MDPI: Materials*, 2023. – Vol.16, Iss.3. – P.993.

[7] Poznyak, A. On-Aluminum and Barrier Anodic Oxide: Meeting the Challenges of Chemical Dissolution Rate in Various Acids and Solutions / A. Poznyak, A. Pligovka, U. Turavets, M. Norek // *MDPI: Coatings.* – 2020. – Vol. 10(9), 875. DOI: 10.3390/coatings10090875.

[8] Pligovka, A. Nanocolumn-like 3D photonic crystals of anodic valve metal oxide [electronic resource] / A. Pligovka, U. Turavets, A. Hoha, S. Zavadski // *19th International Conference Laser Optics (ICLO 2020)*, St.

Petersburg, 8-12 June, 2020. – Mode of access :
<https://www.laseroptics.ru/topics.html>. – Date of access : 19.04.2020.

[9] Pligovka, A. Reflective optical characteristics of planar film with the nanoscale inner structure formed via anodizing Al/Nb layers on glass / A. Pligovka, A. Poznyak, S. Zavadski, U. Turavets // 25th Congress of the International Commission for Optics (ICO) and the Conference of International Society on Optics Within Life Sciences (OWLS), Dresden, Germany, 2022: TS 1-4, Photonic Crystals, Nano Structures and Functions.

[10] Плиговка, А. Н. Фотонные кристаллы на основе наностолбиков анодного оксида тантала / А. Н. Плиговка, А. А. Позняк, У.Е. Туровец, В.Ю. Карженевская, И.Д. Озимко, Т.Д. Ларин// Информационные технологии и управление: 56-я науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Минск, 18-20 мая 2020 г. / Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники ; редкол.: Л. Ю. Шилин (гл.ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – С. 402.

[11] Гога, А.В. Анодное формирование ниобиевых наносеток с полупроводниковыми островками / А. В Гога, У. Е. Туровец // Информационные технологии и управление: 55-я Юбилейная Научная Конференция Аспирантов, Магистрантов и Студентов БГУИР / Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники ; редкол.: Л. Ю. Шилин (гл.ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – С. 381-382.