

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи



Саиджонов Бедил Мукимжонович

**Направленный синтез и оптические свойства коллоидных
двумерных наноструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}(\text{ZnS})$ –
перспективных люминофоров белого света**

02.00.21 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
к. х. н., доц. Васильев Р.Б.

Москва – 2021

Оглавление

Введение.....	4
1. Обзор литературы.....	10
1.1. Квантовый размерный эффект.....	10
1.2. Размерность и эффекты размерности.....	15
1.3. Коллоидные полупроводниковые наночастицы.....	18
1.4. Оптические свойства коллоидных полупроводниковых наночастиц.....	20
1.5. Основные параметры объемных CdSe и CdS.....	27
1.5.1. Кристаллическая структура CdSe и CdS.....	27
1.5.2. Зонная структура CdSe и CdS.....	29
1.6. Коллоидный синтез полупроводниковых наночастиц.....	32
1.6.1. Рост однородных сферических наночастиц.....	32
1.6.2. Рост двумерных наночастиц халькогенидов кадмия.....	40
1.7. Оптические свойства двумерных наночастиц CdSe, CdS и CdTe.....	48
1.8. Коллоидные двумерные твердые растворы халькогенидов кадмия.....	51
1.9. Гетероструктуры на основе двумерных наночастиц халькогенидов кадмия.....	53
1.10. Светоизлучающие устройства на основе коллоидных полупроводниковых наночастиц.....	58
1.11. Выводы и постановка задачи исследования.....	70
2. Экспериментальная часть.....	72
2.1. Материалы и реагенты.....	72
2.2. Синтез образцов.....	72
2.3. Методы исследования.....	77
3. Результаты и их обсуждение.....	81
3.1. Генерация белого света с использованием двумерных наночастиц CdSe.....	81

3.2. Генерация белого света с использованием двумерных градиентных твердых растворов $CdSe_{1-x}S_x$	92
3.3. Оптические свойства гетероструктур $CdSe/CdS$ и $CdSe/ZnS$	103
3.4. Оптические свойства градиентных гетероструктур $CdSe_{1-x}S_x/CdS$	119
3.5. Влияние полимерной матрицы ПММА на оптические свойства двумерных наночастиц $CdSe$	126
4. Выводы	133
5. Список литературы	135

Введение

Актуальность темы работы. Одним из основных путей предотвращения и ограничения необратимого изменения климата является сокращение загрязнения атмосферы, вызванного использованием традиционных источников энергии. Это может быть достигнуто посредством увеличения доли альтернативных источников энергии и оптимизацией энергопотребления. В настоящее время комфортное освещение принято относить к стандартным условиям жизни в развитых и развивающихся странах. В среднем на освещение расходуется около 20% от ежегодно вырабатываемой электроэнергии [1,2]. Эти большие затраты на освещение связаны с низкой эффективностью традиционных источников света. Для снижения энергопотребления, связанного с освещением, необходимо разработать новые светоизлучающие устройства, характеризующиеся высокой эффективностью. Разработка технологии светодиодов позволила достичь больших значений световой отдачи (до 120-200 лм/Вт) по сравнению с традиционными источниками (<100 лм/Вт) и, следовательно, существенно снизить энергопотребление, связанное с освещением [3,4].

Современные светодиоды белого света в основном состоят из источника синего излучения (InGaN), который покрыт слоем люминофора на основе редкоземельных элементов [3]. В этих устройствах белый свет генерируется посредством конвертирования некоторой части коротковолнового (синего) излучения в длинноволновое излучение слоем люминофора. Основными недостатками современных светодиодов являются высокая стоимость используемых люминофоров на основе редкоземельных элементов и сложность контроля оптических характеристик светодиодов из-за широких полос излучения люминофоров. Современные светодиоды характеризуются относительно плохой цветопередачей и, как правило, излучают холодный белый свет. Следовательно, разработка дешевых светоизлучающих материалов с улучшенными оптическими свойствами является одной из актуальных задач материаловедения [4].

Коллоидные полупроводниковые наночастицы являются перспективными кандидатами для замены люминофоров на основе редкоземельных элементов в светодиодах [1,4,5]. Благодаря размерно-зависимым электронным и оптическим

свойствам полупроводниковые наночастицы позволяют получать светоизлучающие материалы с заданными оптическими свойствами [6]. За прошедшее десятилетие коллоидные двумерные наночастицы халькогенидов кадмия привлекли большой интерес благодаря высоким квантовым выходам излучения и отсутствию неоднородного спектрального уширения [7]. Вследствие квантования носителей заряда строго в одном измерении и атомарно-точным толщинам эти наночастицы характеризуются чрезвычайно узкими полосами излучения (10-20 нм), большими сечениями поглощения и малыми временами жизни носителей заряда, что делает их идеальными кандидатами для дизайна светоизлучающих материалов [8]. Однако, в отличие от сферических нульмерных и одномерных коллоидных полупроводниковых структур, двумерные наночастицы халькогенидов кадмия не проявляют непрерывно перестраиваемых полос поглощения и излучения, что сужает области их применения. Кроме того, коллоидные полупроводниковые наночастицы подвержены эффекту реабсорбции излучения, что ограничивает внешнюю квантовую эффективность устройств на их основе. В многофазных системах потери энергии, вызванные межфазной реабсорбцией излучения, могут быть устранены путем пространственного разделения люминофоров, излучающих в разных спектральных диапазонах. Однако эти подходы не позволяют полностью подавлять реабсорбционные потери, так как в этих системах присутствует реабсорбция излучения между однотипными люминофорами из-за близких значений энергий поглощения и излучения наночастиц. Поэтому необходимым условием создания светоизлучающих устройств с повышенной эффективностью является разработка полупроводниковых люминофоров, излучающих белый свет и обладающих подавленной реабсорбцией излучения.

Эффекты реабсорбции излучения особенно сильно выражены в случае коллоидных двумерных наночастиц халькогенидов кадмия из-за практически полного отсутствия стоксового сдвига между полосами поглощения и излучения [9,10]. Это приводит не только к эффективной реабсорбции излученных фотонов самими излучателями, но и к повышенной безызлучательной передаче энергии между наночастицами. Эти эффекты наиболее выражены при высоких концентрациях наночастиц, которые требуются для создания различных устройств. Следовательно, разработка двумерных наночастиц халькогенидов кадмия с перестраиваемой полосой излучения и пониженными

реабсорбционными потерями имеет практическое значение для создания высокоэффективных светоизлучающих устройств.

Таким образом, **целью данной работы** является создание коллоидных двумерных наноструктур в системе CdSe – Cd(Zn)S с пониженной реабсорбцией излучения и варьируемой полосой фотолюминесценции, а также установление взаимосвязи оптических свойств наноструктур с параметрами их синтеза и особенностями структуры.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение возможности генерации белого света с использованием двумерных наночастиц на основе системы CdSe – CdS;
2. Разработка методик получения двумерных наночастиц на основе системы CdSe – CdS, в том числе легированных медью наночастиц CdSe<Cu> и наночастиц твердых растворов CdSe_{1-x}S_x с пониженной реабсорбцией излучения для генерации белого света;
3. Разработка методик варьирования оптических свойств двумерных наночастиц на основе системы CdSe – CdS;
4. Разработка методик получения двумерных гетероструктур CdSe/Cd(Zn)S, обладающих варьируемыми полосами фотолюминесценции и подавленной реабсорбцией излучения;
5. Исследование влияния состава, размера и структуры на оптические и электронные свойства полученных наноструктур;
6. Разработка прототипов светодиодов с применением полученных наночастиц в качестве люминофора.

Объектами исследования являются двумерные наночастицы CdSe, легированные медью наночастицы CdSe<Cu>, наночастицы на основе твердых растворов CdSe_{1-x}S_x и гетероструктуры CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe_{1-x}S_x/CdS, полученные методом коллоидного синтеза.

Научная новизна работы

Впервые разработан подход к получению наночастиц с высокой эффективностью излучения белого света и подавленной реабсорбцией излучения, путем легирования

двумерных наночастиц CdSe<Cu> и создания двумерных наночастиц твердых растворов CdSe_{1-x}S_x с градиентной структурой. Предложен метод варьирования оптических свойств двумерных наночастиц CdSe путем создания композитных материалов на основе полиметилметакрилата. Определены условия синтеза двумерных гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS с фотолюминесценцией, охватывающей диапазон длин волн 530 – 635 нм. Разработаны градиентные гетероструктуры CdSe_{1-x}S_x/CdS, характеризующиеся перестраиваемой фотолюминесценцией и пониженной реабсорбцией излучения. На основе градиентных наночастиц твердых растворов CdSe_{1-x}S_x созданы прототипы светодиодов белого света, характеризующиеся рекордно высокими значениями световой отдачи, достигающими 253 лм/Вт.

Практическая значимость работы

Определены составы двумерных наночастиц CdSe<Cu> и CdSe_{1-x}S_x для генерации белого света и достижения пониженной реабсорбции излучения. Разработаны методики синтеза гетероструктур в системе CdSe – Cd(Zn)S, характеризующихся перестраиваемой полосой фотолюминесценции и пониженной реабсорбцией излучения. Полученные в рамках данной работы двумерные наночастицы CdSe<Cu> и CdSe_{1-x}S_x, характеризующиеся высокими квантовыми выходами фотолюминесценции и подавленной реабсорбцией излучения, могут быть интересны в качестве люминофоров для светодиодов белого света, а также являются идеальными кандидатами для создания высокоэффективных люминесцентных концентраторов.

Достоверность результатов

При определении состава, структуры и оптических свойств полученных материалов использован комплекс взаимодополняющих физико-химических методов исследования, включающих просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), электронную и рентгеновскую дифракцию, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), энергодисперсионную-рентгеновскую спектроскопию (ЭДС), ИК спектроскопию и Рамановскую спектроскопию. Для определения оптических характеристик использован комплекс спектроскопических методов: спектроскопия поглощения и фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции. Достоверность данных о квантовом выходе фотолюминесценции образцов и световой отдачи

созданных прототипов светодиодов подтверждены многократными измерениями, проведенными с использованием современной измерительной аппаратуры.

Основные положения, выносимые на защиту

- Установленные корреляции между размером, составом, структурой и оптическими свойствами полученных двумерных наноструктур на основе системы CdSe – CdS.
- Методики воспроизводимого синтеза двумерных легированных наночастиц CdSe<Cu> и градиентных наночастиц CdSe_{1-x}S_x, характеризующихся пониженной реабсорбцией излучения и высокими квантовыми выходами фотолюминесценции;
- Методика роста двумерных гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS с фотолюминесценцией, охватывающей диапазон длин волн 530 – 635 нм;
- Методика воспроизводимого синтеза градиентных двумерных гетероструктур CdSe_{1-x}S_x/CdS, характеризующихся пониженной реабсорбцией излучения и контролируемой полосой фотолюминесценции;
- Новый подход, позволяющий варьировать положение полос поглощения и излучения двумерных наночастиц CdSe, основанный на создании композитных материалов на основе полиметилметакрилата.

Личный вклад автора

В основу работы положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период с 2017 по 2021 гг. в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Вклад автора в работу заключается в критическом анализе литературных данных, выборе условий экспериментов, синтезе всех рассматриваемых в работе образцов, анализе свойств, а также в обработке и обобщении экспериментальных данных. Все экспериментальные результаты, представленные в данной работе, получены лично автором либо при его непосредственном участии. Часть инструментальных исследований выполнена при участии к. ф-м. н. Зайцева В.Б. (спектры возбуждения фотолюминесценции), к. х. н. Козловского В.Ф. (рентгеновская дифракция), к. ф-м. н. Дроздова К.А. (ИК спектры (дальний диапазон)), к. х. н.

Берекчияна М.В. (определение состава наночастиц методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой), к. х. н. Елисеева А.А. (определение световой эффективности излучения созданных светодиодов), к. т. н. Абрамчука С.В. (просвечивающая электронная микроскопия).

Апробация работы

Результаты работы были представлены на 8 международных и всероссийских конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «*Ломоносов-2021, -2020, -2019, -2018*», 2021, 2020, 2019, 2018, г. Москва, Россия; VII Всероссийская конференция по наноматериалам «*НАНО 2020*», 18 мая 2020, г. Москва, Россия; Photonic Colloidal Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications «*PCNSPA 2018*», 4-8 June 2018, Saint-Petersburg, Russia.

Публикации

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, а также в тезисах 6 докладов на конференциях.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 63 рисунка, 8 таблиц и 219 ссылок на литературные источники. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы.

1. Обзор литературы

1.1. Квантовый размерный эффект

Оптические и электронные свойства объемных полупроводников определяются их химическим составом и кристаллической структурой. Однако когда размеры полупроводника уменьшаются хотя бы в одном измерении до наноразмерного диапазона, движение носителей заряда ограничивается физическим объемом кристалла, в котором они могут находиться. Пространственное ограничение носителей заряда в полупроводниках приводит к квантованию энергетических уровней и изменению плотности энергетических состояний.

Квантовый размерный эффект в системе наночастиц был впервые продемонстрирован советскими учеными А. И. Екимовым и А. А. Онущенко [11]. При исследовании стекол, содержащих наночастицы CuCl , ими был обнаружен коротковолновый сдвиг полос экситонного поглощения с уменьшением радиуса наночастиц (рис. 1.).

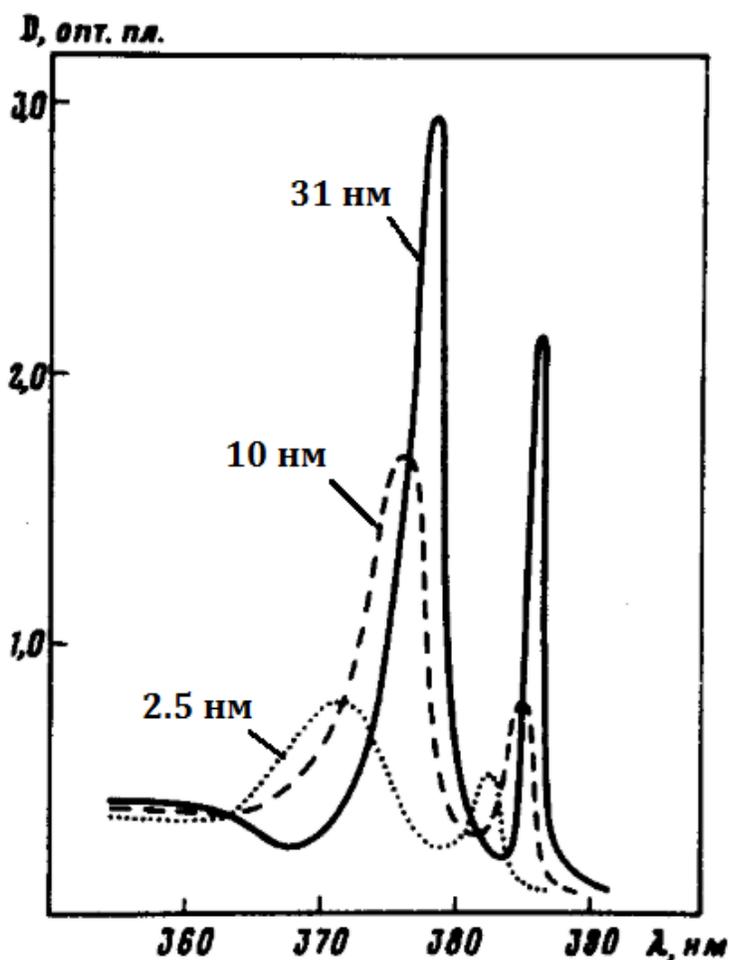


Рисунок 1. Спектры поглощения наночастиц CuCl с различным значением среднего радиуса.

Квантовый размерный эффект в коллоидных растворах был обнаружен Л. Брюсом и А. Хенглейном при изучении дисперсий наночастиц CdS [12,13].

Квантово–механическое рассмотрение частицы, находящейся в одномерной потенциальной яме, дает следующее выражение для собственных энергетических уровней [14]:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}, \quad (1)$$

где E_n – энергия n – го уровня, \hbar – постоянная Планка, m – масса частицы и L – ширина потенциального барьера.

Из выражения (1) вытекают два важных следствия квантово-размерного эффекта:

1. в потенциальной яме энергия частицы квантуется;
2. по мере уменьшения ширины потенциальной ямы энергия частицы возрастает.

Однако уравнение (1) описывает энергетические состояния рассматриваемых частиц в потенциальной яме с бесконечно высокой стенкой. Для описания носителей заряда в полупроводниковых наночастицах необходимо учитывать законы их дисперсии. Энергия квантования электронов и дырок, находящихся в сфере радиуса r , в рамках приближения эффективной массы может быть описана выражением:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m^* r^2}, \quad (2)$$

где m^* – эффективная масса электрона (дырки), $\chi_{n,l}$ – корень функции Бесселя, n – главное квантовое число и l – орбитальное квантовое число.

Используя выражение (2), энергия экситонного поглощения полупроводников с учетом квантово-размерного эффекта может быть представлена в следующем виде:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_e^* r^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_h^* r^2}, \quad (3)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны объемного материала, m_e и m_h – эффективные массы электрона и дырки.

Важным параметром полупроводника является Боровский радиус экситона, который позволяет предсказать приблизительные размеры частиц, при которых возникают квантово-размерные эффекты. Боровский радиус экситона полупроводников определяется формулой: $a = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2}$ где ϵ – диэлектрическая константа полупроводника, \hbar – приведенная постоянная Планка, e – заряд электрона и

μ – приведенная масса экситона. Боровский радиус экситона описывает пространственное протяжение электронно-дырочных пар в полупроводниках и варьируется в диапазоне от 2 до 50 нм в зависимости от материала [15]. Следовательно, квантово-размерные эффекты проявляются при различных размерах частиц для полупроводников разного состава.

Необходимо отметить, что в выражении (3) электронные и дырочные энергетические уровни представлены независимо друг от друга, а также не учтена энергия кулоновского взаимодействия между ними. Выражение (3) хорошо описывает экситонные переходы достаточно малых частиц (режим сильного ограничения), для которых вклад от кулоновского взаимодействия между зарядами становится малым для формирования связанных электронно-дырочных пар. Следует отметить, что кулоновское взаимодействие более сильно выражено в наночастицах из-за малых размеров. Однако, для частиц с радиусом r менее чем радиус экситона Бора ($r \ll a$) кинетическая энергия зарядов становится намного больше по сравнению с энергией кулоновского притяжения. Следовательно, в данном режиме электроны и дырки не коррелированы и могут рассматриваться независимо. С учетом кулоновского взаимодействия энергия экситонного поглощения полупроводниковых наночастиц радиуса r определяется следующей формулой [13,16]:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2r^2} \left\{ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right\} - 1.79 \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (4)$$

Если радиус частицы больше, чем радиус экситона Бора, полупроводника (режим слабого ограничения), то увеличение энергии экситона связано с квантованием центра масс экситона. В режиме слабого ограничения сдвиги в полосах экситонного поглощения значительно слабее по сравнению с наблюдаемыми сдвигами в режиме сильного ограничения. Энергия экситонного поглощения в режиме слабого ограничения определяется выражением (5) [14].

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2Mr^2} - 1.79 \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (5)$$

где M – масса экситона, которая равна сумме эффективных масс электрона и дырки.

Выражения (3-5) показывают два важных следствия эффекта размерного квантования носителей заряда в полупроводниковых наночастицах. Первое следствие состоит в том, что ширина запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц

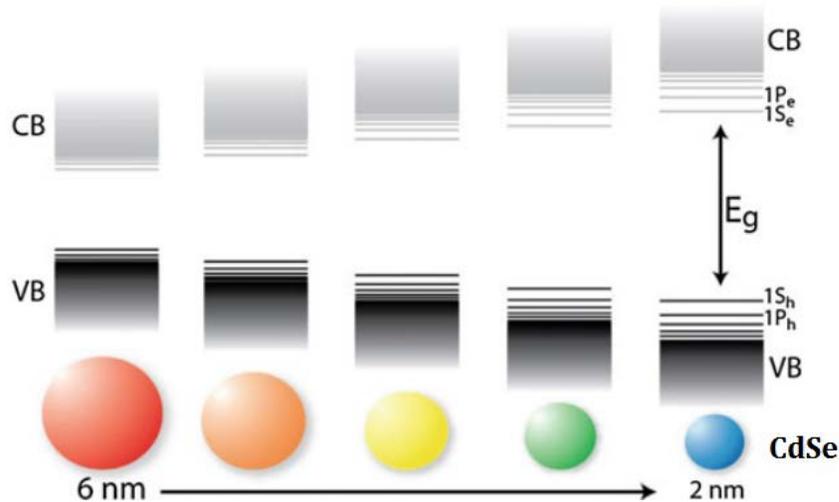


Рисунок 2. Изменение валентной зоны и зоны проводимости наночастиц CdSe при уменьшении их радиуса.

увеличивается при уменьшении радиуса частиц обратно пропорционально квадрату радиуса. Второе следствие заключается в появлении дискретных энергетических уровней в валентной зоне и зоне проводимости наночастиц. Проявление этих квантово – размерных эффектов в наночастицах CdSe схематически представлено на рисунке 2.

В двумерных наноструктурах носители заряда ограничены только в одном измерении – по толщине наночастиц, а вдоль плоскости наночастиц могут двигаться свободно, что приводит к непрерывно-дискретным энергетическим спектрам. Непрерывно-дискретный энергетический спектр двумерных наночастиц является результатом комбинации дискретных уровней, вызванных квантованием носителей заряда по толщине и непрерывной составляющей, связанной со свободным движением носителей заряда в плоскости наночастиц. Эффективная ширина запрещенной зоны двумерных полупроводниковых наночастиц с учетом квантования носителей заряда и кулоновского взаимодействия определяется формулой:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 n^2}{8d^2} \left\{ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right\} - 1.79 \frac{e^2}{\epsilon d}, \quad (6)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны объемного материала, d – толщина наночастиц, n – главное квантовое число (номер уровня размерного квантования).

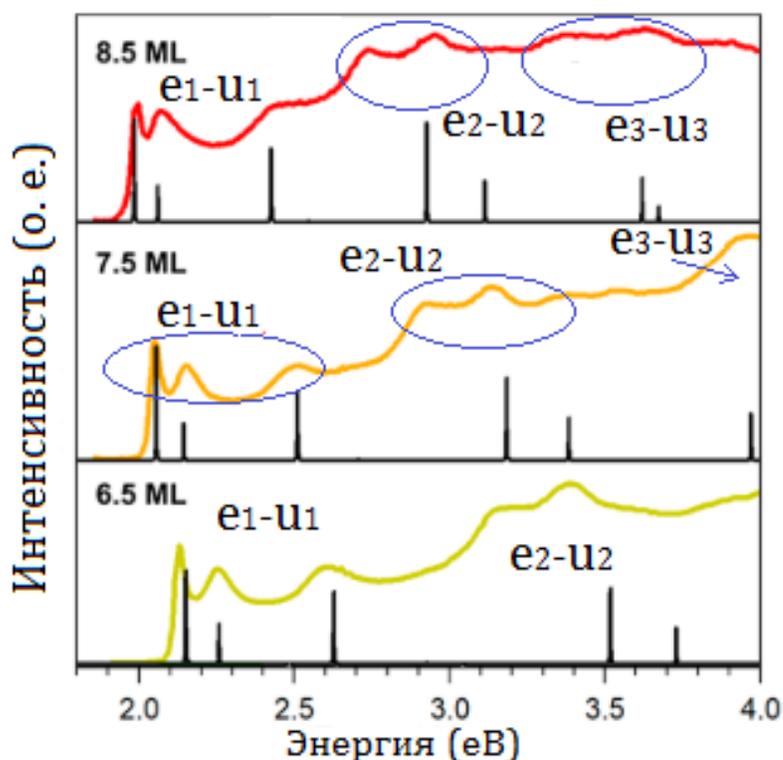


Рисунок 3 Спектры возбуждения фотолюминесценции двумерных наночастиц CdSe различной толщины[6].

Для двумерных наночастиц разрешены переходы между состояниями валентной зоны и зоны проводимости, которые удовлетворяют условию $\Delta n = 0$, где n – главное квантовое число. Для двумерных систем плотность энергетических состояний в пределах каждой подзоны постоянна. Следовательно, спектр поглощения двумерных наноструктур представляет собой серию «ступенек», каждая из которых соответствует определенному значению n . Ступенчатые спектры поглощения и возбуждения фотолюминесценции коллоидных двумерных наночастиц CdSe были изучены авторами работ [17,18] (рис.3). Ими было показано, что обнаруженные высокоэнергетические переходы связаны с экситонными переходами, включающими состояния из второй и третьей подзон квантовой ямы. Экситонные переходы на рисунке 1 обозначены как e_n-u_n , где e_n – состояние зоны проводимости, u_n – состояние валентной зоны и n – главное квантовое число.

1.2. Размерность и эффекты размерности

Выше были рассмотрены особенности электронных свойств сферических и двумерных полупроводниковых наноструктур. Однако наночастицы могут быть получены с различной морфологией и размерами, что определяет разнообразие их оптоэлектронных свойств. Современный метод коллоидного синтеза позволяет гибко контролировать размеры и форму наночастиц, что позволяет создавать материалы с заданными свойствами. Степень квантового ограничения носителей заряда может варьироваться вдоль различных направлений в зависимости от формы наноструктуры. Вторым важным проявлением квантово-размерного эффекта в полупроводниковых структурах является влияние размерности или формы наночастиц на плотность энергетических состояний. Для полупроводниковых наноструктур плотность энергетических состояний является функцией размерности [14]. По принципу ограничения носителей заряда, наноструктуры могут быть классифицированы на следующие основные типы:

- нульмерные (сферические наночастицы);
- одномерные (нанонити; нанопроволоки);
- двумерные (нанопластины, наноленты);
- наноструктуры с комбинированной размерностью (тетраподы, мультиподы).

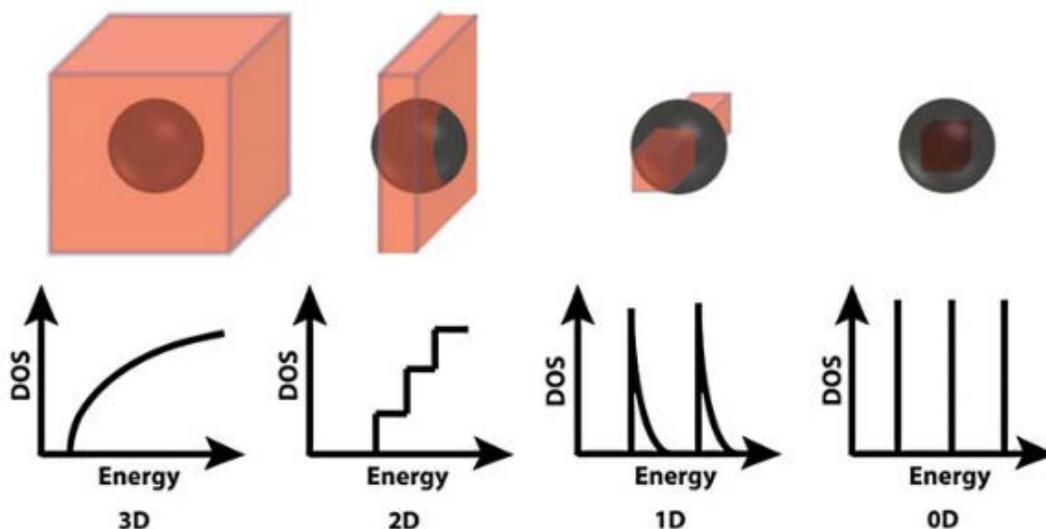


Рисунок 4. Влияние формы наночастиц на плотность энергетических состояний.

В сферических наночастицах, которые также известны как «квантовые точки», носители заряда ограничены в трех измерениях и энергетические зоны преобразуются из непрерывных зон в дискретные уровни (рис.3). Плотность энергетических состояний в данном случае может быть описана с помощью дельта-функций Дирака.

В случае одномерных наночастиц, носители заряда ограничены в двух измерениях и в одном измерении могут двигаться беспрепятственно. Плотность энергетических состояний одномерных наночастиц обратно пропорционально \sqrt{E} .

В двумерных наночастицах носители заряда ограничены только в одном измерении (по толщине). Плотность энергетических состояний является постоянной величиной в пределах одной подзоны.

В объемных материалах носителей заряда не ограничены ни в одном измерении, и, соответственно, плотность энергетических состояний возрастает непрерывно с ростом энергии пропорционально \sqrt{E} .

Зависимость плотности энергетических состояний от морфологии наночастиц показана на рисунке 4.

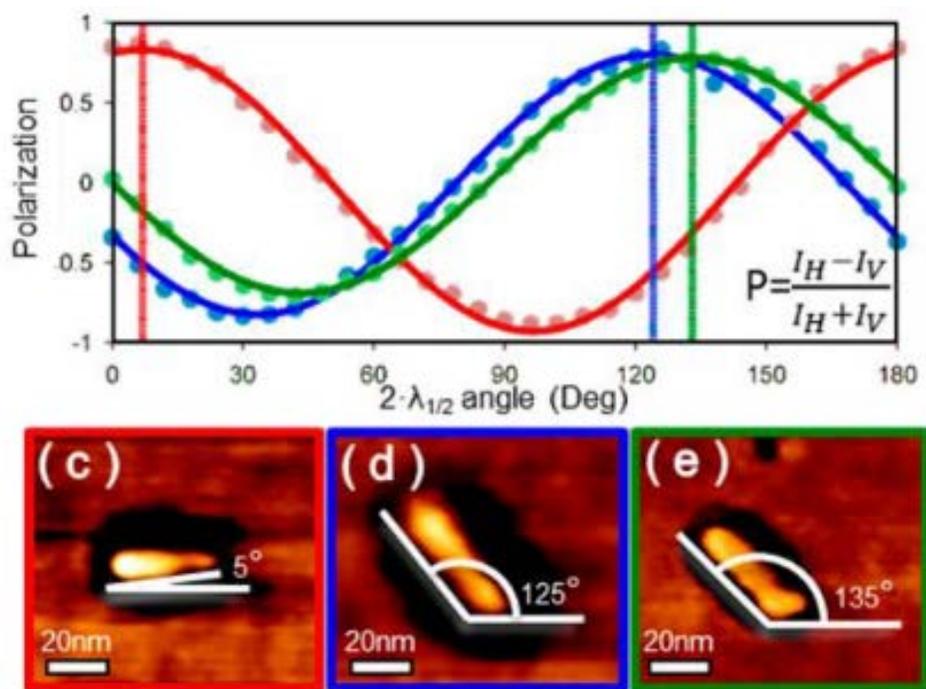


Рисунок 5. Поляризация излучения одиночных нанопроволок CdSe/CdS и их микрофотографии АСМ. Направление поляризации хорошо коррелирует с пространственной ориентацией нанопроволок.

Кроме вклада в плотность энергетических состояний, морфология также оказывает существенное влияние на поляризационные свойства излучения полупроводниковых наночастиц. Так, начиная с ранних исследований нанопроволок CdSe [19] и InP [20], было известно, что анизотропные вытянутые полупроводниковые структуры излучают линейно поляризованный свет вдоль вытянутой оси. Это было подтверждено поляризационными экспериментами на одиночных нанопроволоках CdSe [19]. Излучение нанопроволок может быть описано как исходящее из линейно излучающего диполя [21].

Одномерные гетероструктуры CdSe/CdS также характеризуются способностью генерировать поляризованное излучение. Эти частицы также показывают линейно поляризованное излучение вдоль главной оси, что было непосредственно подтверждено с помощью комбинированной оптической и атомно-силовой микроскопии. Результаты показывают хорошую корреляцию между поляризацией излучения и пространственной ориентацией исследованных нанопроволок (рис.5) [22].

Двумерные наночастицы халькогенидов кадмия и их гетероструктуры представляют собой группу перспективных материалов с анизотропными оптическими свойствами. Эти наночастицы показывают чрезвычайно узкие полосы излучения, а также характеризуются поляризованным излучением благодаря анизотропной морфологии, что делает их интересными для оптоэлектроники [23].

Анизотропные структуры, излучающие поляризованный свет, представляют интерес в качестве люминофора для применения в жидкокристаллических дисплеях. Неполяризованное излучение сферических наночастиц и стандартных люминофоров приводит к значительному (около 50%) ослаблению интенсивности излучения при прохождении через поляризатор. Соответственно, использование наночастиц с поляризованным излучением в этих устройствах позволяет эффективно пропускать свет через поляризатор, и, следовательно, повышать яркость и эффективность этих устройств [23,24].

1.3. Коллоидные полупроводниковые наночастицы

За последние несколько десятилетий коллоидные полупроводниковые наночастицы привлекли большое внимание как новый класс материалов для дизайна светоизлучающих материалов [25]. Коллоидные полупроводниковые наночастицы – это ультрадисперсные кристаллические структуры, полученные и растворенные в жидкой дисперсной фазе. С типичными размерами в диапазоне 1 – 100 нм эти наночастицы представляют собой промежуточную форму материи между молекулами и объемными макроскопическими кристаллами. Характерной особенностью полупроводниковых наночастиц являются дискретные электронные переходы, напоминающие изолированные атомы и молекулы.

Одними из основных привлекательных характеристик коллоидных полупроводниковых наночастиц являются гибко контролируемые электронные и оптические свойства [25,26], что является следствием проявления квантово-размерных эффектов. По сравнению с органическими материалами,

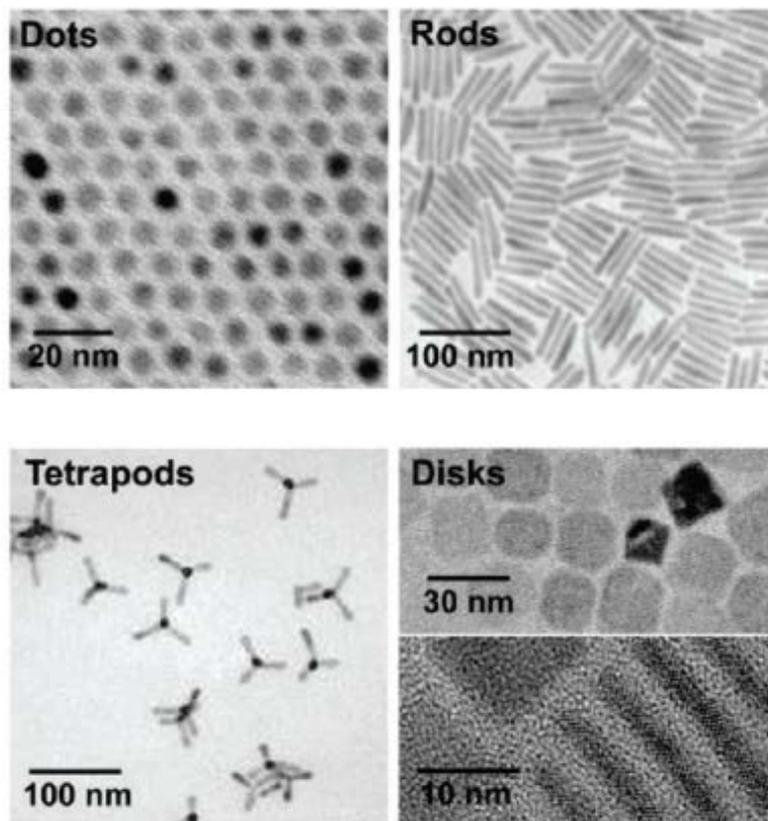


Рисунок 6. Микрофотографии ПЭМ коллоидных полупроводниковых наночастиц CdSe разной морфологии.

неорганическими люминофорами и объемными полупроводниками коллоидные полупроводниковые наночастицы обладают рядом полезных люминесцентных свойств, включая узкие и контролируемые полосы излучения, высокие значения квантового выхода излучения и широкие полосы возбуждения [6]. Положения полос поглощения и излучения полупроводниковых наночастиц можно контролировать варьированием их размеров, морфологии и состава, что делает их интересными для разработки функциональных материалов с заданными оптическими и электронными характеристиками. Еще одним преимуществом коллоидных полупроводников для различных приложений является дешевизна растворных методов их получения и обработки, что является важным фактором для широкомасштабного производства функциональных материалов на их основе.

Современный коллоидный синтез позволяет получать высококачественные полупроводниковые частицы, характеризующиеся варьируемой полосой излучения, охватывающей ультрафиолетовый, видимый и ближний ИК диапазоны длин волн [27–29]. Наряду с контролем размеров наночастиц, коллоидный метод синтеза также позволяет контролировать состав и морфологию выращиваемых наночастиц. Так, были успешно получены монодисперсные сферические наночастицы [27], одномерные наноструктуры [30,31], наночастицы со сложной морфологией–тетраподы [32] и двумерные наноструктуры [33,34]. Прецизионный контроль размеров и пространственного химического состава наноструктур позволяет манипулировать их электронными состояниями [22,35,36], динамикой релаксации экситонов [37,38] и процессами переноса [39,40], определяющими фотофизические свойства нанокристаллов и их ансамблей.

В отличие от светоизлучающих органических материалов, полупроводниковые наночастицы характеризуются высокой устойчивостью и широкими полосами возбуждения, что делает их перспективными материалами для создания светоизлучающих материалов и биомаркеров [41]. В настоящее время коллоидные полупроводниковые наночастицы уже нашли применение в современных светоизлучающих устройствах, в том числе в светодиодах белого света [42] и в дисплеях высокого разрешения [43,44]. Микрофотографии основных типов коллоидных полупроводниковых наноструктур, включая квантовые точки, нанопроволоки, тетраподы и нанопластины CdSe, представлены на рисунке 6 [45].

1.4. Оптические свойства коллоидных полупроводниковых наночастиц

Объемные полупроводники характеризуются энергией запрещенной зоны (E_g), которая зависит от их состава и кристаллической структуры. E_g – это минимальная энергия, необходимая для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости. При поглощении фотона с энергией, большей или равной E_g , возбуждение электрона приводит к формированию дырки в валентной зоне (рис.7). Фотовозбужденные носители заряда могут быть извлечены из полупроводника с помощью контактов. Однако в основном состоянии, благодаря Кулоновскому взаимодействию, фотовозбужденные электроны и дырки находятся в связанном виде, образуя так называемые экситоны. Релаксация возбужденного электрона обратно в валентную зону приводит к аннигиляции экситона и может сопровождаться испусканием фотона. Этот процесс называется излучательной рекомбинацией.

Когда размер полупроводниковой частицы близок к Боровскому радиусу экситона, энергетические уровни квантуются из-за пространственного ограничения носителей заряда [45]. Коллоидные наночастицы с размерами меньше чем Боровский радиус экситона показывают размерно-зависимые полосы поглощения и излучения.

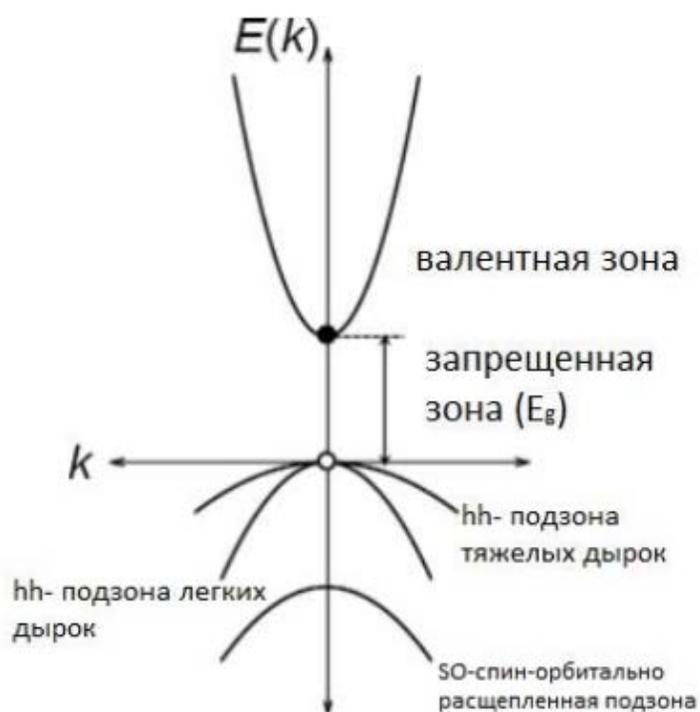


Рисунок 7. Законы дисперсии электрона и дырок (тяжелой и легкой) с учетом спин-орбитального расщепления валентной зоны сфалеритной модификации CdSe вблизи точки Γ зоны Бриллюэна.

На рисунке 8 показаны спектры поглощения и излучения коллоидных сферических наночастиц CdSe, которые охватывают весь видимый спектральный диапазон. Из

рисунка 8 следует, что положения полос поглощения и излучения коллоидных наночастиц можно гибко регулировать в широком диапазоне путем варьирования их размеров. Кроме того, кристаллическая природа полупроводниковых наночастиц обуславливает высокую плотность электронных состояний, что приводит к гигантским коэффициентам экстинкции и широким спектрам поглощения, которые недоступны для органических люминофоров (рис.8) [41].

В настоящее время разработаны методики получения коллоидных полупроводниковых наночастиц с квантовым выходом излучения, достигающим 99 % при комнатной температуре, что намного превышает величину квантового выхода в объемных полупроводниках [6,35,45]. Высокая эффективность излучения полупроводниковых наночастиц в значительной степени обусловлена высокой вероятностью излучательной рекомбинации экситонов благодаря повышенному перекрытию волновых функций электронов и дырок в низкоразмерных структурах [45]. В объемных полупроводниках экситоны не ограничены в пространстве и могут быстро диссоциировать, что увеличивает вероятность безызлучательной рекомбинации посредством состояний, связанных с дефектами.

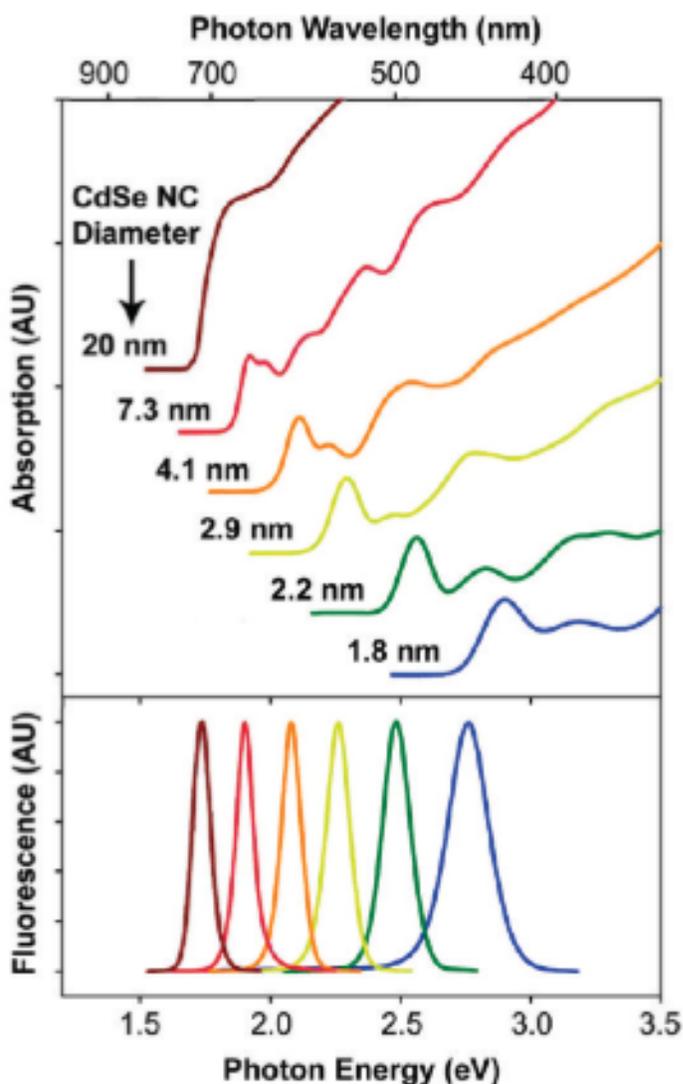


Рисунок 8. Спектры оптического поглощения и излучения коллоидных наночастиц CdSe разного размера.

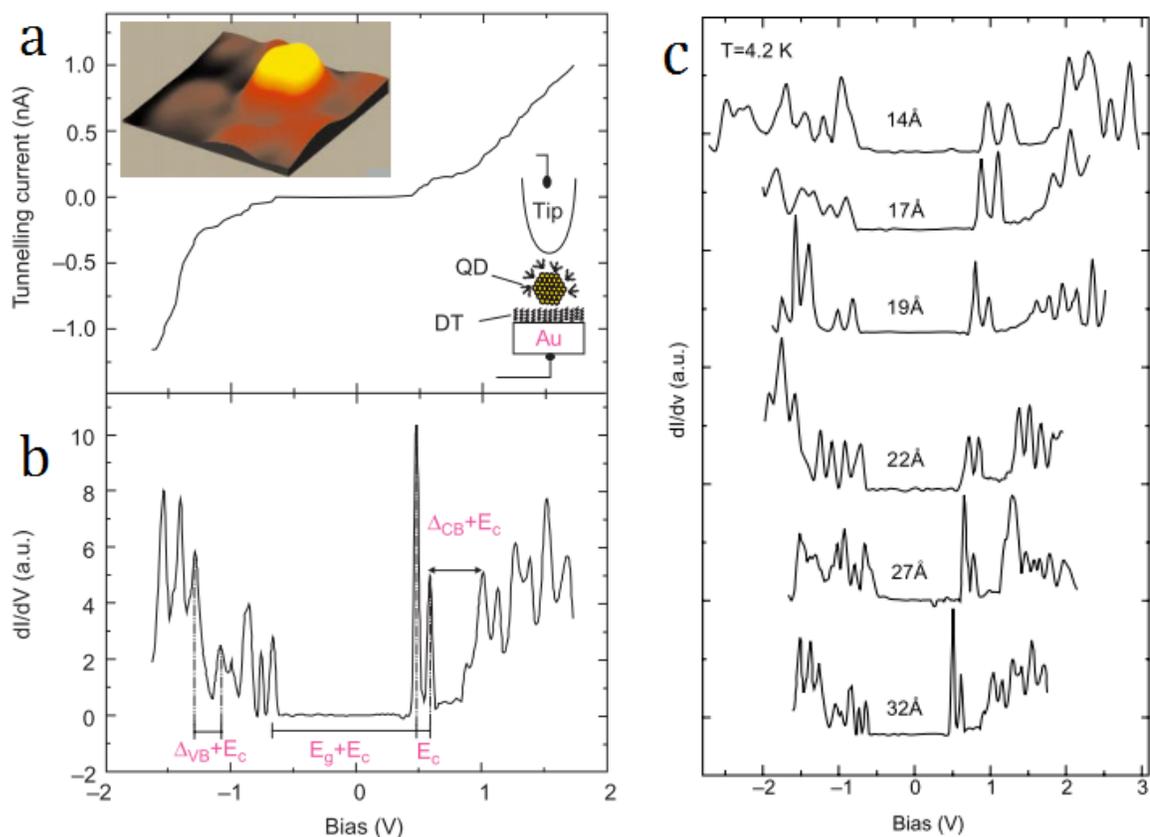


Рисунок 9 (а) Микрофотография СТМ и туннельная I-U кривая одиночной наночастицы InAs. (b) Спектр туннельной проводимости (график зависимости dI/dU от U) одиночной наночастицы InAs. (c) Спектры туннельной проводимости наночастиц InAs разного размера.

В спектрах поглощения полупроводниковых наноструктур хорошо разрешаются низкоэнергетические электронные переходы (рис.8). Оптическая плотность дисперсии наночастиц может быть использована для определения концентрации наночастиц в растворе [46,47]. В дополнение к спектроскопии оптического поглощения электронная структура коллоидных наночастиц может быть исследована с помощью спектроскопии возбуждения фотолюминесценции. Комбинация этих методов позволяет однозначно идентифицировать излучательные и безызлучательные переходы, охарактеризовать смеси наноструктур и определить нелюминесцирующие частицы в растворе.

Прямая характеристика энергетических уровней полупроводниковых наноструктур наглядно продемонстрирована измерениями одиночных наночастиц на проводящей поверхности с помощью сканирующей туннельной спектроскопии [48,49]. Согласно этой методике, после получения изображения для определения местоположения наночастиц острие микроскопа удерживается на фиксированной высоте над частицей,

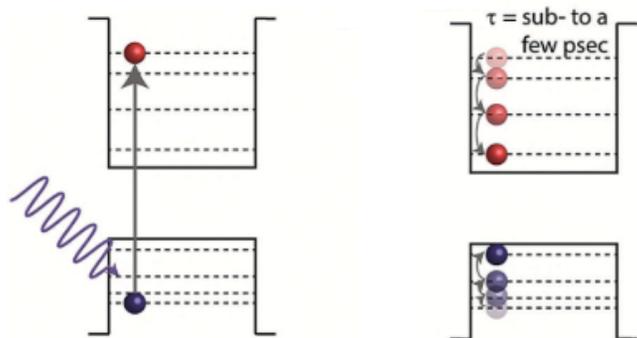
и сканирующий туннельный спектр регистрируется путем измерения вольт-амперных характеристик. Плотность состояний извлекается путем построения спектра туннельной проводимости (зависимость dl/dU от U). Запрещенная зона наночастиц отчетливо разрешается около нулевого напряжения смещения. На стороне положительного смещения, которое соответствует состояниям зоны проводимости, появляется дублет, за которым следует группа из шести прилегающих пиков (рис.9 б). Первый дублет соответствует туннелированию через самое нижнее состояние зоны проводимости ($1S_e$), которое дважды вырождено. Энергетическое расстояние между двумя пиками обусловлено энергией заряжения (E_c) для каждого протуннелировавшего электрона. Аналогично, следующая группа из шести пиков соответствует заполнению второго уровня зоны проводимости ($1P_e$). Подобная характеристика была выполнена для стороны отрицательного смещения, что соответствует туннелированию через заполненные уровни валентной зоны. Типичная пиковая структура валентной зоны более плотная из-за сложной структуры валентной зоны объемного полупроводника. Характерной особенностью спектра туннельной проводимости полупроводниковых наночастиц является проявление атомоподобных дискретных энергетических уровней (рис.9).

Исследование серии наночастиц InAs разного размера методом сканирующей туннельной спектроскопии наглядно демонстрирует проявление квантово-размерных эффектов (рис.9 с). По мере уменьшения размера наночастиц наблюдается систематическое увеличение ширины запрещенной зоны, что согласуется с оптическими данными [48].

Положение первой полосы экситонного поглощения определяется размером наночастиц. Ширины пика экситонного поглощения и полосы излучения дают информацию о распределении частиц по размерам (о неоднородности системы). В настоящее время коллоидный метод синтеза позволяет воспроизводимо получать сферические частицы с дисперсией размеров 5 – 10%, что обуславливает полосы излучения с шириной на полувысоте в диапазоне 25 – 35 нм. Можно выделить два фактора, которые определяют ширину полосы излучения коллоидных полупроводниковых наночастиц. Первый фактор связан со свойствами материала и характеризует взаимодействие экситонов с квантами колебания кристаллической решетки – акустическими и оптическими фононами [50]. Экситон-фононное

взаимодействие не только приводит к сдвигу полосы излучения, но и рассеяние фононов также влечет за собой значительное уширение полосы излучения. Вторым фактором связан с неоднородностью коллоидных наночастиц по размерам. Как было показано выше, энергия квантования, и, следовательно, положение первой полосы экситонного поглощения полупроводниковых наночастиц определяется их размерами. Это означает, что наличие неоднородности в системе приводит к уширению полос экситонного поглощения и излучения (неоднородное уширение). Предполагают, что ширина полос излучения сферических коллоидных полупроводниковых наночастиц в основном определяется неоднородностью наночастиц по размерам. Другими физическими факторами, приводящими к неоднородному уширению, являются вариации формы, структуры поверхности, концентрации дефектов и локальной среды[14].

Генерация экситонов Термализация экситонов



Рекомбинация экситонов

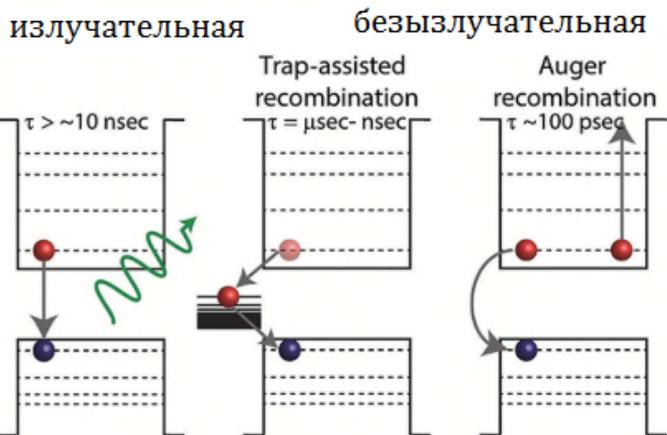


Рисунок 10. Схематическое представление процессов генерации, термализации и рекомбинации экситонов в полупроводниковых наночастицах.

Неоднородное уширение спектров поглощения и излучения полупроводниковых наночастиц может быть выявлено с использованием методов спектроскопии поглощения и возбуждения фотолюминесценции [51,52]. Кроме того, эти методы также позволяют выделить определенную фазу из многофазной смеси с использованием методики размерно-селективного осаждения.

Процессы генерации и рекомбинации экситонов в полупроводниковых наночастицах схематично представлены на рисунке 10. При поглощении фотона с энергией, превышающей энергию E_g полупроводника, формируется «горячий экситон» (экситон, имеющий энергию, превышающую ширину запрещенной зоны). Релаксация горячих носителей заряда до состояний с низшими энергиями происходит с участием процессов, включающих электрон-фононное и электрон-дырочное взаимодействия. Процесс термализации горячих экситонов обычно происходит в интервале от субпикосекунд до нескольких пикосекунд. После того, как электрон и дырка достигнут основных состояний зоны проводимости и валентной зоны, они могут рекомбинировать. Рекомбинация носителей заряда может происходить как излучательно, так и безызлучательно. Безызлучательная рекомбинация носителей заряда нежелательна для генерации света и осуществляется либо через дефектные состояния, либо посредством Оже-рекомбинации [24].

Безызлучательная рекомбинация носителей заряда через дефектные состояния включает захват электрона дефектным уровнем, из которого электрон переходит в валентную зону и рекомбинирует с дыркой. Этот процесс может быть описан как двухступенчатый процесс распада с общим временем в интервале от наносекунд до микросекунд. Для подавления безызлучательной рекомбинации носителей заряда через дефектные состояния были разработаны методы, позволяющие элиминировать дефектные состояния. В частности, показано, что наращивание оболочки на поверхность полупроводниковых наночастиц приводит к подавлению поверхностных дефектных состояний, и, следовательно, к увеличению квантового выхода излучения [53–55]. Кроме того, наращивание оболочки также значительно повышает фотохимическую стабильность полученных наночастиц, что важно для различных приложений [54,56]. В работе [57] представлена методика, позволяющая отделить экситоны от поверхности наночастиц путем дизайна градиентных $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ твердых растворов.

Оже-рекомбинация является трех-частичным процессом, при котором энергия рекомбинации электрон-дырочной пары передается третьему носителю (электрону или дырке) в чрезвычайно коротких временных интервалах: 10 ~ 100 пикосекунд. Оже-рекомбинация происходит в заряженных частицах, либо при возбуждении нескольких экситонов (при высокой интенсивности возбуждения, инъекции нескольких носителей заряда). Следует отметить, что Оже-рекомбинация носителей заряда значительно усилена в низкоразмерных наноструктурах из-за усиленного кулоновского взаимодействия [58,59]. Оже-рекомбинация является эффективным каналом безызлучательной деактивации возбуждения, что ограничивает квантовый выход излучения наночастиц. В частности, Оже-рекомбинация приводит к снижению коэффициента усиления излучения в лазерах [58,60], ограничивает время жизни носителей заряда в солнечных элементах [61] и снижает эффективность излучения светодиодов на основе полупроводниковых наночастиц [62]. Значительные усилия были приложены к разработке стратегий подавления Оже-рекомбинации. Было установлено, что скорость Оже-рекомбинации носителей заряда можно контролировать путем варьирования морфологии [63,64] и состава наночастиц [58,62].

1.5. Основные параметры объемных CdSe и CdS

1.5.1. Кристаллическая структура CdSe и CdS

При обычных условиях селенид кадмия имеет гексагональную структуру вюрцита. Также известна метастабильная кубическая модификация CdSe со структурой сфалерита. Сфалеритная модификация CdSe может быть получена методом молекулярно-лучевой эпитаксии [65]. При высоких давлениях образуется метастабильная модификация CdSe со структурой поваренной соли [66]. Параметры решетки вюрцитной и сфалеритной модификаций CdSe представлены в таблице 1. Следует отметить, что коллоидные наночастицы CdSe могут быть получены как со структурой сфалерита [67], так и с вюрцитной структурой [68,69]. В нанотетраподах CdTe ядро (центральная часть) частицы имеет структуру сфалерита, тогда как «ножки» тетрапода имеют гексагональную кристаллическую решетку [70]. Фазовые переходы из структуры вюрцита/сфалерита в структуру каменной соли также характерны для нанокристаллических фаз [71,72]. В работе [73] показана возможность модификации электронной структуры наночастиц CdSe/CdS из квази-типа I в тип I путем приложения внешнего давления.

Структура сфалерита образована гранецентрированной кубической упаковкой

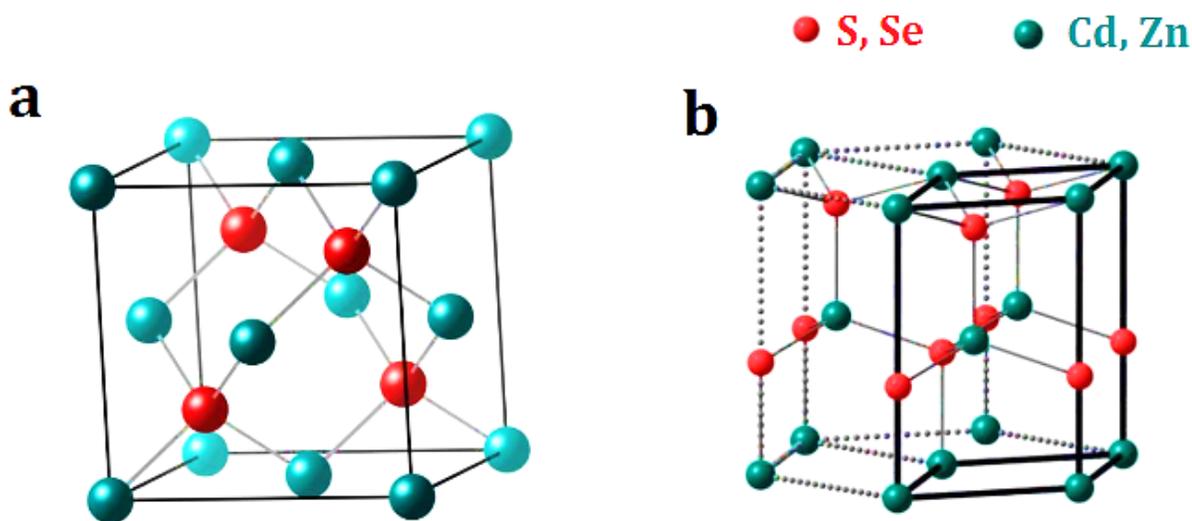


Рисунок 11. Элементарные ячейки кристаллической решетки (a) сфалерита и (b) вюрцита.

анионов, половину тетраэдрических пустот которой занимают катионы. Вюрцитную кристаллическую структуру можно рассматривать как гексагональную плотнейшую упаковку анионов, где половина тетраэдрических пустот занята катионами (рис.11).

Подобно селениду кадмия, сульфид кадмия также может быть получен в разных модификациях. Термодинамически стабильной фазой является вюрцитная модификация сульфида кадмия. Также известна метастабильная кубическая модификация CdS со структурой сфалерита. Сфалеритная модификация CdS может быть выращена методом молекулярно-лучевой эпитаксии [74]. При высоких давлениях образуется метастабильная фаза со структурой поваренной соли [75]. Параметры решетки вюрцитной и сфалеритной модификаций CdS приведены в таблице 1.

В природе сульфид цинка встречается в двух модификациях: кубической фазе со структурой сфалерита и гексагональной фазе со структурой вюрцита. Термодинамически стабильной фазой является сфалеритная модификация. Гексагональная модификация сульфида цинка является стабильной формой при высокой температуре [74]. Параметры решетки вюрцитной и сфалеритной модификаций ZnS приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки CdS, CdSe и ZnS.

<i>материал/модификация</i>	<i>a(Å)</i>	<i>c(Å)</i>
<i>CdS кубическая</i>	5,825	-
<i>CdS гексагональная</i>	4,136	6,716
<i>CdSe кубическая</i>	6,077	-
<i>CdSe гексагональная</i>	4,299	7,01
<i>ZnS кубическая</i>	5,41	-
<i>ZnS гексагональная</i>	3,822	6,26

1.5.2. Зонная структура CdSe и CdS

При дизайне люминесцентных наноструктур необходимо учитывать зонную структуру объемного материала. Вероятность излучательной рекомбинации носителей заряда высока в прямозонных полупроводниках, что делает их интересными для создания люминофоров. В непрямозонных полупроводниках вероятность излучательной рекомбинации носителей заряда невелика, так как такие переходы возможны только с участием фононов. Халькогениды кадмия относятся к прямозонным полупроводникам, что является причиной большого научного и практического интереса к этим материалам [76].

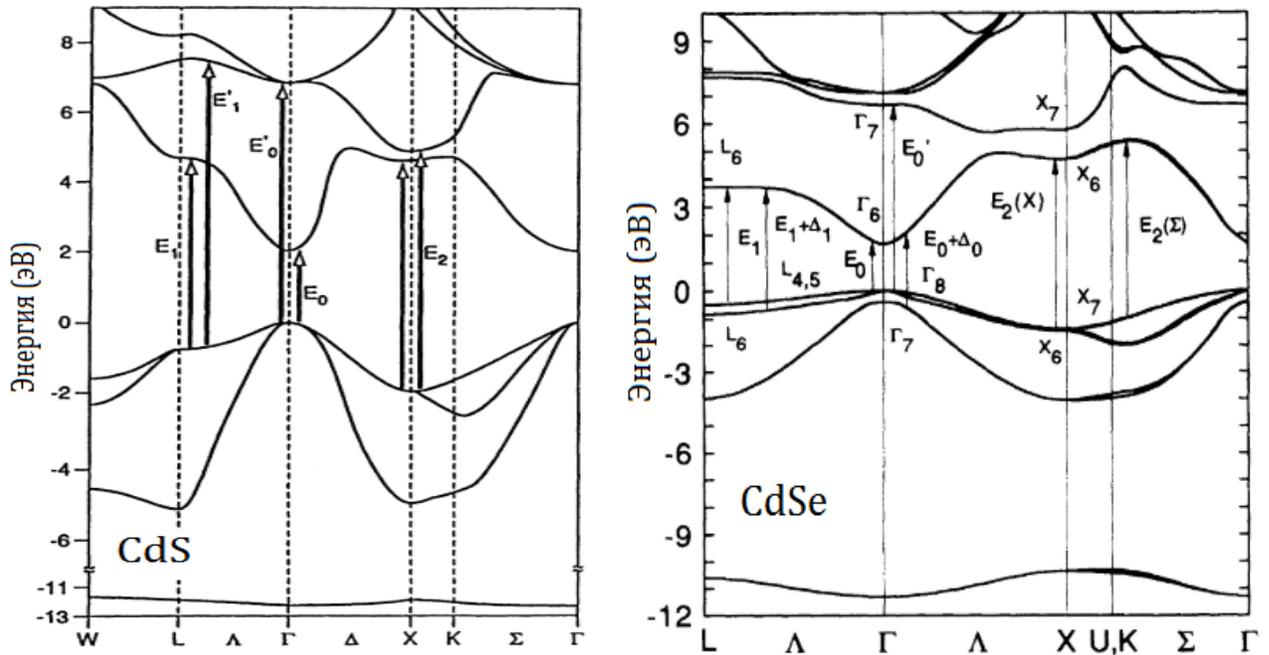


Рисунок 12. Зонная структура сфалеритной модификации (a) CdS и (b) CdSe.

Зонная структура сфалеритной модификации CdS представлена на рисунке 12 (a). Возможные электронные переходы в сфалеритной модификации CdS обозначены стрелками. Энергия края поглощения CdS соответствует прямому переходу из максимума валентной зоны к минимуму зоны проводимости (переход E_0 в точке Γ зоны Бриллюэна). Второй наиболее низкоэнергетический переход (E_1) соответствует электронным переходам вдоль направлений $[111]$ или в точке L зоны Бриллюэна. Переходы E_2 могут происходить в точке X зоны Бриллюэна или вблизи нее. Из-за малой

энергии спин-орбитального расщепления в оптических спектрах CdS не разрешаются переходы $E_0 + \Delta_0$ и $E_1 + \Delta_1$ [74,77].

Зонная структура сфалеритной модификации CdSe представлена на рисунке 12 (b). Возможные электронные переходы указаны стрелками. В оптических спектрах CdSe проявляются как переходы E_n , так и серии $E_n + \Delta_n$ [78]. Энергия перехода E_0 соответствует ширине запрещенной зоны CdSe. Второй низкоэнергетический переход, $E_0 + \Delta_0$, соответствует переходам из спин-орбитально расщепленной валентной подзоны в зону проводимости в точке Γ ($L_7 \rightarrow L_6$). Линии E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и E_2 соответствуют переходам $L_{4,5} \rightarrow L_6$, $L_6 \rightarrow L_6$ и $X_7 \rightarrow X_6$ [74,79].

Фундаментальный край поглощения вюрцитной модификации CdSe соответствует прямому переходу из максимума валентной зоны к минимуму зоны проводимости (переходы E_{0A}) в точке Γ зоны Бриллюэна (рис.13). На рисунке 13 представлены структуры валентной зоны и зоны проводимости в точке Γ зоны Бриллюэна кристаллов CdSe с кристаллической структурой сфалерита и вюрцита. Благодаря спин-орбитальному взаимодействию валентная зона сфалеритной модификации CdSe расщепляется на четырехкратно вырожденное состояние Γ_8 и двукратно вырожденное состояние Γ_7 (энергия расщепления Δ_0). Существенная разница между потенциалом, который испытывает электрон в решетке вюрцита, и потенциалом в решетке сфалерита состоит в относительно небольшой разнице в «кристаллическом поле». Различия в энергетических уровнях возникают благодаря разнице в кристаллическом поле, а также из-за разницы зоны Бриллюэна. Реальную структуру валентной зоны

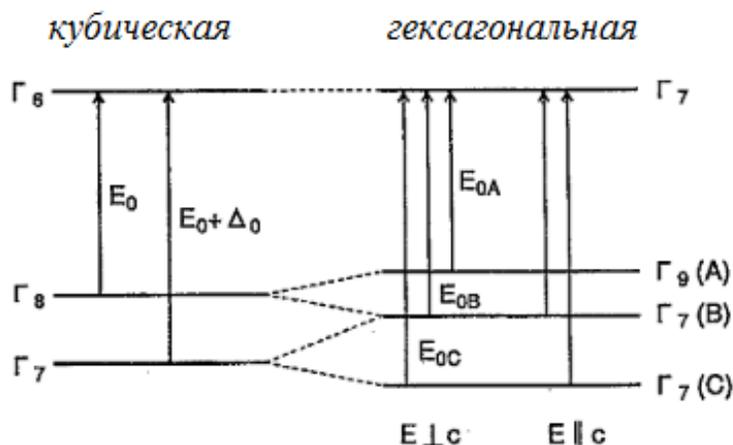


Рисунок 13. Электронная структура сфалеритной и вюрцитной модификаций CdSe вблизи точки Γ зоны Бриллюэна.

вюрцитной решетки, состоящую из уровней $\Gamma_9(A)$, $\Gamma_7(B)$ и $\Gamma_7(C)$, можно рассматривать как возникающую из простейшей тетраэдрической решетки в результате комбинированного эффекта спин-орбитального расщепления и возмущения кристаллического поля [74,78].

Сульфид цинка является представителем полупроводников AII-BVI. Как гексагональная, так и кубическая модификация ZnS обладают прямозонной электронной структурой и характеризуются широкими запрещенными зонами (3,7–3,8 эВ), что представляет интерес для разработки УФ – излучающих устройств [74].

При дизайне мультикомпонентных наноструктур (твердых растворов и гетероструктур) с заданными оптическими и электронными свойствами необходимо учитывать разницу в параметрах решетки и энергетических уровнях составляющих компонентов. В таблице 2 представлены основные параметры, характеризующие полупроводники CdS, CdSe и ZnS. В этой таблице E_g – ширина запрещенной зоны; Δ_{so} – энергия спин-орбитального расщепления; Δ_{cr} – энергия кристаллического поля для вюрцитной модификации материалов; m_e , m_{lh} , m_{hh} – эффективные массы электрона, легкой и тяжелой дырок соответственно и m_0 – масса покоя электрона.

Таблица 2. Основные параметры полупроводников CdS, CdSe и ZnS

<i>материал/модификация</i>	E_g (эВ)	Δ_{so} (мэВ)	Δ_{cr} (мэВ)	m_e/m_0	m_{lh}/m_0	m_{hh}/m_0
<i>CdS кубическая</i>	2,46	70	-	0,14	0,15	0,68
<i>CdS гексагональная</i>	2,501(E_{0A})	65	28	0,151		
<i>CdSe кубическая</i>	1,675	410		0,119	0,11	0,57
<i>CdSe гексагональная</i>	1,751(E_{0A})	420	40	0,125		
<i>ZnS кубическая</i>	3,726	70		0,2	0,36	1,42
<i>ZnS гексагональная</i>	3,75(E_{0A})	92	55	0,28		

1.6. Коллоидный синтез полупроводниковых наночастиц

1.6.1. Рост однородных сферических наночастиц

Одной из важных особенностей коллоидных полупроводниковых наночастиц являются относительно узкие и перестраиваемые полосы излучения. Возможность варьировать длину волны излучения полупроводниковых наночастиц в спектральном диапазоне УФ – ИК делает их перспективными материалами для создания светодиодов, лазеров и биологических маркеров. С другой стороны, дешевизна методов роста и обработки позволяет производить недорогие люминесцентные материалы с заданными оптическими характеристиками. Установлено, что цветовая гамма светоизлучающих устройств определяется шириной полос излучения используемых люминофоров. По мере уменьшения ширины полосы излучения цветовые координаты люминофоров смещаются к границе диаграммы хроматичности (рис.14) [80]. Это означает, что для создания устройств с широким цветовым охватом и высокой оптической эффективностью требуются материалы с узкими полосами фотолюминесценции и заданными длинами волн излучения [81]. Таким образом, для достижения строгих требований к люминесцентным характеристикам устройств «идеальные» наночастицы должны иметь контролируемые размеры и узкое распределение частиц по размерам.

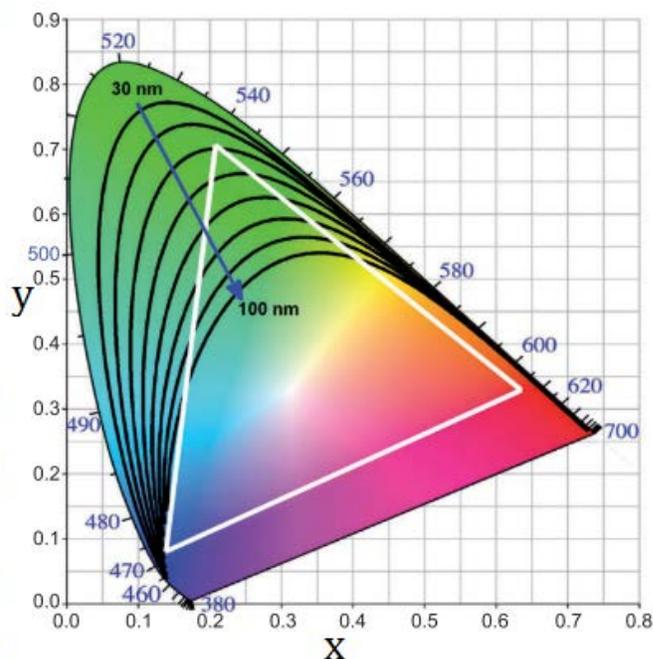


Рисунок 14. Диаграмма хроматичности (CIE 1931). Треугольник соответствует цветовой гамме NTSC – Национального комитета по телевизионным системам. Черные линии показывают координаты цветности наночастиц с шириной полосы излучения от 30 до 100 нм.

Коллоидный метод синтеза позволяет получать высокооднородные наночастицы с заданными оптическими характеристиками. Среди преимуществ коллоидного синтеза следует отметить превосходный контроль размера и морфологии наночастиц, а также применимость к широкому спектру материалов [26,82]. Как правило, коллоидные наночастицы синтезируются путем реакции соответствующих прекурсоров, которые представляют собой неорганические соли или металлоорганические соединения. Коллоидный синтез включает в себя несколько последовательных стадий: нуклеация в однородном растворе, рост сформированных зародышей и выделение частиц, достигших желаемого размера из реакционной смеси. Для достижения узкого распределения наночастиц по размерам требуется временное разделение процессов нуклеации и роста [27]. Так

называемый метод высокотемпературной инъекции, согласно которому прекурсоры быстро вводятся в горячий растворитель с последующим понижением температуры, позволяет разнести во времени процессы нуклеации и роста. Благодаря этому все наночастицы «рождаются» одновременно на определенной стадии процесса

нуклеации и затем растут также одновременно, что приводит к высокой однородности наночастиц по размеру. Механизм зародышеобразования и роста, предложенный ЛаМером, позволяет описать формирование однородных наночастиц. Согласно этому механизму, процесс нуклеации и роста наночастиц можно разделить на три стадии (рис.15) [83]. Стадия I соответствует быстрому росту концентрации мономеров в растворе после инъекции прекурсоров. При стадии II концентрация мономеров в растворе достигает уровня, необходимого для преодоления барьера гомогенной нуклеации, и происходит «взрывная нуклеация», что значительно снижает концентрацию мономеров в растворе. Быстрое исчерпание мономеров

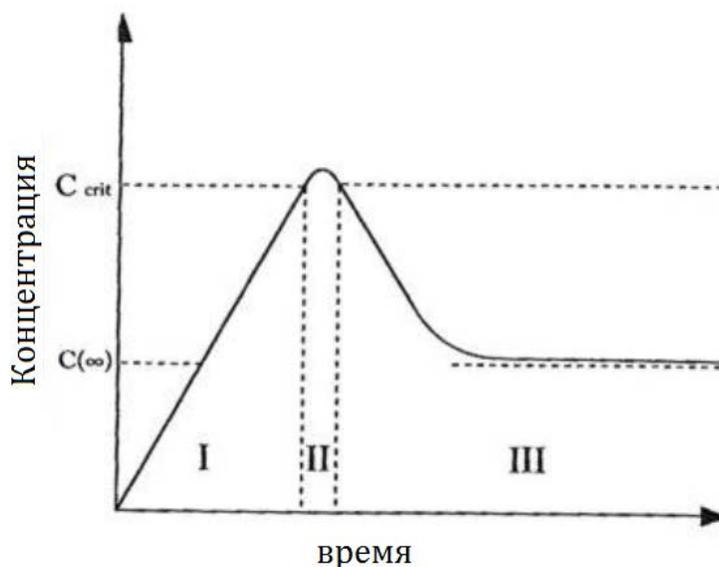


Рисунок 15. Диаграмма ЛаМера.

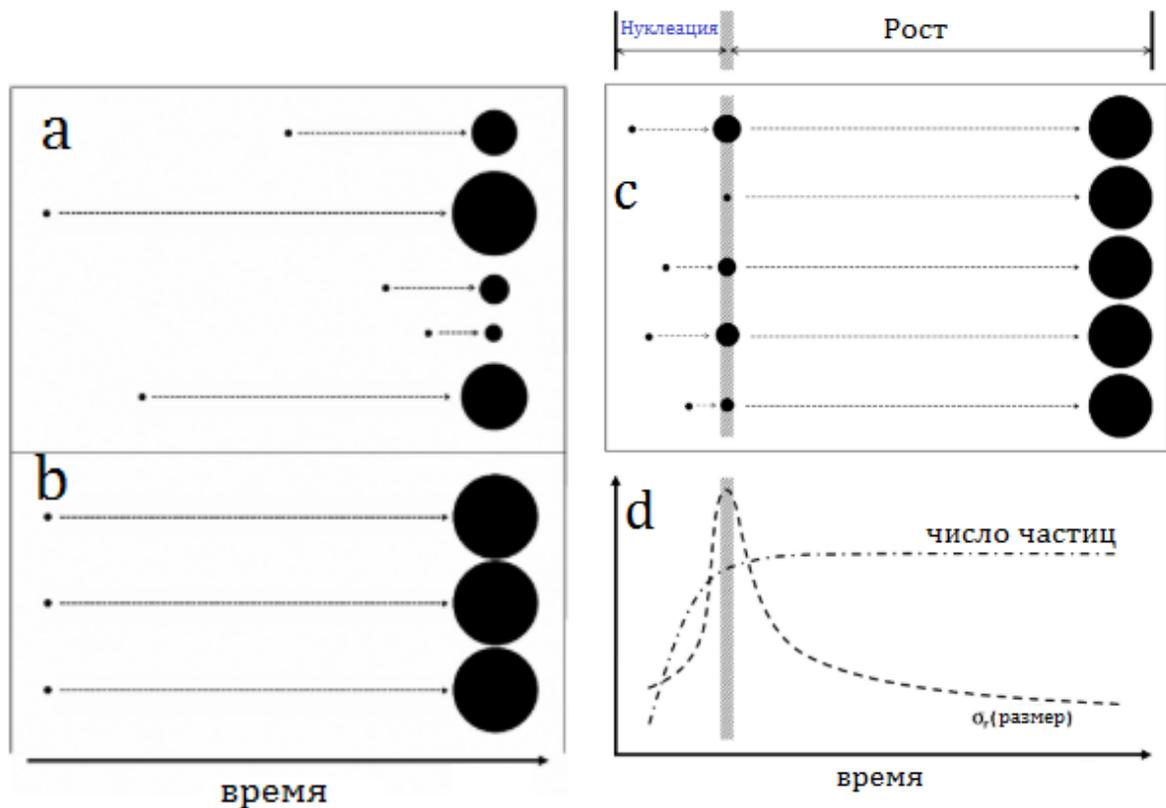


Рисунок 16. Процессы кристаллизации, в которых зародышеобразование происходит (а) в течение всего процесса роста и (б) одновременно. (с) Схематическое представление процесса «взрывной нуклеации» и последующей роста частиц. (д) Временная зависимость количества частиц и распределение частиц по размерам для процесса (с).

приводит к завершению стадии нуклеации, после чего образовавшиеся зародыши продолжают расти за счет диффузии оставшихся мономеров. Эволюция размера частиц при росте по механизмам, в которых зародышеобразование происходит в течение всего процесса роста и в один момент времени, схематично представлена на рисунке 16 а и б. Если в системе нуклеация происходит в течение всего процесса роста, то каждая частица будет иметь свою «историю роста». Это приводит к широкому разбросу частиц по размерам (рис.16 а). Поэтому контролируемый процесс зародышеобразования является необходимым условием для контроля распределения частиц по размерам. Можно представить себе идеальную систему, в которой все зародыши формируются одновременно и растут также при одинаковых условиях, что привело бы к монодисперсным частицам (рис.16 б). Благодаря короткому времени нуклеации, которое связано с быстрым снижением пересыщения, «взрывная нуклеация» является наиболее близкой к процессу идеальной одновременной нуклеации. Однако следует

отметить, что сам процесс «взрывной нуклеации» не гарантирует формирования монодисперсных наночастиц. Это связано с тем, что высокий уровень пересыщения способствует не только взрывной нуклеации, но и росту сформированных зародышей. В результате в конце процесса нуклеации зародыши будут обладать некоторым распределением по размерам (рис.16 d). Особенности роста частиц по механизму «взрывной нуклеации» представлены на рисунке 16 с. В стадии нуклеации количество частиц в растворе стремительно увеличивается. Это сопровождается уширением распределения частиц по размерам, и кривая $\sigma(\text{размер})$ достигает максимума в конце стадии нуклеации. Далее, на стадии роста количество частиц остается постоянным, а распределение частиц по размерам сужается. Этот саморегулирующийся механизм распределения частиц по размерам называется «фокусировкой». Эффект фокусировки наблюдается при относительно высоких концентрациях мономера в растворе, и соответствует диффузионно-контролируемому механизму роста. По мере роста частиц концентрация мономера в растворе уменьшается, что приводит к смене механизма роста с диффузионно-контролируемого на кинетически-контролируемый, при котором распределение частиц по размерам увеличивается.

Для описания эволюции ансамбля наночастиц в коллоидном растворе, необходимо учитывать несколько процессов, происходящих одновременно: кинетику осаждения или удаления мономера из наночастиц, изменение концентрации наночастиц в растворе при нуклеации и росте и временную эволюцию концентрации мономера в

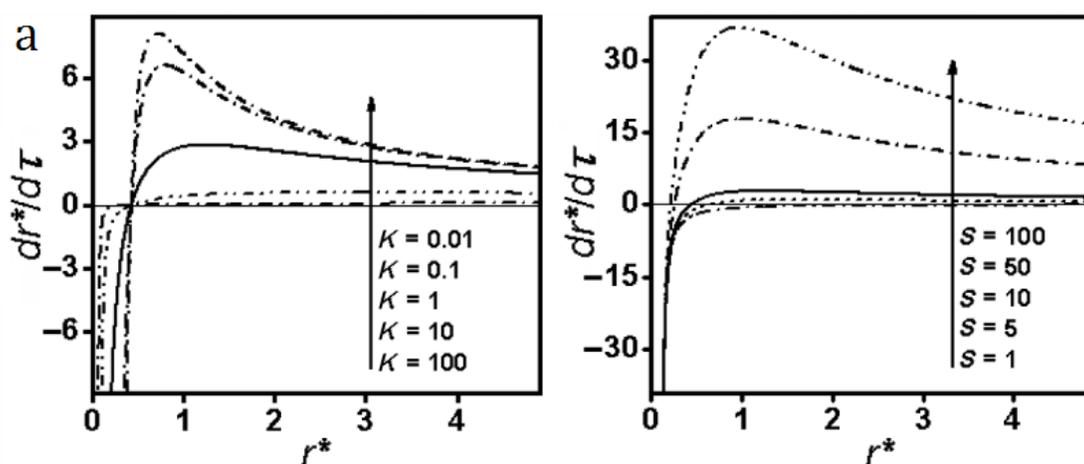


Рисунок 17. Зависимость скорости роста частиц от параметров K и S .

растворе. С учетом этих процессов скорость роста наночастиц описывается выражением [84]:

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp(1/r^*)}{r^* + K \exp(\alpha/r^*)}, \quad (7)$$

где S – степень пересыщения, которая определяется как $[M]/C_0$, где $[M]$ – концентрация мономера в растворе, C_0 – концентрация насыщенного раствора мономера; α – коэффициент переноса ($0 < \alpha < 1$); а нормализованные безразмерные величины определяются следующими выражениями:

$$r^* = \frac{RT\tau}{2\gamma V_m}; \quad \tau = \frac{R^2 T^2 D k_d^o}{4 \gamma^2 V_m k_p^o} t; \quad K = \frac{RT}{4\gamma V_m} \frac{D}{k_p^o},$$

где T – температура, γ – удельная свободная поверхностная энергия, V_m – молярный объем мономера в кристалле, D – константа диффузии мономера, k_d^o и k_p^o – константы скорости растворения и осаждения мономера объемного кристалла.

Величина K показывает влияние диффузии и реакции осаждения мономера как факторов, лимитирующих кинетику роста. При $K \ll 1$ скорость диффузии мономера намного ниже скорости осаждения, и общая кинетика роста контролируется процессом диффузии. Этот процесс роста называется диффузионно-контролируемым режимом роста. При $K \gg 1$ рост происходит в кинетическом режиме, и скорость роста определяется скоростью реакции осаждения мономера. Типичный график скорости роста имеет максимум (при $r^* = r_{max}^*$) для малых значений K и больших значений S (рис.17). При этом для частиц с $r^* > r_{max}^*$ размерная зависимость химического потенциала невелика, таким образом, изменение скорости роста частиц в основном определяется процессом массопереноса, а не кинетическими эффектами. Следует отметить, что в этом процессе маленькие частицы будут расти быстрее, чем более крупные частицы, что приводит к «фокусировке» по размерам (рис.18 а) [85]. Данный эффект объясняется тем, что увеличение радиуса больших частиц требует присоединения гораздо большего количества мономера, чем увеличение радиуса более маленьких частиц. Таким образом, через определенный промежуток времени маленькие частицы достигают размера, соответствующего более крупным частицам, что приводит к сужению распределения частиц по размерам. Однако для частиц с

$r^* < r_{max}^*$ ситуация обратная. В этом размерном диапазоне химический потенциал частицы очень чувствителен к размеру благодаря эффекту Гиббса–Томсона. По мере уменьшения r^* частица становится менее стабильной, а скорость растворения увеличивается настолько, что доминирует над скоростью роста. При $r^* = r_c^*$, где r_c^* – критический радиус, скорость роста нулевая из-за уравнивания скоростей осаждения и растворения. Значение r_c^* можно определить из формулы (7):

$$r_c^* = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S}, \quad (8)$$

Частицы с $r^* < r_c^*$ имеют отрицательную скорость роста (растворяются). Таким образом, эффект фокусировки по размерам наблюдается, если средний размер частиц в растворе немного больше значения критического радиуса (рис.18 а). Однако из выражения 8 следует, что с уменьшением концентрации мономера в растворе r_c^* увеличивается, а при некотором значении S r_c^* становится больше среднего размера частиц. Это приводит к растворению частиц с $r^* < r_c^*$, в то время как частицы с $r^* > r_c^*$ будут расти за счет присоединения освободившихся молекул мономера. Этот процесс сопровождается уменьшением количества частиц, уширением распределения по размерам и называется «дефокусировкой» (рис.18 а).

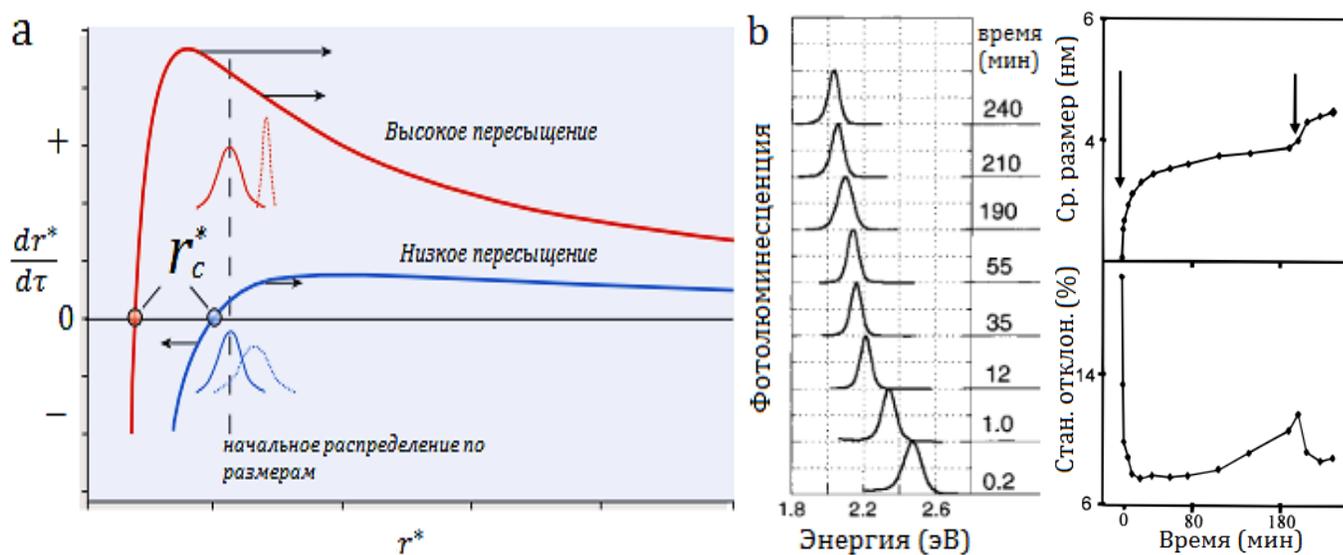


Рисунок 18. (а) Зависимость скорости роста частиц от уровня пересыщения. (б) Эволюция спектра фотолюминесценции наночастиц CdSe в процессе синтеза. Графики в правой части (б) показывают эволюцию среднего размера и распределение частиц по размерам в ходе синтеза. Вертикальные стрелки показывают время инъекции прекурсора.

Таким образом, обобщая все вышесказанное, можно сделать вывод, что оптимальное условие для фокусировки достигается при малых значениях величины K (т.е. при диффузионном режиме роста) и/или при высоких уровнях пересыщения S . Увеличение уровня пересыщения всегда приводит к возрастанию скорости роста в соответствии с выражением 7. Поскольку скорость роста обратно пропорциональна величине $r^* + K \exp(\alpha/r^*)$, то она выше для более маленьких частиц. По этой причине для достижения фокусировки необходимы относительно высокие уровни пересыщения ($S \gg 1.2-20$) [86]. Как было сказано выше, в процессе «взрывной нуклеации» по завершении процесса зародышеобразования уровень пересыщения обычно довольно высокий, что позволяет достичь фокусировки. С другой стороны, высокое пересыщение в процессе роста может быть достигнуто с использованием определенных экспериментальных методов. Например, инъекция холодного прекурсора в горячий раствор приводит к «взрывной нуклеации», которая мгновенно подавляется благодаря быстрому спаду температуры, что позволяет достичь высокого уровня пересыщения на ранних стадиях роста. Аналогичные результаты могут быть получены путем дополнительной инъекции прекурсора в процессе роста [87]. С помощью этих методов и оптимизацией условий роста можно получить наночастицы с заданными размерами и очень узким распределением по размерам [86].

Экспериментальное подтверждение эффекта фокусировки было впервые показано в работе [88]. Авторы этой работы исследовали процесс роста наночастиц CdSe и показали, что распределение частиц по размерам строго коррелирует со степенью пересыщения раствора (рис.18). Временная эволюция размера и распределения наночастиц была определена с помощью фотолюминесцентной спектроскопии. Ими было показано, что быстрое увеличение среднего размера наночастиц и сужение распределения по размерам происходят одновременно на начальной стадии роста (рис.18 b). Далее, скорость роста наночастиц снижается, а распределение по размерам увеличивается, что соответствует процессу дефокусировки. Инжектирование дополнительного объема прекурсора на данном этапе позволяет снизить распределение частиц по размерам. Эти результаты показывают корреляцию между уровнем пересыщения и процессом «фокусировки» при росте и, следовательно, подтверждают вышеописанный механизм «фокусировки».

Таким образом, ключевыми параметрами, позволяющими контролировать размер и распределение наночастиц по размерам, являются температура инъекции прекурсоров, концентрации прекурсоров и время синтеза. Оптимизация условий роста наночастиц позволяет достичь распределения по размерам со стандартным отклонением $\sim 5 - 6\%$ [86]. Следует отметить, что наряду с хорошим контролем распределения частиц по размерам, коллоидный синтез также позволяет варьировать их морфологию. Селективная адгезия молекул лигандов позволяет контролировать кинетику роста различных кристаллографических граней и варьировать форму наночастиц [85]. Многокомпонентные смеси стабилизирующих лигандов часто используются для обеспечения разности скорости роста в различных кристаллографических направлениях. Так, например, в зависимости от объемного соотношения гексилфосфоновой кислоты и триоктилфосфина, концентрации мономера и времени роста, могут быть получены наночастицы CdSe, имеющие форму стержня, стрелы и тетрапода [89].

1.6.2. Рост двумерных наночастиц халькогенидов кадмия

Несмотря на то, что оптимизация условий синтеза позволяет достичь распределения по размерам со стандартным отклонением $< 5\%$ [90], спектральные характеристики ансамбля этих наночастиц значительно уширены из-за неоднородности по размерам и форме [91]. Так, например, полоса фотолюминесценции одиночных наночастиц характеризуется шириной на полувысоте, равной ~ 15 нм [92], тогда как ансамбль высокооднородных наночастиц ($\sigma = 4\%$) характеризуется фотолюминесценцией с шириной на полувысоте > 25 нм [90]. Неоднородное уширение спектральных характеристик наночастиц не только ухудшает оптические свойства материалов, полученных на их основе, но и значительно усложняет изучение фундаментальных свойств низкоразмерных систем [91]. Следовательно, наночастицы, характеризующиеся отсутствием неоднородного уширения, представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Среди коллоидных полупроводниковых наноструктур двумерные наночастицы халькогенидов кадмия характеризуются полным отсутствием неоднородного уширения, что является причиной значительного интереса к этим материалам [7].

Двумерные наночастицы халькогенидов кадмия могут быть получены в двух кристаллографических модификациях: с кристаллической структурой вюрцита и сфалерита. Обе модификации двумерных наночастиц халькогенидов кадмия характеризуются отсутствием неоднородного спектрального уширения. Однако механизм роста этих наночастиц существенно отличается.

Рост вюрцитной модификации двумерных наночастиц CdE (E= S, Se и Te)

Вюрцитная модификация двумерных наночастиц халькогенидов кадмия может быть получена коллоидным методом синтеза с применением темплатов. В 2006 г. авторами работы [33] впервые был показан синтез нанолент CdSe с двумерной электронной структурой. Рост вюрцитной модификации двумерных наночастиц халькогенидов кадмия происходит в двумерных ламеллярных фазах, которые спонтанно формируются при растворении солей кадмия (ацетата или хлорида кадмия) в длинноцепочечных аминах [93]. Эти ламеллярные фазы выполняют не только функцию темплата двумерного роста, но и являются источниками катионов. Введение анионного прекурсора в реакционную смесь приводит к формированию «магических»

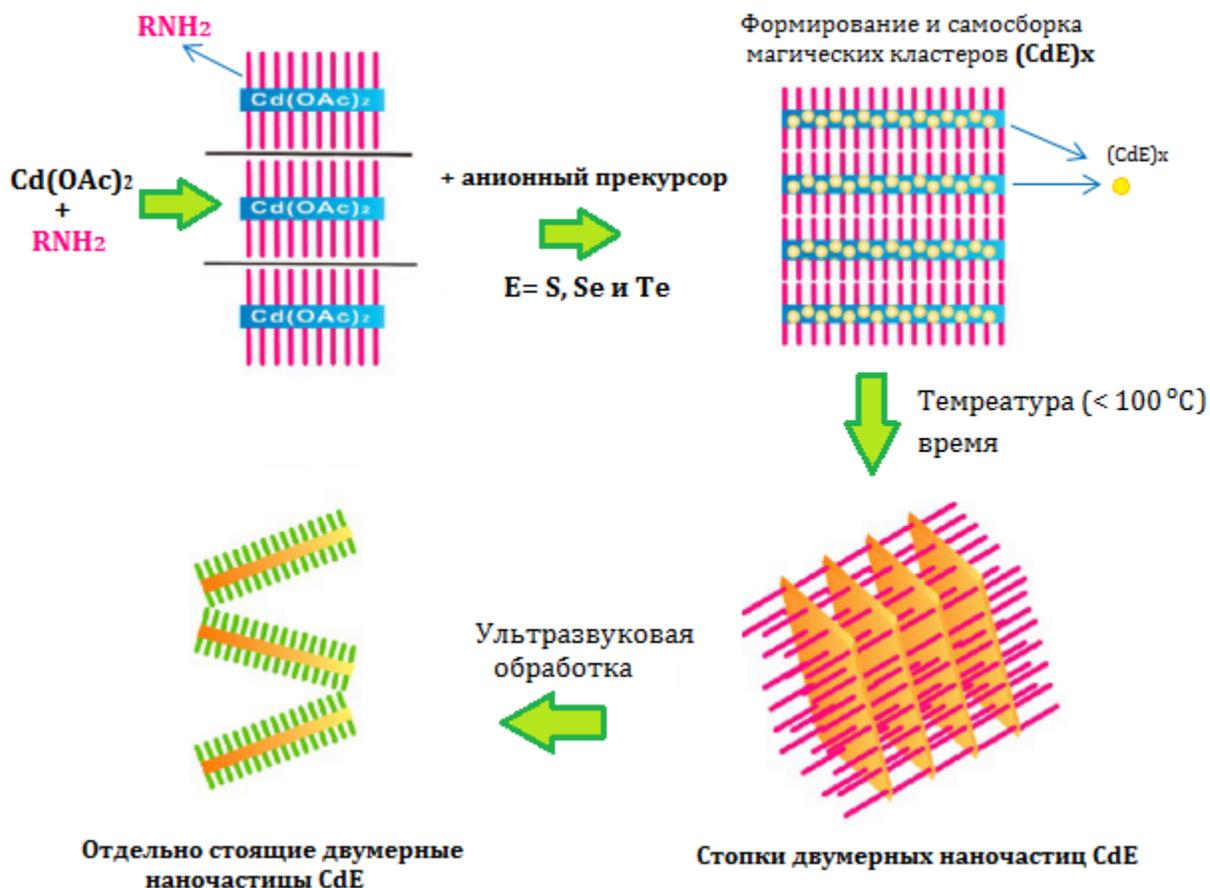


Рисунок 19. Схематическое представление процесса роста вюрцитной модификации двумерных наночастиц CdE ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ и Te).

кластеров $(\text{CdE})_{13}$ или $(\text{CdE})_{34}$, которые самоорганизуются в 2D структуры внутри темплата (рис. 19). В работе [94] было показано, что толщина слоя, состоящего из кластеров $(\text{CdSe})_{13}$ в ламеллярной мезофазе, равна диаметру кластера $(\text{CdSe})_{13}$. Далее, при повышении температуры синтеза или с увеличением времени роста происходит рекристаллизация «магических» кластеров, что приводит к формированию двумерных наночастиц CdE ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ и Te) [95,96]. Обычно после кристаллизации, благодаря темплатному механизму роста, образуются стопки наночастиц CdE (рис.19). Лигандный обмен и последующая ультразвуковая обработка позволяют получать отдельно стоящие наночастицы CdE из их массивов [95]. Двумерные наночастицы CdE отличаются чрезвычайно однородной толщиной в нанометровом диапазоне и длиной в микронном масштабе [97,98]. Толщина, ширина и длина вюрцитной модификации двумерных наночастиц CdE направлены вдоль осей $[11\bar{2}0]$, $[\bar{1}\bar{1}00]$ и $[0001]$ соответственно (рис.20 а). Размеры наночастиц вдоль этих направлений имеют такое

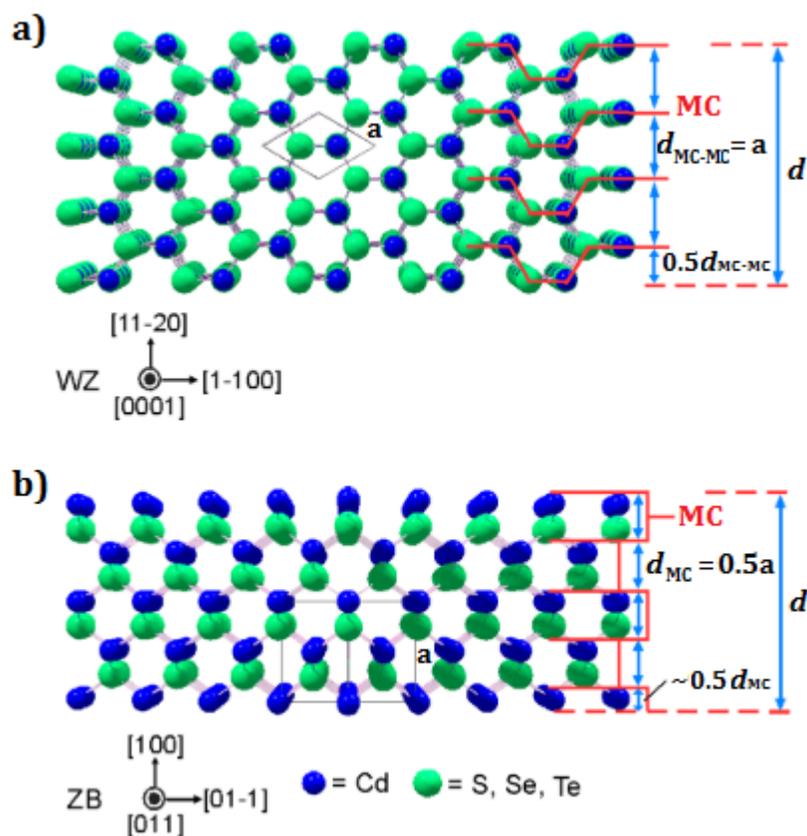


Рисунок 20. Кристаллическая структура (а) вюрцитной и (б) сфалеритной модификаций двумерных наночастиц CdE (E = S, Se и Te).

же соотношение, что и поверхностные энергии соответствующих граней в объемной вюрцитной структуре. Следует отметить, что общей характерной особенностью синтеза вюрцитной модификации двумерных наночастиц CdE является относительно низкая температура синтеза ($T < 100$ °C). Благодаря низкой температуре роста небольшая разница в энергии между гранями $(11\bar{2}0)$ и $(1\bar{1}00)$ становится выраженной. Плотные слои амина на гранях $(11\bar{2}0)$ стабилизируют поверхность граней $(11\bar{2}0)$ и препятствуют росту вдоль толщины, что приводит к формированию двумерной структуры [93,96]. С другой стороны, мезофазные ламеллярные структуры и «магические» кластеры, образующие интермедиатную фазу при синтезе, не устойчивы при высоких температурах. Эти факторы объясняют необходимость относительно низких температур роста для вюрцитной модификации двумерных наночастиц CdE [99].

Для описания двумерных наночастиц CdE их толщина обычно выражается числом атомных монослоев (MC). Для вюрцитной модификации двумерных наночастиц CdE, MC

определяется как самая тонкая смежно связанная сеть атомов, и поэтому два атомарных слоя составляют один МС (красная линия на рис.20 а). Толщина наночастиц CdE может быть варьирована изменением температуры синтеза [96]. Так, например, двумерные наночастицы CdSe с толщиной 4, 5, и 6 МС были получены варьированием условий синтеза [98]. Благодаря отсутствию неоднородного спектрального уширения формирование двумерных наночастиц CdE может быть контролировано методом спектроскопии оптического поглощения [99,100].

Рост сфалеритной модификации двумерных наночастиц CdE (E= S, Se и Te)

Сфалеритная модификация двумерных наночастиц CdSe была впервые получена в 2008 году [34]. В 2011 году были получены двумерные наночастицы CdS и CdTe [101]. Характерной особенностью синтеза сфалеритной модификации двумерных наночастиц CdE является относительно высокая температура синтеза ($T = 120 - 320$ °C). Это означает, что механизм роста сфалеритной модификации двумерных наночастиц CdE кардинально отличается от показанного выше для вюрцитной модификации. Действительно, изучение процесса роста наночастиц не выявило наличия ламеллярных мезофаз и «магических» кластеров, которые являются необходимыми интермедиатами для роста вюрцитной модификации наночастиц [102,103]. Согласно стандартной методике, наночастицы CdSe синтезируются нагреванием смеси длинноцепочечного карбоксилата кадмия (обычно олеат или мирилат кадмия) и элементарного селена в октадецене. По достижении установленной температуры (180 – 240 °C) к реакционной смеси добавляют определенное количество короткоцепочечного карбоксилата кадмия (обычно ацетат кадмия).

Введение короткоцепочечного карбоксилата кадмия инициирует формирование двумерных наночастиц. При этом толщина наночастиц определяется температурой добавления короткоцепочечного карбоксилата кадмия. В случае его отсутствия при указанных условиях роста формируются сферические наночастицы [34,101]. Далее, детальное изучение этих наночастиц методом электронной дифракции показало, что толщина наночастиц направлена вдоль оси [001] (рис.20 б) [104]. По толщине наночастиц чередуются катионные и анионные слои. Базальные поверхности наночастиц терминируются катионными слоями, которые стабилизированы олеат-ионами. Толщину наночастиц обычно выражают в монослоях (МС), и монослой в этом

случае определяется как последовательность катионной и анионной плоскостей вдоль оси [001] (рис. 20 b) [7,98].

Группа Дюбертре предложила первый механизм, описывающий рост двумерных наночастиц CdE со структурой сфалерита [104]. Ими был исследован процесс роста наночастиц с помощью оптических методов и просвечивающей электронной микроскопии. Согласно

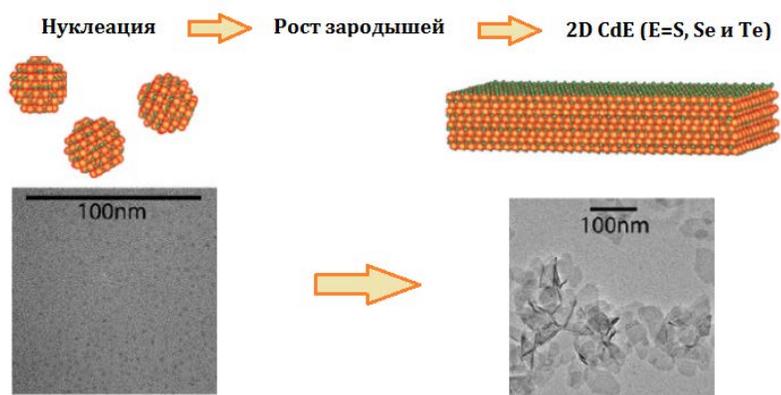


Рисунок 21. Механизм роста двумерных наночастиц CdE из сферических нанокристаллов.

предложенной модели, на начальной стадии синтеза формируются сферические нанокристаллы, которые далее превращаются в двумерные наночастицы благодаря непрерывному латеральному расширению за счет присоединения молекул мономера (рис.21). Анизотропный рост сферических наночастиц инициируется введением ацетата кадмия. Ацетат-анионы снижают влияние энергии стабилизации граней лигандами из-за их относительно быстрой кинетики адсорбции и десорбции. Это способствует росту в плотноупакованных (111) гранях зародыша и приводит к формированию наночастиц с низкоиндексными гранями, такими как (001) [7]. Однако, это не объясняет нарушение изотропного роста, которое вместо того, чтобы образовывать кубические кристаллы, приводит к формированию двумерных наночастиц. Предполагается, что из-за стерических факторов ацетат-анионы частично замещают олеат-анионы на двух противоположных гранях зародыша. Присоединение молекул мономера к этим граням может привести к росту двумерных наночастиц [7].

Хотя данная модель однозначно не объясняет механизм анизотропного роста наночастиц из однородного раствора и изотропных сферических зародышей, латеральный рост двумерных наночастиц CdSe посредством реакции прекурсоров был подтвержден экспериментально [105].

В 2017 году авторами работы [106] был предложен механизм ориентированного присоединения. Детальное исследование процесса роста наночастиц методом высокоразрешающей электронной микроскопии показало, что сферические наночастицы, образующиеся в

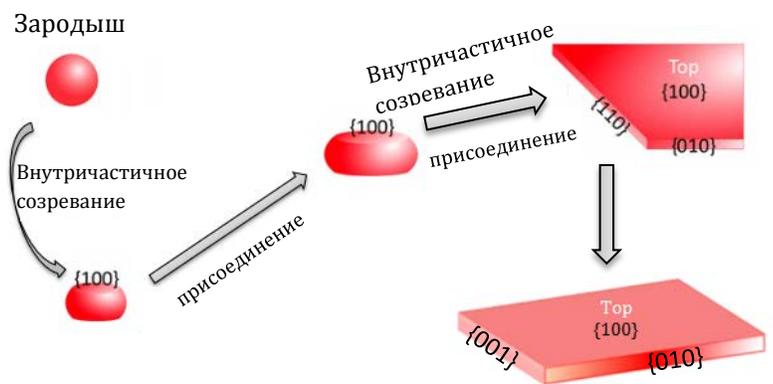


Рисунок 22. Рост двумерных наночастиц по механизму ориентированного присоединения.

начале синтеза и выступающие в качестве зародышей двумерного роста, имеют диаметр, значительно превышающий толщину соответствующих двумерных наночастиц. Это показывает, что поперечное расширение сферических зародышей за счет добавления молекул мономера может не соответствовать реальному механизму роста двумерных наночастиц халькогенидов кадмия. В этой работе было показано, что после образования сферические зародыши превращаются в квази-двумерные интермедиаты на начальной стадии роста благодаря внутричастичному созреванию (рис.22) [106,107]. Эти квази-двумерные интермедиаты имеют толщину, которая меньше диаметра исходных сферических зародышей, тогда как их поперечные размеры больше диаметра исходных зародышей. Толщина этих интермедиатов направлена вдоль оси [001], как в случае двумерных наночастиц халькогенидов кадмия. Квази-двумерные интермедиаты характеризуются атомарно гладкими базальными гранями (001), а в латеральных направлениях ограничены гранями (010) и (110) [106]. Грани (001) сфалеритной модификации наночастиц CdE заканчиваются ионами кадмия и хорошо пассивированы длинноцепочечными карбоксилат-анионами. Напротив, грани (110) состоят из катионов и анионов, и поэтому плохо стабилизируются карбоксилатными лигандами. Следовательно, благодаря относительно высокой реакционной способности граней (110), ориентированное присоединение интермедиатов посредством боковых граней (110) приводит к формированию двумерных наночастиц CdE прямоугольной формы с четырьмя боковыми (100) гранями [106].

Согласно описанным выше механизмам, присутствие длинноцепочечного и короткоцепочечного карбоксилатов кадмия при синтезе является необходимым условием роста двумерных наночастиц CdE. Однако группа Д. Норриса показала, что эти наночастицы могут быть получены с использованием одного типа карбоксилата кадмия [108]. Детальное изучение роста двумерных наночастиц CdSe показало, что при стандартном синтезе введение короткоцепочечного карбоксилата снижает растворимость прекурсора кадмия. Это вызывает фазовое разделение прекурсора кадмия, что обеспечивает высокую локальную концентрацию прекурсоров. Благодаря этому реакция на поверхности наночастиц (адсорбция и десорбция мономеров) является лимитирующим процессом роста [108]. Это приводит к послойному росту на поверхности кристалла. Иными словами, кристалл будет увеличиваться за счет зарождения и расширения двумерного островка на его поверхности (рис.23 а). Этот процесс может быть описан с помощью теории двумерного зародышеобразования. Для роста кристалла на одной из его граней должен зародиться двумерный зародыш. Если зародыш достигнет некоторого критического размера, то он становится стабильным и обладает термодинамической движущей силой для разрастания. Рост зародыша в конечном итоге приводит к образованию нового слоя на поверхности. Таким образом, критический размер зародыша определяет кинетический барьер, который задает

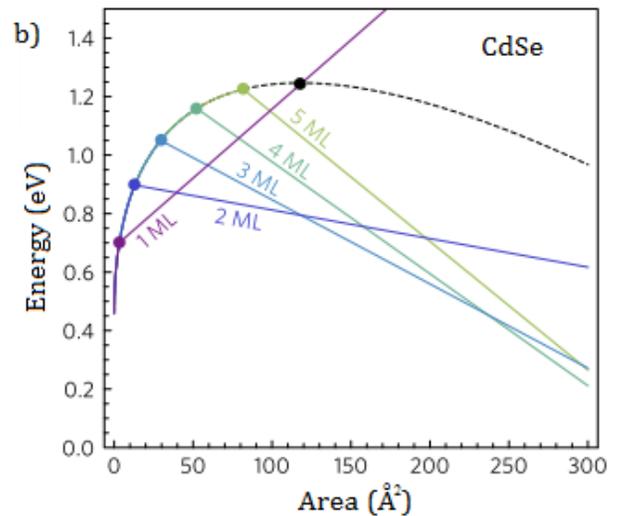
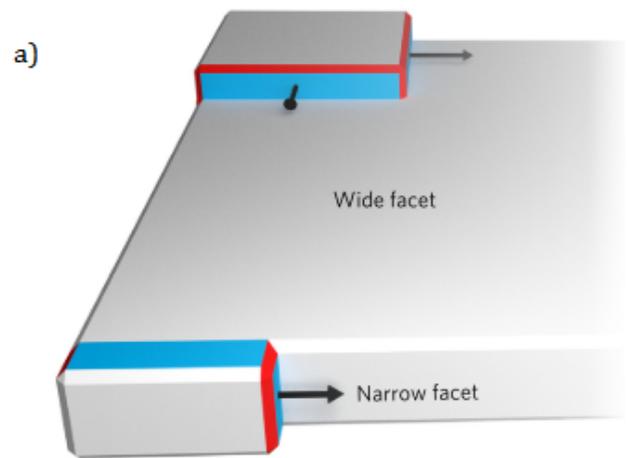


Рисунок 23. (а) Формирование и рост 2D зародышей на поверхности наночастиц. (б) Зависимость энергии зародыша от его площади: пунктирная линия показывает энергию зародыша, образованного на широкой поверхности; цветные линии показывают энергию зародыша образованного на узких гранях различной толщины.

скорость роста грани кристалла. В случае двумерных наночастиц зародыши могут формироваться на широких и узких гранях (рис.23 а). Зависимость энергии двумерного зародыша (на широкой (E_w) и узкой (E_n) гранях (001)) от его площади для CdSe показана на рисунке 23 [108]. E_w (пунктирная линия) имеет форму, характерную для стандартного гетерогенного зародышеобразования, тогда как E_n (цветные линии) имеют совершенно иную форму. Энергетический барьер нуклеации на узких гранях (E_n) значительно меньше, чем на широких гранях. Например, барьер нуклеации на гранях с толщиной 2 монослоя (МС) на 0.3 эВ ниже, чем барьер нуклеации на широких гранях. Благодаря этому скорость роста на узких гранях на три порядка величины выше при температуре синтеза 200 °С [108]. Преимущественный рост на узких гранях обуславливает внутреннюю нестабильность, которая приводит к формированию двумерных наночастиц. Моделирование роста методом Монте-Карло показывает, что в указанных условиях роста благодаря статистическим флуктуациям даже изотропные зародыши могут эволюционировать в двумерные наночастицы [108]. С увеличением толщины узкой грани барьер нуклеации (E_n) возрастает (рис. 23). Когда толщина узких граней достигает критического размера нуклеации для широкой грани (6 МС для CdSe), скорости роста этих граней становятся сопоставимыми, что приведет к формированию изотропных наночастиц. Это объясняет конечное число популяций двумерных наночастиц CdE (E=S, Se и Te), которые были получены экспериментально. Кроме того, эта модель роста также хорошо описывает экспериментально обнаруженное созревание Оствальда двумерных наночастиц халькогенидов кадмия [108,109].

1.7. Оптические свойства двумерных наночастиц CdSe, CdS и CdTe

Одной из наиболее важных характеристик двумерных наночастиц халькогенидов кадмия является отсутствие неоднородного спектрального уширения. В этих наночастицах носители заряда ограничены строго в одном измерении — по толщине. Несмотря на большие латеральные размеры, двумерные наночастицы халькогенидов кадмия характеризуются атомарно-гладкими базальными поверхностями, что обуславливает чрезвычайно узкие полосы поглощения и излучения [34]. Спектры поглощения двумерных наночастиц халькогенидов кадмия характеризуются комбинацией двух узких полос поглощения, которые соответствуют экситонным переходам с подзон легких (lh-e) и тяжелых (hh-e) дырок валентной зоны в зону проводимости (рис.24) [98,101]. С ростом толщины наночастиц наблюдаются дискретные длинноволновые сдвиги в полосах экситонного поглощения и излучения, что связано с дискретным послойным ростом толщины наночастиц (рис.24 b) [34,101].

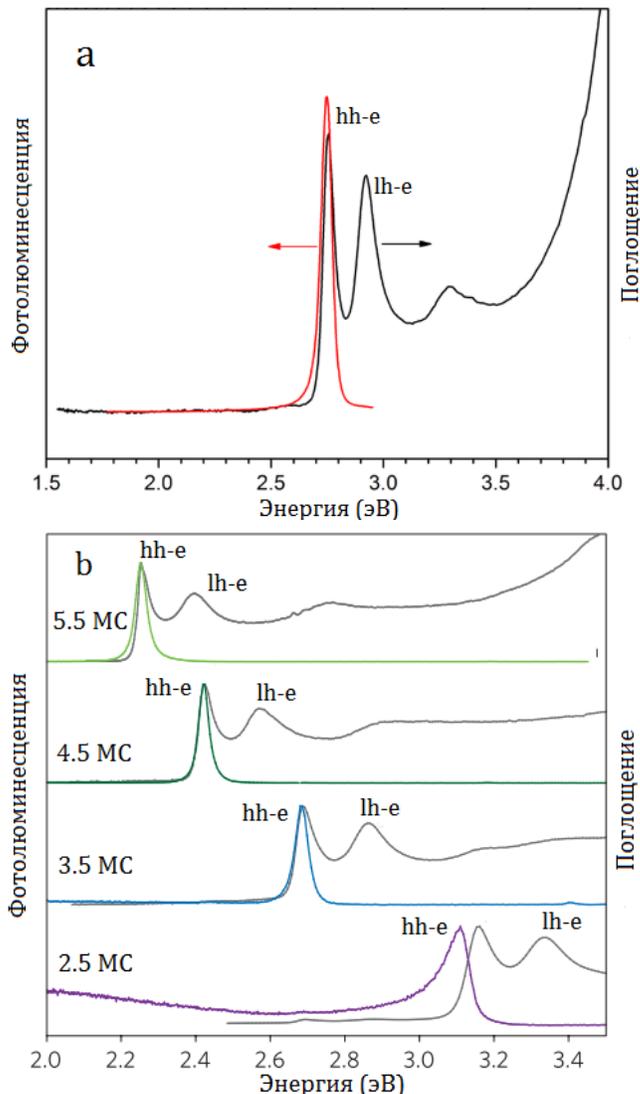


Рисунок 24. Спектры поглощения и фотолюминесценции (a) вюрцитной и (b) сфалеритной модификаций двумерных наночастиц CdSe. Толщина наночастиц в (b) указана в монослоях (МС).

Отсутствие неоднородного уширения в спектрах поглощения и излучения двумерных наночастиц халькогенидов кадмия является прямым следствием их

атомарно-точных толщин. Благодаря атомарно-точной толщине, эти частицы показывают полосы излучения с шириной на полувысоте в диапазоне 10 – 20 нм, что делает их наиболее монохроматичными источниками излучения среди коллоидных полупроводниковых наноструктур [8,98]. Отсутствие неоднородного уширения было установлено измерениями спектров отдельных наночастиц [9,96]. Результаты показывают, что ширина полосы излучения одной наночастицы CdSe практически идентична ширине полосы ансамбля наночастиц в растворе (рис.25), что подтверждает исключительно высокую однородность наночастиц по толщине [9].

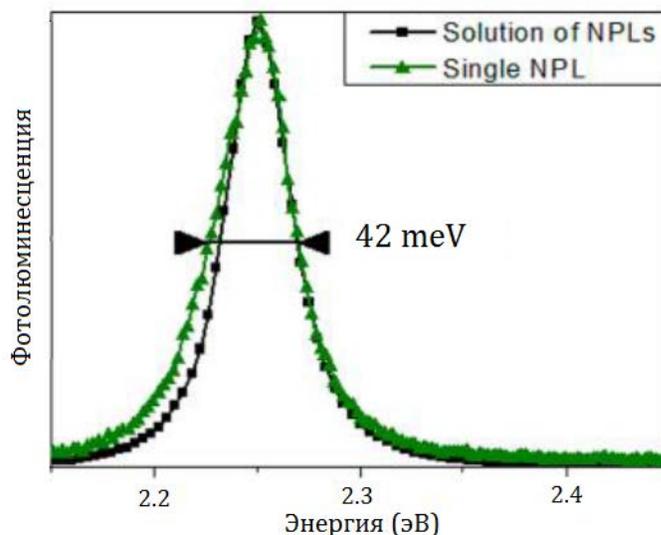


Рисунок 25. Спектры фотолюминесценции ансамбля (черная линия) и одиночной (зеленая линия) двумерной наночастицы CdSe.

Следует отметить, что при уменьшении поперечных размеров двумерных наночастиц CdSe менее чем на 10 нм наблюдаются высокоэнергетические сдвиги в полосах поглощения и излучения. Данный эффект обусловлен появлением латерального квантования экситонов [110,111]. Однако эти сдвиги малы по сравнению со сдвигами, наблюдаемыми при росте толщины наночастиц.

Благодаря ультратонким толщинам в нанометровом диапазоне двумерные наночастицы халькогенидов кадмия характеризуются гигантской силой осциллятора перехода, что обуславливает ультракороткие времена жизни носителей заряда (200-300 пс для CdSe) и большие сечения поглощения [9,101,112]. Так, например, экспериментальные результаты, представленные в работах [111,113], показали, что поперечное сечение поглощения двумерных наночастиц халькогенидов кадмия значительно выше величин, характерных для сферических и одномерных наночастиц. Кроме того, в работе [111] показано, что поперечное сечение поглощения двумерных наночастиц халькогенидов кадмия определяется их латеральными размерами и может быть варьировано путем изменения их размеров. Большие коэффициенты поглощения

двумерных наночастиц халькогенидов кадмия делают их интересными для оптоэлектроники, фотовольтаики и люминесцентных солнечных концентраторов.

Другой характерной особенностью двумерных наночастиц халькогенидов кадмия является практически нулевой (<2 нм) стоксовый сдвиг между первой полосой поглощения и полосой излучения (рис.24). Благодаря этому излученные наночастицами фотоны могут быть эффективно перепоглощены соседними наночастицами [114]. При высоких концентрациях наночастиц этот эффект приводит к подавлению интенсивности излучения [10]. Наблюдаемые малые стоксовые сдвиги для двумерных наночастиц подтверждают высокую однородность наночастиц по толщинам.

Квантовый выход излучения двумерных наночастиц халькогенидов в основном определяются условиями их роста. Вюрцитная модификация двумерных наночастиц халькогенидов кадмия характеризуется относительно небольшим квантовым выходом излучения [33]. Это связано с низкими температурами их роста, что обуславливает большое количество безызлучательных дефектов. Благодаря высокой температуре роста сфалеритная модификация наночастиц характеризуется высокими квантовыми выходами излучения, достигающими 50% [101].

Необходимо отметить, что благодаря двумерной электронной структуре двумерные наночастицы халькогенидов кадмия характеризуются быстрой термализацией горячих носителей (несколько пс) [115] и подавленной Оже-рекомбинацией носителей заряда [116], что требуется для дизайна лазеров и светодиодов. Благодаря этим уникальным свойствам, а также большим сечениям поглощения и высоким квантовым выходам фотолюминесценции двумерные наночастицы халькогенидов кадмия позволили достичь низких порогов усиленного спонтанного излучения и лазерной генерации [117–119].

1.8. Коллоидные двумерные твердые растворы халькогенидов кадмия

Двумерная электронная структура и узкие полосы излучения двумерных наночастиц халькогенидов кадмия делают их интересными для широкого спектра приложений, включая светодиоды и лазеры [8]. Как было показано выше, длина волны излучения двумерных наночастиц халькогенидов кадмия определяется их толщиной. Благодаря атомарно-точным толщинам и отсутствию неоднородного уширения эти наночастицы характеризуются фиксированными полосами поглощения и излучения, которые соответствуют заданным толщинам наночастиц. Однако для разных приложений требуется оптимизация длины волны излучения, стабильности и квантового выхода излучения наночастиц. Для достижения этой цели были разработаны методы синтеза двумерных твердых растворов и гетероструктур. Подобно объемным полупроводниковым твердым растворам, положения полос поглощения и излучения нанокристаллических твердых растворов определяются их составом. В первом приближении оптоэлектронные свойства нанокристаллических твердых растворов могут быть описаны с помощью закона Вегарда [120]. Основным преимуществом нанокристаллических твердых растворов является возможность варьирования полос поглощения и излучения в широком диапазоне, не меняя размера наночастиц [121,122]. В настоящее время разработаны методы получения однородных двумерных твердых растворов CdS_xSe_{1-x} [123,124] и $CdSe_xTe_{1-x}$ [125]. Синтез этих

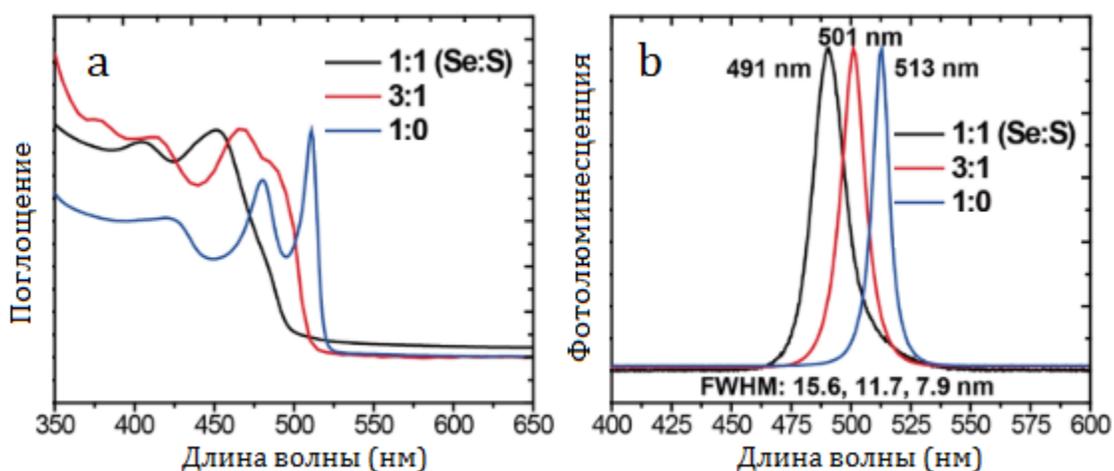


Рисунок 26. Спектры (а) оптического поглощения и (б) фотолюминесценции двумерных твердых растворов $CdSe_{1-x}S_x$ с толщиной 4.5 МС.

твердых растворов аналогичен синтезу однокомпонентных наночастиц, за исключением введения прекурсора третьего атома. В работе [123] была продемонстрирована возможность варьирования полосы излучения двумерных наночастиц CdS_xSe_{1-x} с толщиной 3.5 нм в диапазоне 377 – 464 нм путем изменения их состава. Эти наночастицы характеризовались большими латеральными размерами (> 100 нм) и однородным распределением атомов по объему [123]. Авторами работы [124] была разработана методика синтеза двумерных твердых растворов CdS_xSe_{1-x} с толщиной 4.5 нм. Ими было показано, что с ростом концентрации серы полосы поглощения и излучения наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ 4.5 нм сдвигаются в сторону высоких энергий (рис.26). Также было установлено, что с увеличением концентрации серы увеличивается ширина полосы излучения двумерных наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ (рис.26) [123,124].

Оптические свойства двумерных твердых растворов $CdSe_xTe_{1-x}$ существенно отличаются от наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$. Для двумерных твердых растворов $CdSe_xTe_{1-x}$ также как для объемных твердых растворов $CdSe_xTe_{1-x}$ характерна нелинейная зависимость энергии запрещенной зоны от состава (рис.27) [125]. Ширина полосы излучения наночастиц $CdSe_xTe_{1-x}$ определяется составом наночастиц и увеличивается с уменьшением концентрации теллура. Для этих наночастиц характерны большие стоксовы сдвиги.

Варьирование распределения элементов по объему наночастиц позволяет более гибко контролировать оптические и электронные свойства нанокристаллических

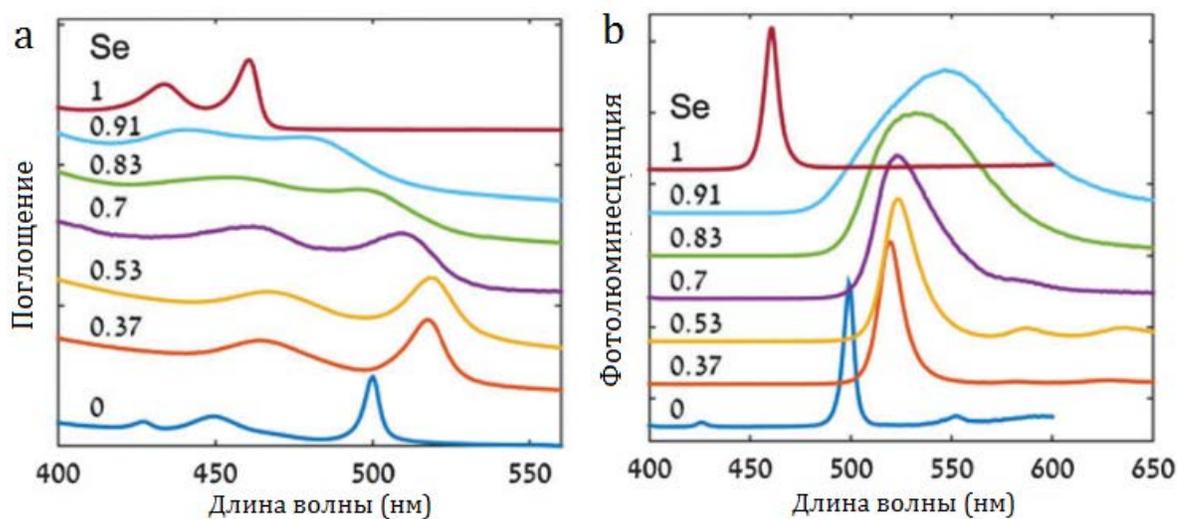


Рисунок 27. Спектры (а) оптического поглощения и (б) фотолюминесценции двумерных твердых растворов $CdSe_xTe_{1-x}$

твердых растворов [126]. Так, например, в работе [57] было показано, что градиентная структура наночастиц CdS_xSe_{1-x} позволяет отделить носители заряда от поверхностных состояний. Авторами работы [121] было показано, что длина волны излучения наночастиц $CdSe_xTe_{1-x}$ определяется пространственным распределением анионов в них.

1.9. Гетероструктуры на основе двумерных наночастиц халькогенидов кадмия

Альтернативным способом варьирования и улучшения оптических и электронных свойств полупроводниковых наночастиц является создание гетероструктур на их основе [15,82]. Гетероструктуры на основе двумерных наночастиц халькогенидов кадмия могут быть получены в основном в двух формах: гетероструктуры типа «ядро-корона» и «ядро-оболочка» (рис.28) [7,8]. Механизм роста оболочки определяет тип получаемой гетероструктуры. В случае гетероструктур ядро-корона процедура роста короны аналогична процедуре латерального наращивания чистых двумерных наночастиц халькогенидов кадмия [105], за исключением введения в реакционную смесь другого анионного прекурсора. Эпитаксиальный рост оболочки происходит вдоль латеральных направлений двумерных наночастиц (рис.28). Причем толщина оболочки в точности соответствует толщине ядра гетероструктуры [127]. По методике латерального разрастания оболочки были получены гетероструктуры ядро-корона составов: $CdSe/CdS$ [127,128] и $CdS/CdSe$ [129], $CdSe/CdTe$ [130,131] и $CdSe/CdSe_{1-x}Te_x$ [132,133].

В случае гетероструктур ядро-оболочка эпитаксиальный рост оболочки происходит по толщине наночастиц (рис.28). Группой Дюбертре [134] была разработана методика одноступенчатого синтеза гетероструктур $CdSe/CdS$ и $CdSe/Cd_{1-x}Zn_xS$, которая основана на образовании сероводорода в результате реакции тиоацетамида с октиламином. Согласно этой методике, реакция сероводорода с поверхностными атомами кадмия наночастиц $CdSe$ приводит к формированию атомарного монослоя серы на их поверхности. Далее введение катионного прекурсора (олеата кадмия) приводит к формированию монослоя оболочки CdS . С увеличением времени синтеза увеличивается толщина оболочки [134]. Хотя полученные наночастицы характеризовались

относительно высокими квантовыми выходами излучения (60–80%), данная методика не позволяет контролировать положение полосы излучения наночастиц [134,135].

Группой Талапина был разработан коллоидный метод послойного осаждения оболочки, позволяющий контролировать толщину оболочки с атомарной точностью [136]. Данный метод был разработан по аналогии с методом атомно-слоевого осаждения (метод молекулярного наслаивания), который позволяет осаждать тонкие пленки с атомарно точной толщиной посредством серии самоограничивающихся полуреакций [137]. В работе [136] показано, что послойное осаждение оболочки может быть

проведено путем последовательного переноса наночастиц или прекурсоров между несмешивающимися полярной и неполярной фазами, что позволяет избавиться от избытка прекурсоров. В рамках этой работы послойное осаждение CdS на поверхности двумерных наночастиц CdSe осуществлялось в полярной фазе (в формамиде). Для этого к дисперсии наночастиц в толуоле был добавлен раствор сульфида аммония. Вследствие замещения лигандов наночастиц монослоем серы наблюдался переход наночастиц из неполярной фазы в полярную. Затем полярная фаза, содержащая наночастицы, промывалась несколько раз для избавления от остатка прекурсора серы.

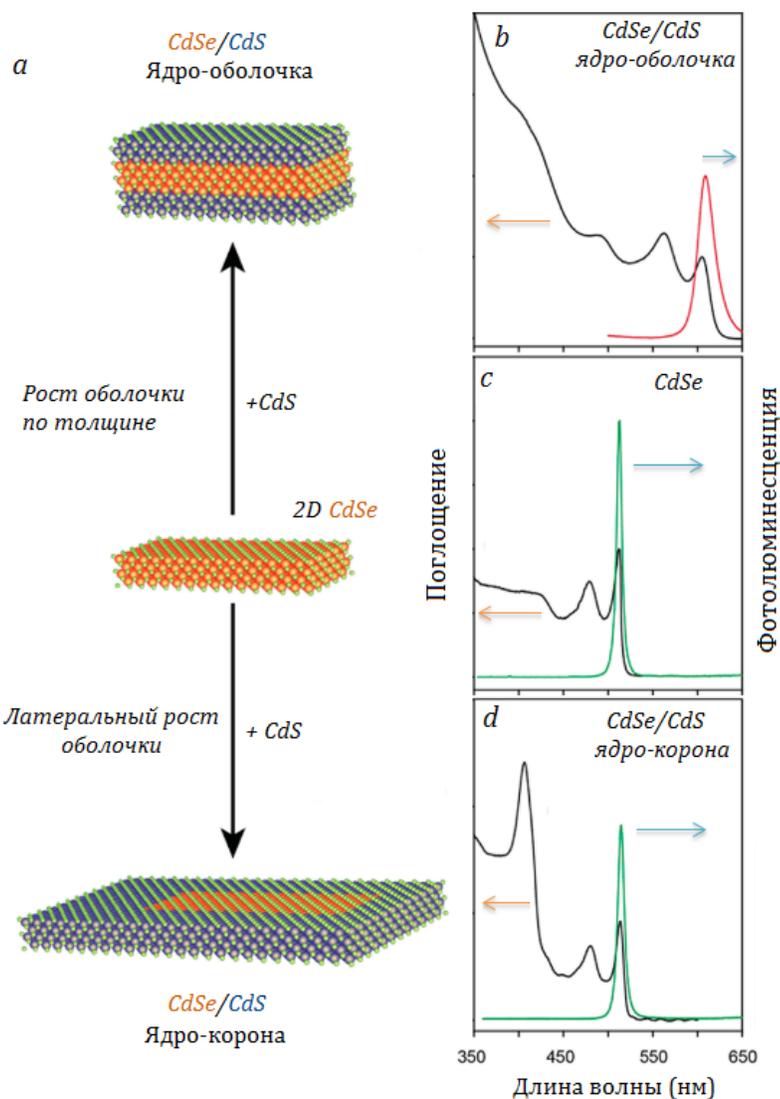


Рисунок 28. (а) Основные типы двумерных гетероструктур и механизм их роста на примере системы CdSe-CdS. (б) Спектры поглощения и излучения наночастиц CdSe 4.5 МС и гетероструктур CdSe/CdS типа «ядро-оболочка» и «ядро-оболочка» на их основе.

Далее, добавление ацетата кадмия к смеси привело к росту монослоя кадмия, который завершил цикл осаждения одного монослоя CdS. После этого смесь промывалась и описанная выше процедура последовательно повторялась несколько раз для увеличения толщины оболочки [136]. Следует отметить, что рост оболочки согласно этому методу осуществляется при комнатной температуре и не сопровождается формированием побочных продуктов. Полученные по данной методике двумерные гетероструктуры CdSe/CdS характеризовались относительно высокими квантовыми выходами фотолюминесценции (20 – 40 %) и узкими полосами излучения (~20 нм). Увеличение толщины оболочки от 1 до 7 нм позволило варьировать длину волны излучения в диапазоне 571 – 655 нм [136].

Для увеличения квантового выхода излучения наночастиц были разработаны высокотемпературные методы роста оболочки [138–141]. В работе [138] рост оболочки двумерных гетероструктур CdSe/CdS проводился при 300 °С. Полученные гетероструктуры характеризовались фотолюминесценцией в диапазоне 660-670 нм с

квантовыми выходами излучения 50-60 %.
Группа Демира разработала метод высокотемпературного роста гетероструктур CdSe/ZnS [140] и CdSe/Cd_{1-x}Zn_xS [141], характеризующихся высокими квантовыми выходами фотолюминесценции (>95 %). Эти гетероструктуры также характеризовались высокой термо- и фотостабильностью.

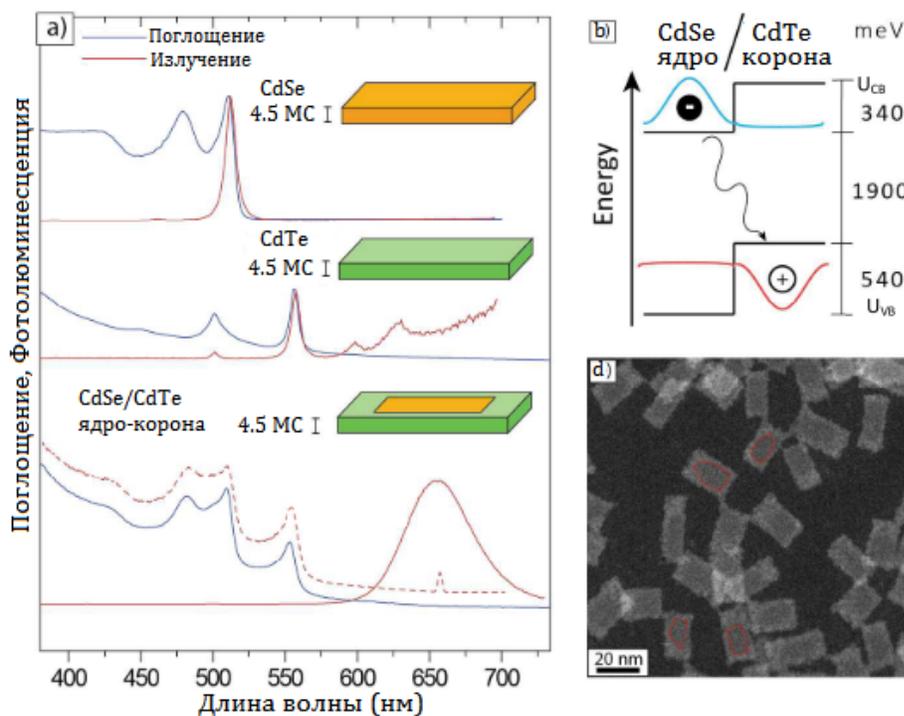


Рисунок 29. (а) Оптические спектры однофазных наночастиц и гетероструктур CdSe/CdTe типа ядро-корона. (б) Локализация и рекомбинация зарядов в гетероструктуре CdSe/CdTe. Микрофотография ПЭМ гетероструктур CdSe/CdTe.

Хотя оптимизация условий роста позволяет получать гетероструктуры с узкими

полосами излучения (~ 20 нм), из-за быстрого роста оболочки при высоких температурах контроль толщины оболочки затруднен. Следовательно, гетероструктуры, полученные при высоких температурах, излучают в красном диапазоне (>600 нм).

Оптические и электронные свойства гетероструктур ядро-корона и ядро-оболочка существенно отличаются. В случае гетероструктур ядро-корона рост короны оставляет практически неизменными положения полос поглощения исходных наночастиц (рис.28 и 29). Это объясняется тем, что рост короны не сопровождается изменением толщины наночастиц, а только увеличивает их латеральные размеры. Рост короны приводит к появлению новых узких полос поглощения, которые соответствуют поглощению материала короны (рис.28 и 29). Однако длина волны излучения гетероструктур ядро-корона определяется взаимным расположением энергетических зон материала ядра и короны. Так, например, в гетероструктурах ядро-корона CdSe/CdS, которые относятся к гетеропереходу квази-типа I, фотовозбужденные носители заряда локализуются и рекомбинируют в ядре наночастиц. Благодаря этому рост короны оставляет практически неизменной длину волны излучения ядра наночастиц (рис.28) [127,128]. В случае наночастиц ядро-корона CdSe/CdTe, которые относятся к гетеропереходу II типа, фотовозбужденные носители заряда пространственно разделяются, электроны локализуются в ядре (CdSe), в то время как дырки локализуются в короне (CdTe) наночастиц (рис.29). Благодаря пространственному разделению носителей заряда для этих наночастиц характерны большие стоксовы сдвиги, большие времена излучательной рекомбинации и широкие полосы излучения [130,133,142].

В отличие от гетероструктур ядро-корона, рост оболочки в случае гетероструктур ядро-оболочка вызывает большие красные сдвиги в полосах поглощения и излучения (рис.28). Красные сдвиги, индуцированные ростом оболочки, характерны как для гетероструктур типа I (CdSe/ZnS, CdS/ZnS), так и для гетероструктур квази-типа I (CdSe/CdS) [134,136,140,143]. Это связано с тем, что рост оболочки по толщине наночастиц приводит к значительному увеличению диэлектрической константы вокруг ядра, что значительно снижает энергию связи экситонов [127]. Благодаря этому носители заряда (преимущественно электроны) делокализуются по объему гетероструктур, что приводит к красному сдвигу полос поглощения и излучения [136,139].

Представленные выше данные показывают, что двумерные гетероструктуры типа ядро-оболочка являются наиболее привлекательными кандидатами для светоизлучающих устройств благодаря узким полосам излучения, высоким квантовым выходам фотолюминесценции и повышенной стабильности. Однако эти гетероструктуры были получены с использованием толстых популяций двумерных наночастиц CdSe (4.5 и 5.5 МС) в качестве ядра и характеризуются фотолюминесценцией в диапазоне 570 – 670 нм. Следовательно, эти гетероструктуры могут быть использованы в качестве люминофоров, излучающих в красной области спектра. Однако для создания светодиодов белого света также необходимы люминофоры, излучающие в зеленом и синем диапазонах видимого спектра. Гетероструктуры, излучающие в указанных диапазонах, могут быть получены с использованием более тонких популяций двумерных наночастиц CdSe (3.5 или 2.5 МС) или твердых растворов $CdSe_{1-x}S_x$ в качестве материала ядра. С другой стороны, синтез популяций наночастиц CdSe большой толщины (>3.5 МС) затруднен и обычно сопровождается образованием побочных продуктов [17,101]. Это существенно затрудняет масштабирование производства гетероструктур на их основе. С этой точки зрения, популяция двумерных наночастиц CdSe с толщиной 3.5 МС, которая может быть получена без примесей других популяций при относительно низких температурах, является перспективной для массового производства функциональных двумерных гетероструктур. В рамках данной работы будет рассмотрен синтез гетероструктур ядро-оболочка на основе двумерных наночастиц CdSe и твердых растворов $CdSe_{1-x}S_x$ с толщиной 3.5 МС.

1.10. Светоизлучающие устройства на основе коллоидных полупроводниковых наночастиц

В настоящее время примерно 20% глобального электропотребления приходится только на освещение [1]. Предполагается, что замена традиционных источников света (лампы накаливания, флуоресцентные лампы) светодиодами белого света позволит сократить потребление электроэнергии на освещение на 50% [3,80]. В основном современные светодиоды получают путем комбинирования полупроводникового чипа, являющегося источником коротковолнового синего излучения, с неорганическим люминофором на основе редкоземельных элементов (преимущественно иттрий-алюминиевый гранат, легированный церием) [5]. Современные коммерческие светодиоды белого света характеризуются значительно улучшенной световой отдачей (120–200 лм/Вт) по сравнению с традиционными источниками света (<100 лм/Вт) и уже используются в качестве источника общего освещения [3]. Однако, оптимизация фотометрических свойств этих устройств значительно затруднена из-за широких (50–100 нм) полос излучения люминофоров на основе редкоземельных элементов [144]. Эти светодиоды обычно характеризуются относительно плохой цветопередачей и высокой коррелированной цветовой температурой. С другой стороны, в связи с большим спросом на высокоэффективные и дешевые светоизлучающие устройства редкоземельные люминофоры в настоящее время сталкиваются с проблемой снабжения. Следовательно, разработка дешевых люминесцентных материалов с варьируемыми оптическими свойствами, которые могли бы заменить редкоземельные люминофоры в светоизлучающих устройствах, является актуальной задачей [4,5].

Следует отметить, что излучение материалов, применяющихся в качестве люминофоров, в основном характеризуется несколькими фотометрическими параметрами, включая координаты цветности, коррелированную цветовую температуру и индекс цветопередачи. Координаты цветности используются для указания цвета источника света, воспринимаемого человеческим глазом. Воспринимаемый цвет источника описывается посредством определения соответствующих координат цветности на стандартной диаграмме хроматичности, предложенной Международной комиссией по освещению (CIE) в 1931 году (рис.30). Для этого используют функции цветового соответствия и диаграмму хроматичности CIE

1931, определенные комитетом CIE [145]. Коррелированная цветовая температура используется для описания оттенка белого цвета. Связь между цветом и температурой проистекает из излучения абсолютно черного тела. Координаты цветности излучения абсолютно черного тела образуют Планковский локус на диаграмме хроматичности, как показано на рис.30 [145]. Если координаты цветности источника света попадают на Планковский локус, то соответствующая температура излучения абсолютно черного тела представляет его цветовую температуру. Когда координаты цветности источника света не попадают на Планковский локус, для определения цветовой температуры источника используется коррелированная цветовая температура. Коррелированная цветовая температура источника определяется путем преобразования координат (x,y) в (u',v') и нахождения цветовой температуры ближайшей точки Планковского локуса к источнику на диаграмме хроматичности (u',v') [145]. Индекс цветопередачи – это показатель способности источника света отражать истинные цвета освещаемых объектов. Индекс цветопередачи принимает значения от -100 до 100, где индекс цветопередачи 100 представляет собой наилучшую способность цветопередачи [80]. Способность цветопередачи тестируемого источника освещения оценивается путем сравнения его с эталонным источником света, в качестве которого используется излучатель черного тела с отличным индексом цветопередачи 100 [145,146]. Подробная

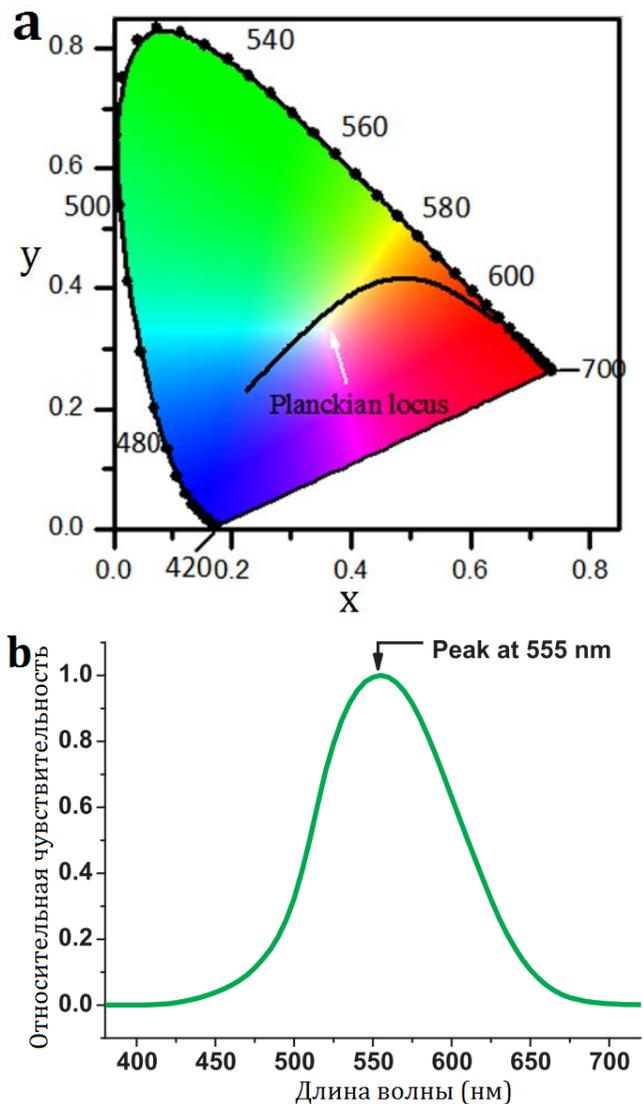


Рисунок 30. (а) Диаграмма хроматичности CIE 1931. Планковский локус показан черной линией. (б) Спектральная зависимость относительной чувствительности человеческого глаза.

информация о вышеперечисленных фотометрических параметрах и детальное описание способов их определения представлены в работах [80,145,146].

Следует отметить, что для оценки эффективности источника белого света необходимо учитывать функцию спектральной чувствительности человеческого глаза (фотопическая функция). Как показано на рис.30b, функция фотопической спектральной чувствительности человеческого глаза имеет максимум при 555 нм [145]. Для характеристики эффективности источников белого света используются такие величины, как световая эффективность излучения (*Luminous efficiency of radiation, (LER)*) и световая отдача (*Luminous efficiency, (LE)*) [80,145]. Световая эффективность излучения показывает относительную оптическую мощность спектра излучения, воспринимаемого человеческим глазом, по сравнению с общей оптической мощностью излучения и определяется формулой 9. Источники белого света, имеющие как можно более высокую световую эффективность излучения, являются предпочтительными, поскольку это означает, что на тех длинах волн, где глаз не чувствителен, излучается меньше оптической энергии. Световая отдача представляет собой отношение оптической мощности спектра излучения, воспринимаемого человеческим глазом, к входной электрической мощности (P_{el}). Световая отдача источника белого света вычисляется по формуле 10 [80]. Из выражений 9 и 10 следует, что световая отдача связана со световой эффективностью излучения посредством эффективности конверсии электрической энергии в оптическое излучение (выражение 11).

$$LER = \frac{628 \int P(\lambda)v(\lambda)d\lambda}{\int P(\lambda)d\lambda} \left[\frac{\text{лм}}{\text{Вт}_{\text{опт}}} \right], \quad (9)$$

$$LE = \frac{628 \int P(\lambda)v(\lambda)d\lambda}{P_{el}} \left[\frac{\text{лм}}{\text{Вт}_{\text{эл}}} \right], \quad (10)$$

где $P(\lambda)$ – спектральное распределение мощности излучения, $v(\lambda)$ – функция фотопической чувствительности и P_{el} – входная электрическая мощность.

$$LE = LER * \frac{\int P(\lambda)d\lambda}{P_{el}} \left[\frac{\text{лм}}{\text{Вт}_{\text{эл}}} \right], \quad (11)$$

Коллоидные полупроводниковые структуры являются потенциальными кандидатами для создания дешевых и высокоэффективных светоизлучающих устройств. Исключительно узкие (<30 нм) и варьируемые полосы излучения, высокие квантовые выходы и широкие полосы возбуждения полупроводниковых наночастиц делают их идеальными материалами для замены неорганических люминофоров в светодиодах [5,6]. Гибко варьируемые полосы излучения полупроводниковых наночастиц позволяют не только улучшить фотометрические свойства светодиодов, но также значительно повысить эффективность этих устройств [42,147,148]. В работе [149] показана возможность получения светодиода с использованием нанокристаллических твердых растворов состава Zn-Ag-In-S и Zn-Cu-In-S. Излучение данного светодиода характеризовалось отличным индексом цветопередачи 97 при коррелированной цветовой температуре 3500 К. По принципу работы светодиоды на основе коллоидных полупроводниковых наночастиц могут быть разделены на две категории: электролюминесцентные и фотолюминесцентные (рис.30) [150].

В электролюминесцентных устройствах коллоидные полупроводниковые

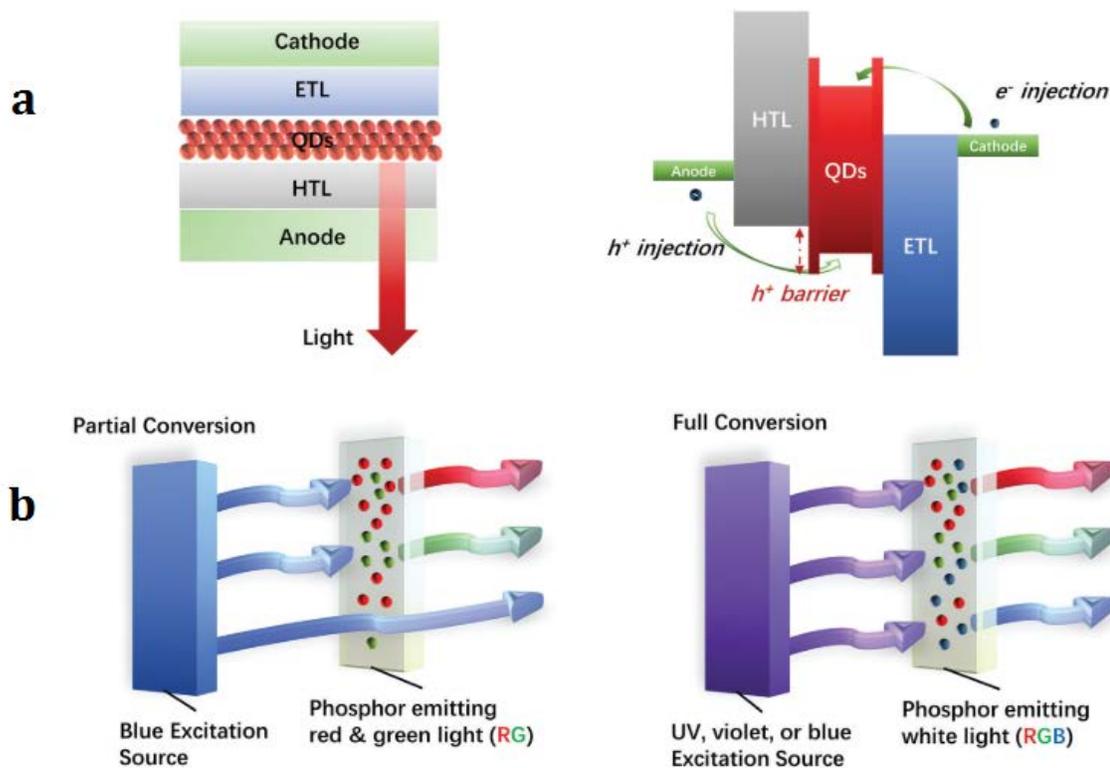


Рисунок 31. Структура (а) электролюминесцентного и (б) фотолюминесцентного светодиода на основе коллоидных полупроводниковых наночастиц.

наночастицы обычно упаковываются между органическим электрон- и неорганическим дырочно-проводящими материалами (рис.31 а). Электролюминесценция вызывается протекающим электрическим током в результате излучательной рекомбинации инжектированных носителей заряда в полупроводниковых частицах (рис.31 а). Используя смесь наночастиц, излучающих в синем, зеленом и красном диапазонах спектра, можно генерировать белый свет [151,152]. В настоящее время электролюминесцентные светодиоды на основе полупроводниковых наночастиц характеризуются относительно малыми эффективностями светоизлучения, что в основном обусловлено сложностью инжекции носителей заряда из-за потенциального барьера, вызванного лигандами наночастиц [80,151]. Для повышения эффективности электролюминесцентных устройств на основе полупроводниковых наночастиц необходимо снизить потери, связанные с инжекцией заряда, и увеличить квантовый выход излучения наночастиц.

В фотолюминесцентных светодиодах возбуждение активной среды (обычно тонкий полимерный композит на основе полупроводниковых наночастиц) осуществляется оптическим путем (рис.31 b). В качестве источника оптического возбуждения обычно используют полупроводниковые чипы с УФ или синим излучением. Эффективность оптического возбуждения коллоидных полупроводниковых наночастиц высокая, что приводит к большим значениям световой отдачи. Для генерации белого света композит на основе смеси наночастиц, излучающих в синей, зеленой и красной областях видимого спектрального диапазона, комбинируют с УФ-чипом [153]. Альтернативным

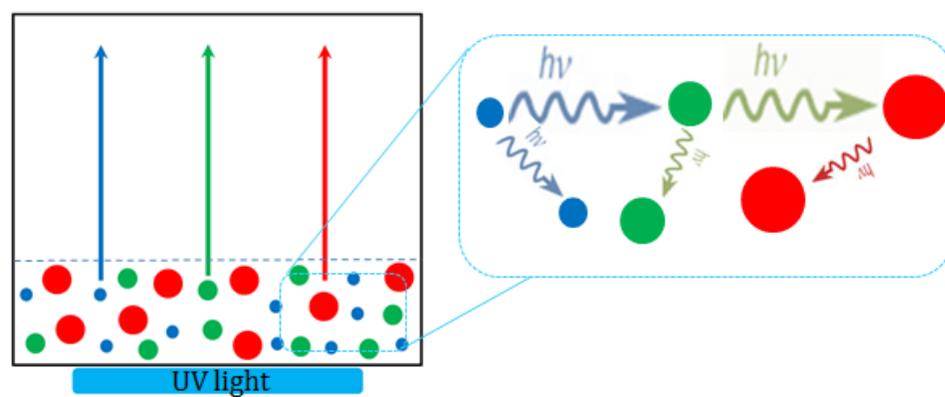


Рисунок 32. Реабсорбция фотонов в смеси коллоидных полупроводниковых наночастиц. Волнообразные стрелки схематично показывают процессы реабсорбции излучения в многофазной системе.

способом генерации белого света является комбинирование наночастиц, излучающих в зеленом и красном диапазонах, с синим чипом [149,154] (рис.31 b). В этом случае белый свет генерируется благодаря частичной конверсии синего излучения источника в зеленое и красное излучение. Фотометрические и оптические свойства светодиодов белого света определяются концентрациями используемых полупроводниковых наночастиц [149,154,155]. Использование коллоидных полупроводниковых наночастиц в качестве люминофора позволяет получать светодиоды с насыщенными цветами, широким цветовым охватом и большими коэффициентами цветопередачи, что важно для широкого спектра применений. Так, например, в работе [154] продемонстрированы прототипы светодиодов, полученных комбинированием наночастиц CuInS_2 , излучающих при 535 и 600 нм с синим чипом. Эти светодиоды характеризовались превосходным индексом цветопередачи 95 и цветовой температурой, варьирующейся в диапазоне 4600-5600 К. Световая отдача (LE) этих светодиодов в основном определяются квантовым выходом излучения использованных наночастиц и эффективностью источника возбуждения. Однако, несмотря на то, что современный коллоидный синтез позволяет получать наночастицы с высокими квантовыми выходами излучения (до 99 %), световая отдача устройств на основе полупроводниковых наночастиц ограничена (<110 лм/Вт) [154,156,157]. Это в основном связано с уменьшением интенсивности излучения наночастиц при высоких концентрациях, которые требуются для создания светоизлучающих устройств [24]. Ослабление интенсивности излучения наночастиц обусловлено эффективной реабсорбцией излучения наночастиц другими наночастицами и процессом безызлучательного резонансного переноса энергии (FRET) возбуждения между наночастицами. В отличие от органических и редкоземельных люминофоров, реабсорбция излучения выражена в случае полупроводниковых наночастиц из-за их широких полос поглощения. В случае безызлучательной резонансной передачи энергии, возбужденная частица (донор) передает энергию возбуждения соседней частице (акцептор) посредством диполь-дипольного взаимодействия [158,159]. Эти эффекты усиливаются при высоких концентрациях наночастиц [160,161]. Благодаря реабсорбции излученных фотонов и безызлучательного переноса энергии между частицами фотоновозбужденные носители заряда захватываются дефектными уровнями, что приводит к безызлучательной деактивации энергии возбуждения. Межфазная реабсорбция фотонов в смеси

наночастиц схематически представлена на рис.32. Сильная межфазная реабсорбция фотонов обусловлена широкими полосами возбуждения полупроводниковых наночастиц. В работе [160] было показано, что пространственное разделение наночастиц, излучающих в разных спектральных диапазонах, позволяет подавлять как межфазную реабсорбцию фотонов, так и межфазный безызлучательный перенос энергии. Реабсорбция излучения также характерна для систем, состоящих из полупроводниковых наночастиц и неорганических люминофоров [162]. Авторы работы [163] продемонстрировали возможность подавления реабсорбции излучения светодиода на основе наночастиц CdSe/ZnS и люминофора YAG:Ce путем пространственного разделения указанных фаз. Это приводило к значительному улучшению световой отдачи светодиода.

В работе [164] было детально исследовано влияние упаковки наночастиц на световую эффективность излучения светодиода. В рамках этой работы были рассмотрены полимерные матрицы: (а) с однородным распределением смеси

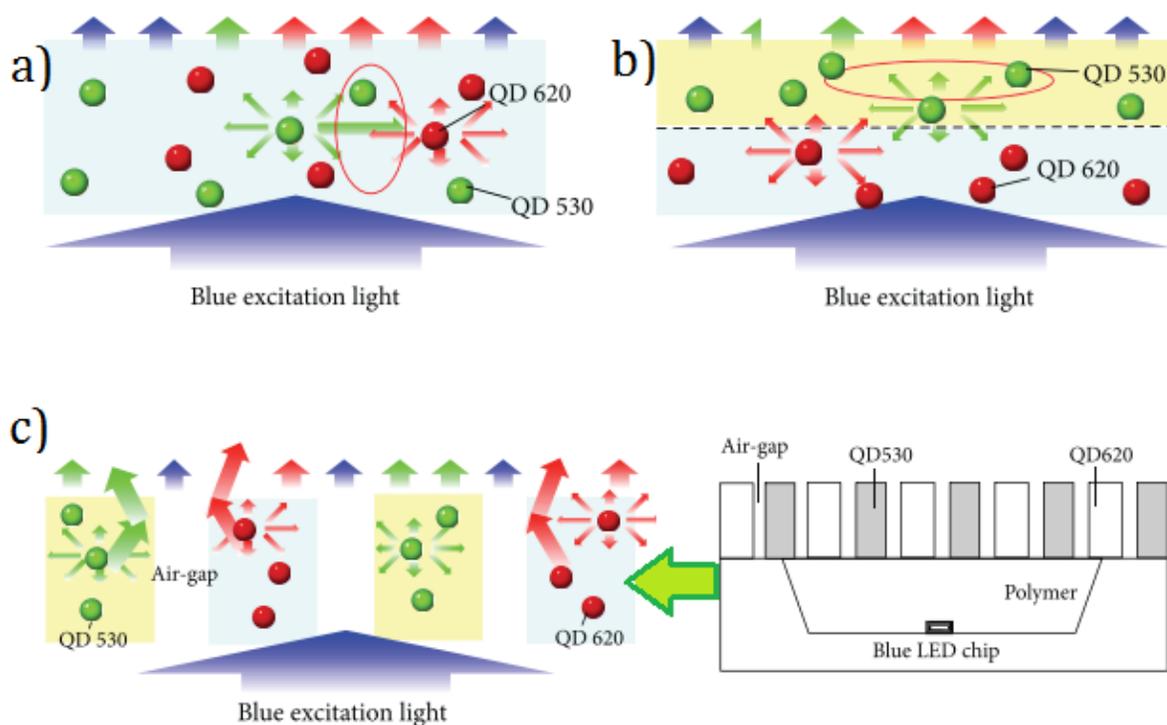


Рисунок 33. Основные способы упаковки наночастиц для подавления межфазной реабсорбции излучения. (а) Однородная смесь наночастиц; (б) Слоистая структура с прилегающими фазами; (с) 2D островковая структура с пространственно изолированными фазами. Зеленые и красные сферы схематично показывают наночастицы, излучающие при 530 и 620 нм соответственно.

наночастиц, (b) со слоистой структурой, в которой фазы были упакованы друг к другу, и (c) с 2D островковой структурой с фазами, изолированными друг от друга на расстоянии 60 нм (рис.33). Ими было показано, что полное подавление межфазной реабсорбции достигается в 2D островковой структуре и, следовательно, светодиоды на их основе обладают наибольшей эффективностью.

Несмотря на то, что вышеописанные методы позволяют значительно увеличить эффективность светодиодов, в этих устройствах не может быть достигнуто полное подавление эффектов реабсорбции и безызлучательного переноса энергии, поскольку повышенная реабсорбция и безызлучательный перенос энергии также характерны для наночастиц одного типа (рис.32). Это обусловлено относительно малыми (<10-15 нм) стоксовыми сдвигами между полосой первого экситонного поглощения и полосой излучения полупроводниковых наночастиц, что приводит к эффективной реабсорбции излученных фотонов самими излучателями. Например, в работе [165] было показано, что квантовый выход излучения наночастиц PbS в полимерной матрице определяется

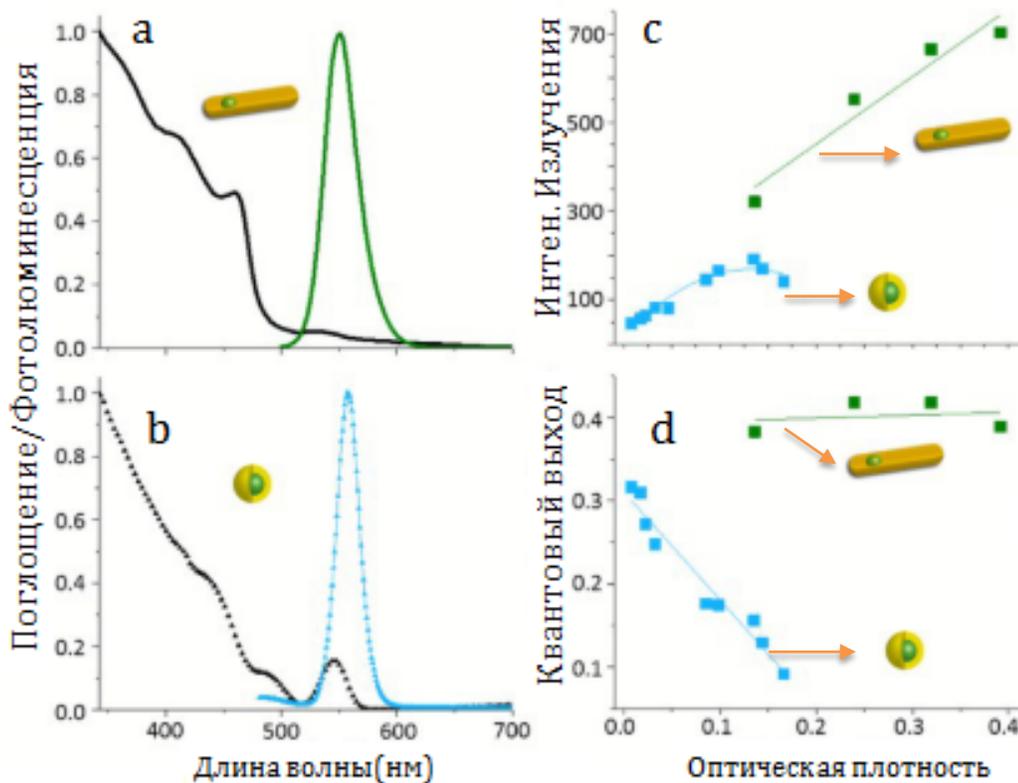


Рисунок 34. Спектры поглощения (черные линии) и излучения (цветные линии) (a) одномерных и (b) сферических гетероструктур CdSe/CdS; (c) и (d) зависимости интенсивности излучения и квантового выхода фотолюминесценции, указанных гетероструктур от их оптической плотности.

их концентрацией. Увеличение концентрации наночастиц в полимерной матрице привело к уменьшению квантового выхода излучения наночастиц на порядок величины [165]. Таким образом, обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что для достижения максимальной эффективности светодиода наночастицы должны характеризоваться подавленными реабсорбционными потерями, а разные фазы (наночастицы, излучающие в разных спектральных диапазонах) должны быть пространственно отделены друг от друга. Одним из основных подходов, который позволяет достичь подавления реабсорбции излучения и безызлучательного переноса энергии между однотипными наночастицами, является разработка гетероструктур [1,24]. Так, в работе [166] было показано, что эффекты реабсорбции излучения и безызлучательного переноса энергии подавлены в одномерных гетероструктурах CdSe/CdS. В этих гетероструктурах излучательная рекомбинация носителей заряда происходит в ядре наночастиц (CdSe), тогда как оболочка (CdS) вносит доминирующий вклад в поглощение из-за своей большей объемной доли. Благодаря этому перекрытие спектров оптического поглощения и излучения одномерных гетероструктур CdSe/CdS незначительно по сравнению с тем, что характерно для однокомпонентных наночастиц и сферических гетероструктур CdSe/CdS (рис.34 а и b). Это является причиной подавления реабсорбции излучения и безызлучательной передачи энергии в одномерных гетероструктурах CdSe/CdS. Как показано на рис.34 с и d, квантовый выход излучения одномерных гетероструктур CdSe/CdS в пределах погрешности не зависит от их концентрации в растворе, в то время как величина квантового выхода излучения сферических гетероструктур стремительно уменьшается с ростом их концентрации [166]. Благодаря этим уникальным свойствам одномерные гетероструктуры CdSe/CdS представляют интерес для создания высокоэффективных светодиодов. Таким образом, можно ожидать, что комбинирование одномерных гетероструктур, излучающих в синем, зеленом и красном диапазонах, по 2D островковой методике позволит создать светодиоды с высокой световой отдачей. Подавление реабсорбции также характерно для гетероструктур CdSe/CdS, имеющих морфологию тетраподов [69].

Альтернативным способом создания светодиодов с повышенной эффективностью является разработка наночастиц, непосредственно излучающих белый свет и не подверженных реабсорбции излучения и безызлучательной передаче энергии. Такие наночастицы существенно облегчили бы производство светодиодов, поскольку в этом

случае активный светоизлучающий слой будет содержать только наночастицы одного типа, и поэтому не требуется специальная структура для активного слоя, которая, как было показано выше, необходима для многофазных систем. Ранее генерация белого света однотипными наночастицами была показана с использованием сферических наночастиц CdSe [167,168], CdS [169,170], $Zn_xCd_{1-x}S$ [171] и ZnSe [172]. В этих наночастицах белый свет генерируется

благодаря комбинации полосы экситонного излучения с широкой полосой, связанной с рекомбинацией носителей заряда через дефектные состояния (рис.35 а) [169]. Благодаря относительно широкой полосе излучения, связанной с поверхностными состояниями, однотипные сферические наночастицы CdSe позволили достичь высоких коэффициентов цветопередачи до 87 при варьируемой цветовой температуре в диапазоне 3436 – 4500 К [173]. В работе [169] показано, что фотометрические свойства наночастиц CdS могут быть изменены в широком диапазоне путем варьирования условий синтеза. Авторы работы [168] продемонстрировали прототип светодиода на основе «магических» кластеров CdSe с индексом цветопередачи 89. Однако из-за

значительного перекрытия полосы экситонного излучения с полосой поглощения для этих наночастиц также характерна реабсорбция излучения и безызлучательная передача энергии. Это ограничивает световую отдачу светоизлучающих устройств, полученных на их основе (<12 лм/Вт) [168,171].

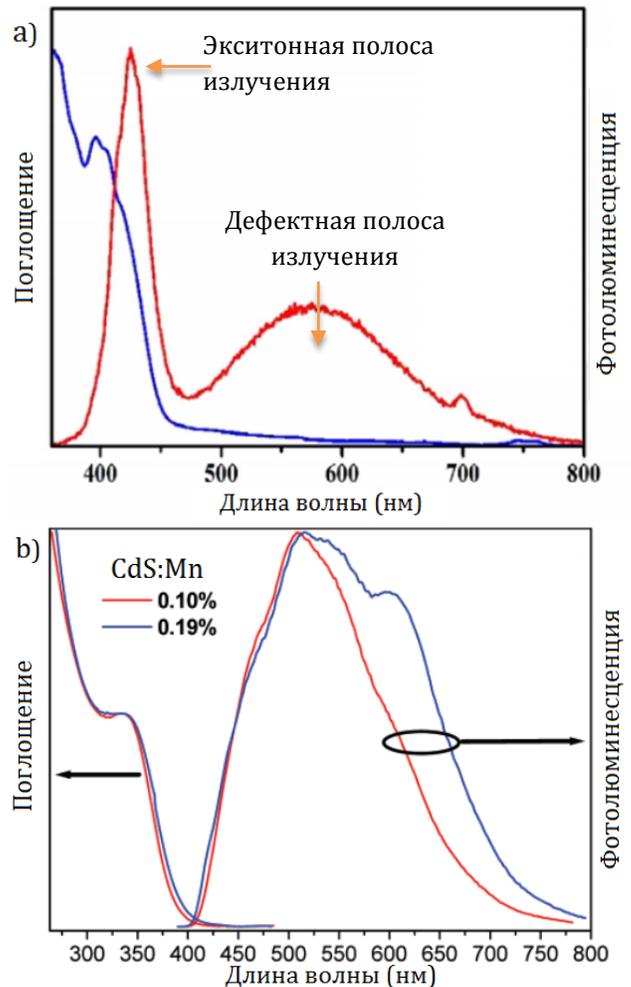


Рисунок 35. (а) Спектры поглощения (синяя линия) и излучения (красная линия) наночастиц CdS. (б) Спектры поглощения и излучения наночастиц CdS, легированных марганцем.

В работе [174] были получены наночастицы CdS, легированные марганцем, которые характеризовались разделенными спектрами поглощения и излучения (рис.35 b). В спектрах излучения этих наночастиц подавлена полоса экситонного излучения и присутствуют полосы, связанные с дефектным излучением и излучением примесных ионов Mn^{2+} (${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ переход d электронов). Излучение ионов Mn^{2+} обусловлено передачей энергии электрон-дырочной пары к локализованному иону Mn^{2+} . В этой работе также была показана возможность контроля фотометрических параметров наночастиц варьированием концентрации марганца. Благодаря разделенным спектрам поглощения и излучения эти наночастицы не подвержены реабсорбции излучения и безызлучательной передаче энергии. Однако квантовый выход излучения этих наночастиц составлял 2 %, что ограничивает их применение в реальных устройствах.

На сегодняшний день, однако, получение высоколюминесцентных наночастиц, непосредственно генерирующих белый свет и обладающих разделенными полосами поглощения и излучения, все еще остается сложной задачей [168,169]. Двумерные наночастицы халькогенидов кадмия представляют большой интерес для разработки светодиодов благодаря относительно высоким квантовым выходам излучения, большим сечениям поглощения и малым временам излучательной рекомбинации. Однако эффекты реабсорбции излучения и безызлучательной передачи энергии особенно сильно выражены в случае двумерных наночастиц халькогенидов кадмия. Это связано с практически полным отсутствием стокового сдвига между полосой экситонного поглощения и полосы излучения, что является характерной особенностью двумерных наночастиц халькогенидов кадмия [8,34]. Следовательно, интенсивность излучения этих наночастиц определяется их концентрацией и существенно снижается при высоких концентрациях [175]. Двумерные наночастицы халькогенидов кадмия имеют тенденцию образовывать столбчатые структуры при высоких концентрациях благодаря Ван-дер-ваальсовым взаимодействиям [10,114]. Это приводит практически к полному гашению фотолюминесценции наночастиц благодаря потерям, связанным с реабсорбцией излучения и безызлучательной передачей энергии [10]. Следовательно, разработка двумерных наночастиц халькогенидов кадмия, характеризующихся подавленной реабсорбцией излучения и безызлучательной передачей энергии, представляет большой интерес для создания высокоэффективных светоизлучающих устройств на их основе.

Высоколюминесцентные полупроводниковые наночастицы с пониженными реабсорбционными потерями и высоким квантовым выходом излучения также представляют большой интерес для создания высокоэффективных люминесцентных солнечных концентраторов [176].

1.11. Выводы и постановка задачи исследования

Коллоидные полупроводниковые наночастицы обладают большим потенциалом для создания дешевых, высококачественных и высокоэффективных светодиодов. Размерно-зависимые электронные и оптические свойства полупроводниковых наночастиц позволяют создать люминофоры с заданными оптическими характеристиками. Среди коллоидных полупроводниковых наноструктур, большое внимание привлекли двумерные наночастицы халькогенидов кадмия благодаря уникальным свойствам, характерным для двумерных систем, и отсутствию неоднородного спектрального уширения. Уникальные оптические и электронные свойства этих наночастиц обусловлены их атомарно-точной и нанометровой толщиной. Строгое квантование носителей заряда по толщине обуславливает чрезвычайно узкие полосы излучения (10 – 20 нм) для ансамбля наночастиц. Эти наночастицы характеризуются гигантской силой осциллятора перехода, что приводит к малым временам жизни носителей заряда и большим поперечным сечениям поглощения. Эти характеристики делают их привлекательными для создания светоизлучающих устройств. Однако эти частицы не проявляют непрерывно перестраиваемых полос поглощения и излучения, что сужает диапазон их возможного применения. В частности, в настоящее время в литературе отсутствуют подходы, позволяющие получать двумерные гетероструктуры, характеризующиеся узкими полосами излучения в зеленом диапазоне видимого спектра. С другой стороны, для двумерных наночастиц халькогенидов кадмия характерны повышенные реабсорбционные потери из-за практически полного отсутствия стоксового сдвига между полосами поглощения и излучения. Это ограничивает световую отдачу светоизлучающих устройств на их основе. Таким образом, разработка двумерных наночастиц халькогенидов кадмия, обладающих перестраиваемой полосой излучения и не подверженных эффекту реабсорбции излучения, является актуальной задачей.

В связи с этим в настоящей работе поставлены следующие задачи:

- Исследовать оптические свойства ультратонких наночастиц CdSe и показать возможность генерирования белого света с использованием этих наночастиц;

- Разработать методы снижения реабсорбции излучения двумерных наночастиц CdSe;
- Разработать методы варьирования оптических свойств двумерных наночастиц CdSe;
- Разработать метод синтеза ультратонких гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS с излучением, охватывающим зеленую и красную области видимого спектрального диапазона;
- Разработать метод модификации гетероструктур CdSe/CdS для подавления реабсорбции излучения и варьирования длины волны излучения;
- Исследовать зависимость оптических и электронных свойств полученных наноструктур от их состава, структуры и морфологии.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы и реагенты

В данной работе были использованы следующие материалы и реагенты: селен (осч), сера (осч), ацетат кадмия двухводный $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (чда), ацетат цинка двухводный $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (хч), олеиновая кислота (95%, Sigma Aldrich), триоктилфосфин (95%, Fluka), 1-октадецен (90%, Sigma Aldrich), ацетат меди моногидрат $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (99.9%, Sigma Aldrich), сульфид натрия девятиводный $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (хч), полиметилметакрилат со средней молярной массой 350 000 г/моль (Sigma Aldrich), ацетон (осч), толуол (хч), N-метилформамид (99%, Sigma Aldrich), ацетонитрил (99,9%, Sigma Aldrich).

2.2. Синтез образцов

В рамках данной работы были детально изучены условия формирования чистых популяций двумерных наночастиц CdSe с толщиной 2.5 и 3.5 МС, поскольку синтез однотипных наночастиц является критически важным как для исследования их фундаментальных свойств, так и для различных приложений в оптоэлектронике. Для этого нами была модифицирована методика синтеза двумерных наночастиц CdSe 3.5 МС, представленная группой Дюбертре. Нами было установлено, что популяция двумерных наночастиц CdSe с толщиной 3.5 МС может быть получена без примесей других фаз в диапазоне температур роста 180 – 210 °С. Также показано, что чистые наночастицы CdSe 2.5 МС могут быть получены при температуре роста равной 120 °С. Ниже представлены методики роста чистых популяций двумерных наночастиц CdSe с толщиной 2.5 и 3.5 МС.

Синтез двумерных наночастиц CdSe 2.5 МС: в кварцевую колбу с 5 мл октадецена добавляли 66.63 мг ацетата кадмия и 32 мкл олеиновой кислоты. Полученную смесь дегазировали в токе аргона в течение 30 мин. После чего смесь нагревали до 120 °С и инжесктировали 150 мкл 1 М раствора триоктилфосфинселенида, разбавленного в 350 мкл октадецена. Рост частиц при 120 °С продолжался в течение 90 мин. По окончании роста к смеси добавляли 0.5 мл олеиновой кислоты и смесь охлаждали до комнатной

температуры с помощью водяной бани. Полученные частицы осаждали добавлением ацетона и центрифугированием на 6000 об/мин. Далее полученный осадок растворяли в 2 мл гексана и заново осаждали по указанной выше методике. Полученные наночастицы были диспергированы в 2 мл гексана.

Для изучения зависимости оптических свойств наночастиц CdSe 2.5 МС от условий роста, температуру синтеза наночастиц варьировали в интервале 120 – 140 °С. Результаты показали, что чистая популяция наночастиц CdSe 2.5 МС может быть получена только при температуре синтеза 120 °С.

Синтез двумерных наночастиц CdSe 2.5 МС, легированных медью: условия роста наночастиц CdSe 2.5 МС, легированных медью, подобны условиям роста наночастиц CdSe 2.5 МС, за исключением введения различных количеств (20 – 400 мкл) раствора прекурсора меди в исходную смесь. Прекурсор меди получали растворением 15 мг $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в смеси 2 мл триоктилфосфина и 7 мл октадецена. Для очистки наночастиц от остатков прекурсоров по завершении роста наночастицы промывали 4 раза по указанной выше процедуре. Полученные наночастицы растворяли в 2 мл гексана. Количество введенного прекурсора меди и содержание меди в наночастицах ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Cd})$, мол.%) согласно результатам масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) представлены в таблице 3.

Таблица 3. Объем введенного прекурсора меди и составы наночастиц ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Cd})$ мол.%) согласно результатам ИСП-МС.

Объем прекурсора меди (мкл)	0	75	200	300	400
$\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Cd})$ согласно ИСП-МС (%)	0	0.401 ± 0.015	0.081 ± 0.005	0.05 ± 0.01	0.102 ± 0.005

Синтез двумерных наночастиц CdSe 3.5 МС: в кварцевую колбу с 10 мл октадецена добавляли 133 мг ацетата кадмия и 63 мкл олеиновой кислоты. Полученную смесь дегазировали в токе аргона при 170 °С в течение 30 мин. После чего смесь нагревали до 210 °С и инжестировали 100 мкл 1 М раствора триоктилфосфинселенида, разбавленного в 400 мкл октадецена. Стадия роста наночастиц при 210 °С продолжалась в течение 40 мин. По окончании роста к реакционной смеси добавляли 0.5 мл олеиновой кислоты и смесь охлаждали до комнатной температуры с помощью

водяной бани. Полученные наночастицы осаждали добавлением ацетона и центрифугированием на 5800 об/мин. Осевшие наночастицы растворяли в 2 мл гексана. По указанной выше процедуре наночастицы были еще раз промыты. Полученные наночастицы были растворены в 6 мл гексана.

Варьирование температуры синтеза показало, что популяция CdSe 3.5 МС может быть получена без примесей других популяций в интервале температур 180 – 210 °С. Это позволило нам исследовать зависимости оптических свойств двумерных наночастиц CdSe от температуры их синтеза.

Синтез двумерных наночастиц CdSe_{1-x}S_x: твердые растворы CdSe_{1-x}S_x, изученные в данной работе, имеют толщину 3.5 МС, поэтому далее для удобства образцы представлены без указания их толщин. Для синтеза наночастиц CdSe_{1-x}S_x, прекурсор селена (серы) приготовили растворением 79 (32) мг тонко перетертого порошка селена (серы) в 10 мл октадецена при 170 – 180 °С в токе аргона. Для синтеза наночастиц CdSe_{1-x}S_x, в кварцевую колбу добавляли 5 мл октадецена, 53.3 мг ацетата кадмия, 32 мкл олеиновой кислоты и смесь нагревали до 180 °С в токе аргона. По достижении 180 °С 1 мл раствора, приготовленного смешением прекурсоров селена и серы в разных объемных соотношениях, инжектировали в колбу. Рост частиц при 180 °С продолжался в течение 90 мин. По завершении роста в реакционную колбу добавляли 0.5 мл олеиновой кислоты и смесь охлаждали до комнатной температуры с помощью водяной бани. Далее полученные наночастицы промывали 4 раза добавлением ацетона и центрифугированием на 5000 об/мин. Полученные наночастицы CdSe_{1-x}S_x растворяли в 2 мл гексана. Составы (S/(S+Se), мол.%) инжектированного анионного прекурсора и наночастиц CdSe_{1-x}S_x согласно результатам энергодисперсионной-рентгеновской спектроскопии представлены в таблице 4.

Синтез двумерных наночастиц CdS 3.5 МС проводили согласно методике, представленной группой Пенг [177].

Таблица 4. Составы анионного прекурсора и наночастиц CdSe_{1-x}S_x согласно результатам ЭДС.

S/(S+Se) в прекурсоры (%)	0	10	20	30	40	50	100
S/(S+Se) согласно ЭДС (%)	0	34 ± 1	57.1 ± 0.8	63.3 ± 1.5	68.1 ± 1.1	75.0 ± 1.7	100

Синтез двумерных наночастиц CdSe 4.5 MC: популяцию двумерных наночастиц CdSe 4.5 MC синтезировали по методике, указанной в работе [34]. В реакционную колбу добавляли 170 мг миристата кадмия, 12 мг тонко перетертого селена и 15 мл октадецена. Полученную смесь дегазировали в токе аргона при 100 °С в течение 30 мин. После чего смесь нагревали до 240 °С в токе аргона. Когда температура достигла 190 °С, в реакционную смесь добавляли 80 мг ацетата кадмия. Рост наночастиц при 240 °С продолжался в течение 10 мин. По окончании роста в колбу добавляли 1 мл олеиновой кислоты и смесь охлаждали до комнатной температуры с использованием водяной бани. Полученные наночастицы CdSe 4.5 MC были выделены из сопутствующих побочных фаз методом размерно-селективного осаждения и растворены в 2 мл гексана.

Синтез двумерных гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS: в рамках данной работы была также разработана методика роста люминесцентных гетероструктур типа ядро-оболочка составов CdSe/CdS и CdSe/ZnS на основе наночастиц CdSe 3.5 MC. Для роста гетероструктур использовали наночастицы CdSe 3.5 MC, полученные при температуре синтеза 210 °С (по описанной выше процедуре). Для наращивания оболочки использовали метод коллоидного атомно-слоевого осаждения. В типичном синтезе к 1 мл дисперсии наночастиц CdSe 3.5 MC в гексане добавляли 1 мл 0.1 М раствора сульфида натрия в N-метилформамиде и полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 10 мин. Рост анионного монослоя происходил при комнатной температуре в течение 40 мин. Далее полученные наночастицы промыли два раза добавлением смеси ацетонитрила/толуола и центрифугированием на 5800 об/мин. В конце второго цикла осаждения к осадку наночастиц приливали 1 мл 0.2 М раствора ацетата кадмия (цинка) в N-метилформамиде и полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 10 мин. Рост катионного монослоя также происходил при комнатной температуре и составлял 50 мин. По завершении роста катионного монослоя наночастицы были промыты два раза добавлением толуола и центрифугированием на 5800 об/мин. Описанная выше процедура соответствует росту одного монослоя CdS (ZnS). Для получения гетероструктур CdSe/nCd(Zn)S, где n – количество монослоев оболочки, описанную выше процедуру повторяли последовательно n раз.

По завершении роста оболочки, полученные гетероструктуры еще раз осаждали по описанной выше методике для стабилизации олеиновой кислотой и переноса в неполярную фазу. Для этого к осадку гетероструктур добавляли смесь, состоящую из 1 мл толуола и 0.2 ммоль олеиновой кислоты. Далее смесь перемешивали и оставляли на 30 мин для полной стабилизации наночастиц олеиновой кислотой. Затем гетероструктуры осаждали добавлением ацетона и центрифугированием на 5800 об/мин. Осадок полученных гетероструктур диспергировали в 2 мл гексана.

Синтез градиентных гетероструктур $CdSe_{1-x}S_x/CdS$: для создания двумерных гетероструктур с варьируемой полосой фотолюминесценции и подавленной реабсорбцией фотонов, разработанная выше методика была адаптирована для роста градиентных гетероструктур на основе наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$. Градиентные двумерные наночастицы $CdSe_{1-x}S_x$ были получены по описанной выше методике. Для роста анионного монослоя к 1 мл раствора наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ влили 1 мл 0.1 М раствора сульфида натрия в N-метилформамиде и полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 10 мин. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 40 мин. После чего наночастицы были промыты и осажжены по указанной выше процедуре. Далее к осадку наночастиц добавили 1 мл 0.2 М раствора ацетата кадмия в N-метилформамиде и полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 10 мин. Рост катионного монослоя составил 50 мин. Описанная выше процедура соответствует росту одного монослоя CdS на поверхности наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$. Для получения гетероструктур $CdSe_{1-x}S_x/nCdS$, где n количество слоев CdS, описанную выше процедуру повторяли последовательно n раз. По завершении роста оболочки, полученные гетероструктуры $CdSe_{1-x}S_x/CdS$, стабилизировали олеиновой кислотой согласно представленной выше методике и диспергировали в гексане.

Изготовление композитов на основе двумерных наночастиц CdSe-CdS и ПММА: в стеклянной виае объемом на 2 мл смешивали 10–100 мкл дисперсии двумерных наночастиц и 1 мл 0.2 г/л раствора ПММА в хлороформе. Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 10 мин и оставляли сушиться при комнатной температуре. Оптические спектры композитов измеряли после полного испарения растворителей.

Изготовление прототипов светодиодов: 100 мкл дисперсии наночастиц смешивали с 1 мл 0.2 г/л раствора ПММА в хлороформе. Полученную смесь наносили на поверхность коммерческого УФ-чипа (Cree 5 x 5 XL-M) с длиной волны излучения 380 нм. Оптические измерения проводили после полного испарения растворителей.

2.3. Методы исследования

Спектроскопия оптического поглощения

Метод спектроскопии поглощения использовали для идентификации полученных наночастиц, а также для изучения механизмов роста наночастиц в процессе синтеза. Данный метод позволяет выделить определенную фазу из многофазной системы. Спектры поглощения снимали в диапазоне 200 – 800 нм на спектрометре *Varian Cary 50*. Энергию полос поглощения наночастиц определяли с использованием гексановых дисперсий наночастиц с оптической плотностью ниже 0.9 на длине волны первого экситонного максимума. Для оценки квантового выхода фотолюминесценции образцов были приготовлены растворы с оптической плотностью ниже 0.1 на длине волны возбуждения (350 нм).

Фотолюминесцентная спектроскопия

Спектры фотолюминесценции образцов измеряли на спектрометрах *Ocean Optics USB4000* и *Perkin Elmer LS 55*. Фотометрические параметры образцов, включая координаты цветности (x,y), коррелированную цветовую температуру (CCT) и индекс цветопередачи (CRI), определяли с помощью спектрометра *Ocean Optics USB4000* и программного пакета *SpectraSuite (Ocean Optics)*. Для регистрации спектров фотолюминесценции, а также для определения квантового выхода фотолюминесценции образцов использовали гексановые дисперсии наночастиц с оптической плотностью ниже 0.1 на длине волны возбуждения (350 нм). В качестве образца стандарта для определения квантового выхода образцов использовали свежеприготовленный этиловый раствор родамина 6Ж. Величины квантового выхода фотолюминесценции образцов вычисляли по формуле:

$$I = I_0 \cdot \frac{A_0}{A} \cdot \frac{PL}{PL_0} \cdot \frac{n^2}{n_0^2}$$

где I_0 и I – квантовые выходы фотолюминесценции стандарта и образца; A_0 и A – оптические плотности стандарта и образца на длине волны возбуждения; PL_0 и PL – интегральные интенсивности фотолюминесценции образца и стандарта; n_0 и n – коэффициенты преломления растворителей, использованных для диспергирования стандарта и образца.

Спектроскопия возбуждения фотолюминесценции

Спектры возбуждения фотолюминесценции измеряли с помощью флуоресцентного спектрометра *Perkin Elmer LS 55*. Съемка спектров проводилась с использованием разбавленных гексановых дисперсий образцов в диапазоне длин волн 200 – 800 нм.

Рентгеновская дифракция

Для определения кристаллической структуры полученных образцов использовали метод рентгенофазового анализа. Съемку дифрактограмм проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 (Cu K α излучение с длиной волны $\lambda = 1.5418$ Å) в диапазоне углов 2θ : 10 – 65°. Образцы для анализа приготовили нанесением и высушиванием концентрированных дисперсий наночастиц на кремниевые подложки.

ИК спектроскопия

Для анализа поверхности наночастиц, определения состава полимерных композитов и изучения взаимодействия наночастиц с полимерной матрицей использовали метод ИК спектроскопии. Измерения проводили на ИК-Фурье спектрометре *Frontier (Perkin Elmer)* в спектральном диапазоне 1000 – 4000 см $^{-1}$. Для регистрации спектров исследуемые образцы наносили в виде тонких пленок на полированные стальные подложки. Спектры регистрировали в режиме на отражение.

Состав и структуру полученных наночастиц охарактеризовали методом дальней ИК спектроскопии. Измерения спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре *VERTEX 70v FT-IR* в спектральном диапазоне 50 – 700 см $^{-1}$. Для съемки образцы наносили на кремниевые подложки. Спектры регистрировали в режиме пропускания.

Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры образцов снимали на спектрометре *Jobin Yvon LabRAM HR800* (источник возбуждения с $\lambda = 473$ нм). Для регистрации спектров исследуемые образцы

наносили на кремниевые подложки с последующим высушиванием на воздухе. Спектры регистрировали в спектральном диапазоне 50 – 700 см⁻¹.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Состав легированных медью наночастиц CdSe 2.5 МС определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с помощью спектрометра *Perkin Elmer Elan DRC II*. Рабочие и градуировочные растворы готовили с использованием концентрированной азотной кислоты и деионизированной воды.

Дисперсии наночастиц тщательно промывали добавлением ацетона и центрифугированием для очистки от остатков прекурсоров. Далее наночастицы осаждали и растворяли в концентрированной азотной кислоте. Для измерений полученные растворы разбавили деионизированной водой.

Просвечивающая электронная микроскопия

Морфологию и характерные размеры полученных наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии, с использованием микроскопов *LEO912 AB OMEGA* и *TITAN 80-300 (FEI)*. Образцы для ПЭМ готовили накопыванием разбавленных дисперсий наночастиц на медные сеточки для микроскопии. Также в рамках данного метода кристаллическая структура полученных наночастиц была изучена с помощью электронной дифракции. Микрофотографии ПЭМ наночастиц обработали с помощью программного пакета *Imagej*.

Сканирующая электронная микроскопия

Состав твердых растворов CdSe_{1-x}S_x определяли методом энергодисперсионной-рентгеновской спектроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа *Zeiss Supra 40 (Carl Zeiss)*, оснащенного EDX детектором (Oxford Instruments). Образцы готовили накопыванием дисперсий наночастиц на алюминиевые подложки, покрытые тонким слоем углерода.

Измерение световой эффективности излучения светодиодов

Световую отдачу (*LE*) полученных прототипов светодиодов определяли с помощью спектрометра *Ocean Optics QE65000* с Пельтье-охлаждаемым детектором и 150 мм интегрирующей сферой (Labsphere). Для измерений калиброванный источник света (Avantes AvaLight – HAL-S-Mini halogen source) и светодиоды присоединяли к боковому

порту интегрирующей сферы, чтобы исключить прямое освещение детектора. Спектры излучения УФ-чипа, используемого в качестве источника оптического возбуждения в светодиодах, измеряли при значениях потребляемой мощности 30 – 2500 мВт (при 10 – 750 мА). Спектры светодиодов регистрировали при максимальной мощности УФ-чипа (~0.25), которая достигалась при потребляемой мощности 1248 мВт (3.2 В, 390 мА). Полученные спектры нормализовали с учетом функции чувствительности детектора, полученной с помощью калиброванного источника света. Величины световой отдачи полученных прототипов светодиодов вычислили по формуле [80]:

$$LE = \frac{628 \int P(\lambda)v(\lambda)d\lambda}{P_{el}} \left[\frac{\text{лм}}{\text{Вт}_{\text{эл}}} \right],$$

где $P(\lambda)$ – спектральное распределение мощности излучения светодиода, $v(\lambda)$ – спектральная (фотопическая функция) чувствительность человеческого глаза и P_{el} – входная электрическая мощность.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Генерация белого света с использованием двумерных наночастиц CdSe¹

В рамках данной работы была исследована возможность генерации белого света с использованием двумерных наночастиц CdSe. Объектами исследования были тонкие популяции двумерных наночастиц CdSe, имеющих толщину 2.5, 3.5 и 4.5 монослоя (МС). Обычно генерация белого света однотипными частицами происходит благодаря сочетанию полосы экситонного излучения с широкой полосой излучения,

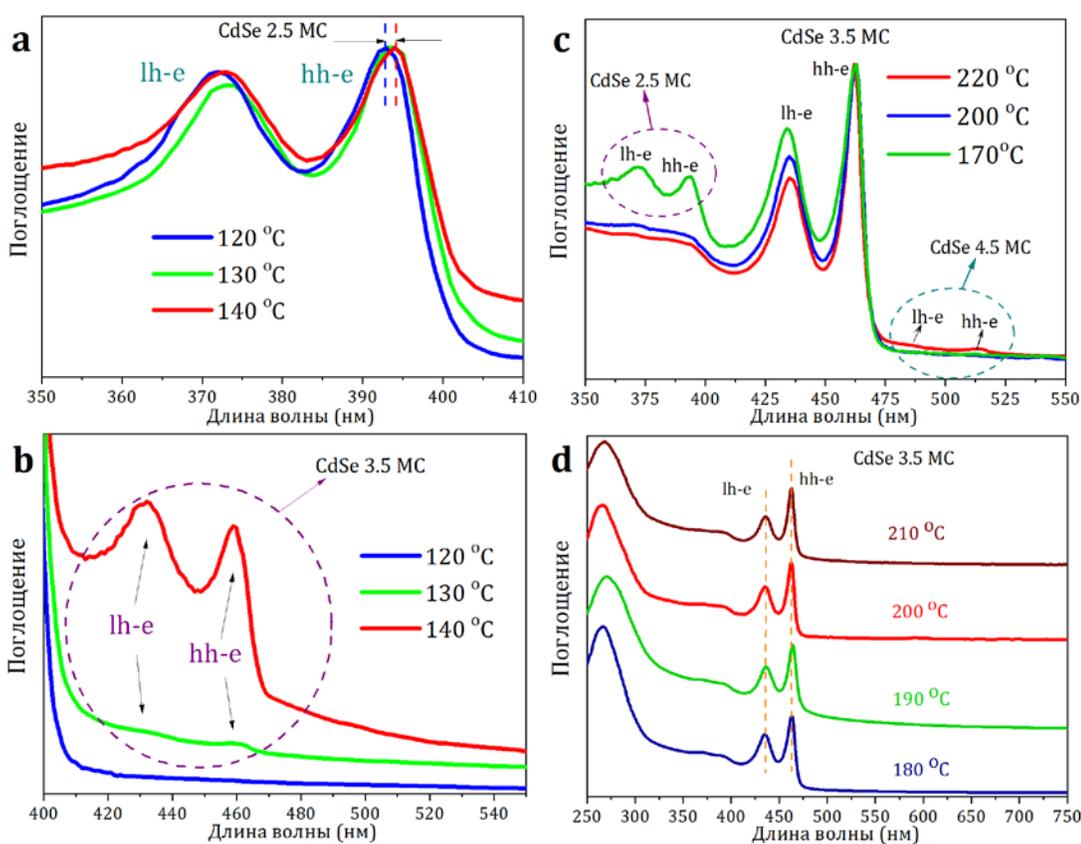


Рисунок 36. (а) и (b) Спектры поглощения наночастиц CdSe 2.5 МС, полученных при температурах роста: 120, 130 и 140 °С. Из рис. (а) и (b) следует, что чистые наночастицы CdSe 2.5 МС могут быть получены при температуре 120 °С; (с) и (d) Спектры поглощения наночастиц CdSe 3.5 МС, полученных в диапазоне температур роста: 170 – 220 °С. Чистые наночастицы CdSe 3.5 МС получены в диапазоне температур синтеза 180 – 210 °С.

¹ При подготовке данного раздела диссертации использована статья автора:

Saidzhonov, B. M.; Zaytsev, V. B.; Berekchiian, M. V; Vasiliev, R. B. Highly Luminescent Copper-Doped Ultrathin CdSe Nanoplatelets for White-Light Generation. *J. Lumin.* **2020**, *222*, 117134.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117134>.

связанной с поверхностными состояниями. Ультратонкие популяции наночастиц CdSe (т.е. 2.5 и 3.5 МС) представляют наибольший интерес для генерации белого света, поскольку отношение площади поверхности к объему для них наибольшее. Получение чистых популяций наночастиц исключительно важно как для изучения фундаментальных свойств наночастиц, так и для различных приложений. Наночастицы CdSe 4.5 МС были получены по стандартной методике [34]. Для изучения зависимости оптических свойств наночастиц от условий синтеза и определения условий роста чистых популяций наночастиц CdSe 2.5 и 3.5 МС были модифицированы методы синтеза, описанные в работах [101,178]. Рост наночастиц был изучен методом спектроскопии поглощения. Спектры поглощения серии наночастиц CdSe 2.5 МС, полученных при температурах 120, 130 и 140 °С, показаны на рис.36 а и в. Спектр поглощения образца, полученного при температуре 120 °С, содержит экситонные

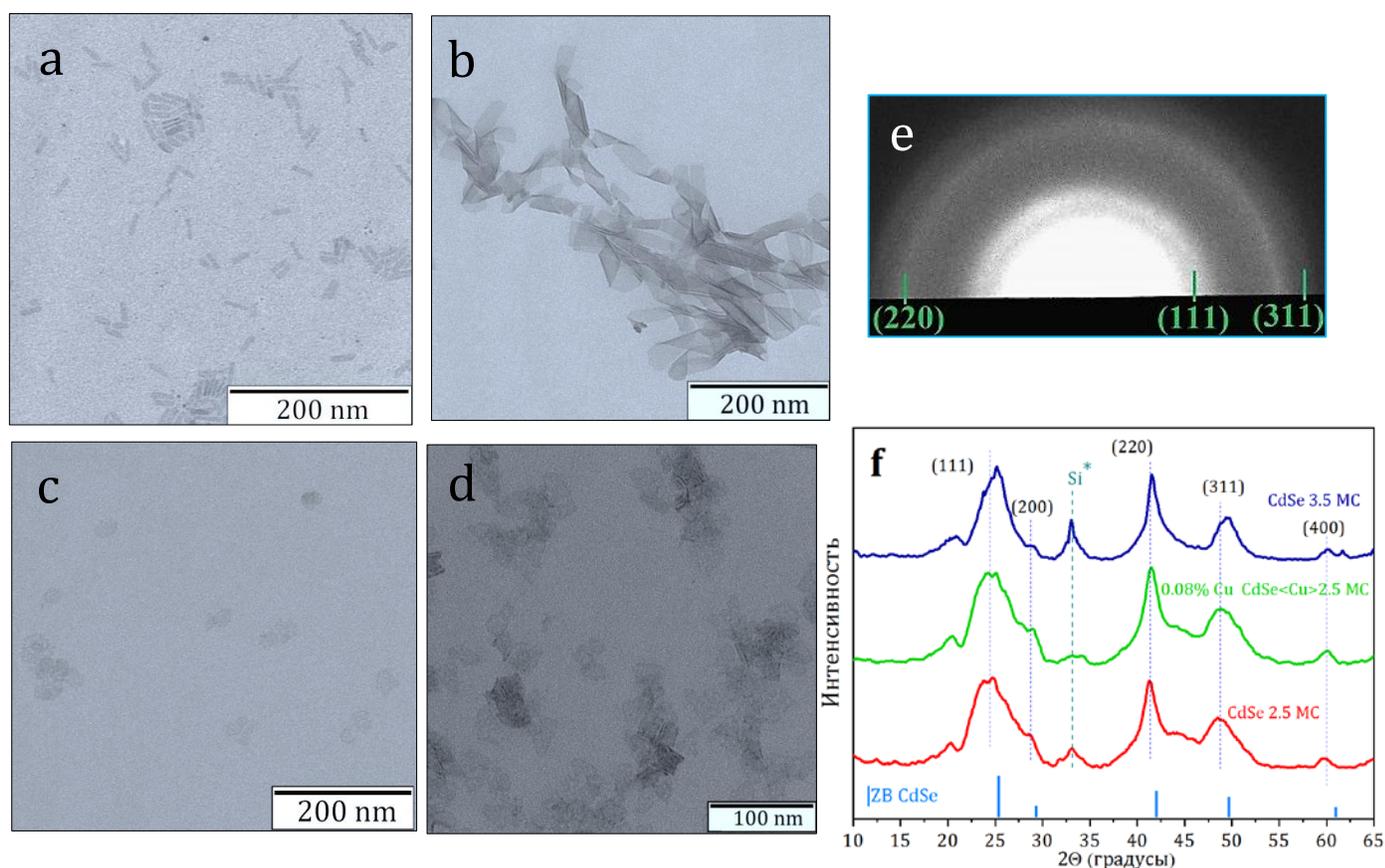


Рисунок 37. Микрофотографии ПЭМ двумерных наночастиц: (а) CdSe 4.5 МС, (б) CdSe 3.5 МС, (с) CdSe 2.5 МС и (д) легированных медью CdSe 2.5 МС. (е) Электронная дифракция от наночастиц CdSe 3.5 МС (б). (ф) Дифрактограммы наночастиц CdSe 3.5 МС, CdSe 2.5 МС и легированных медью наночастиц CdSe 2.5 МС. Рефлексы объемной сфалеритной модификации CdSe (JCPDS 88-2346) показаны вертикальными штрихами.

полосы, характерные для наночастиц CdSe 2.5 МС. С увеличением температуры роста в спектрах появляются полосы поглощения, характерные для популяции CdSe 3.5 МС. Из представленных данных следует, что чистые наночастицы CdSe 2.5 МС могут быть получены при температуре синтеза равной 120 °С. На рис.36 с и d представлены спектры поглощения наночастиц CdSe 3.5 МС, полученных при температурах синтеза в диапазоне 170 – 220 °С. Как видно из рис.36 с, рост при температуре 170 °С приводит к формированию смеси наночастиц CdSe 2.5 МС и CdSe 3.5 МС. С другой стороны, температура роста выше 210 °С способствует формированию наночастиц CdSe 4.5 МС. Чистые наночастицы CdSe 3.5 МС были получены в диапазоне температур роста 180 – 210 °С (рис.35 d). Это позволило исследовать зависимость оптических свойств двумерных наночастиц CdSe от температуры роста.

На рис.37 представлены микрофотографии ПЭМ наночастиц CdSe 2.5, CdSe 3.5 и CdSe 4.5 МС. Наночастицы CdSe 4.5 МС имеют форму прямоугольника со средними латеральными размерами 7 x 27 нм. Наночастицы CdSe 3.5 имеют свернутую морфологию пластин и обладают относительно большими латеральными размерами 40 x 150 нм. Средние латеральные размеры наночастиц CdSe 2.5 составляют 22 x 33 нм. Существенно отличающиеся латеральные размеры полученных наночастиц являются следствием различных температур роста, времени роста и активности анионных прекурсоров. Электронограмма наночастиц CdSe 3.5 МС показывает, что наночастицы имеют кубическую структуру сфалерита (рис.37 e). Данные электронной дифракции были подтверждены методом рентгеновской дифракции (рис.37 f). Дифрактограммы наночастиц показывают рефлексы, характерные для сфалеритной модификации двумерных наночастиц халькогенидов кадмия [178,179]. Все рефлексы образцов сдвинуты в сторону меньших углов по сравнению с рефлексами объемного материала, что является следствием расширения кристаллической решетки [177].

Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции наночастиц CdSe 2.5 МС, CdSe 3.5 МС и CdSe 4.5 МС представлены на рис.38 а. Узкие полосы поглощения, соответствующие экситонным переходам из подзон тяжелых (hh-e) и легких дырок (lh-e) в зону проводимости, были обнаружены при 393, 463 и 510 нм для hh-e перехода и 372, 435 и 480 нм для lh-e перехода. Кроме того, в спектрах также видны широкие плечи (при 330, 378 и 425 нм), которые соответствуют экситонному переходу из спин-орбитально расщепленной подзоны(soh-e). Узкие полосы поглощения hh-e и lh-e

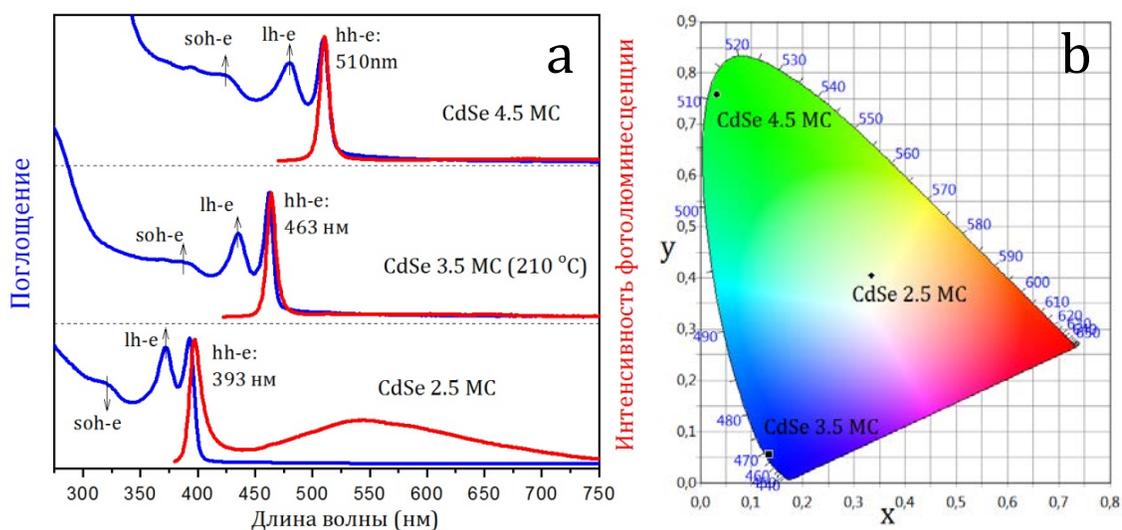


Рисунок 38. (а) Спектры поглощения (синие линии) и фотолуминесценции (красные линии) наночастиц CdSe 2.5 MC, CdSe 3.5 MC и CdSe 4.5 MC. (б) Диаграмма хроматичности (CIE 1931), показывающая координаты цветности наночастиц CdSe 2.5 MC, CdSe 3.5 MC и CdSe 4.5 MC.

обусловлены атомарно-точной толщиной наночастиц и отсутствием неоднородного спектрального уширения. Как видно из рис.38а, наночастицы CdSe 3.5 MC и CdSe 4.5 MC, полученные при температуре синтеза >200 °C, характеризуются узкой полосой излучения. Данная полоса практически полностью перекрывается с hh-e экситонным переходом и соответствует экситонной фотолуминесценции. Напротив, спектр излучения наночастиц CdSe 2.5 MC в дополнение к полосе экситонного излучения содержит широкую полосу в низкоэнергетической части спектра. Низкоэнергетическая полоса излучения связана с излучательной рекомбинацией носителей заряда через ловушечные состояния, которые в основном возникают из-за наличия некоординированных поверхностных атомов Se [167,180], вакансий Se [181] и дивакансий Se/Cd [182]. Вклад широкой полосы в спектре фотолуминесценции наночастиц CdSe 2.5 MC составляет 78%. Принимая во внимание тот факт, что в спектрах наночастиц CdSe 3.5 MC и CdSe 4.5 MC, которые были получены при более высоких температурах (>200 °C), отсутствует дефектная полоса излучения, можно сделать вывод, что температура роста наночастиц играет важную роль в формировании их люминесцентных свойств. Таким образом, учитывая низкую температуру роста (120 °C) наночастиц CdSe 2.5 MC, для них можно ожидать большое количество точечных дефектов, которые обуславливают дефектное излучение. С другой стороны, с уменьшением толщины наночастиц отношение площади поверхности к объему

Таблица 5. Фотометрические параметры наночастиц CdSe 2.5, 3.5 и 4.5 МС.

Образец (температура роста)	CIE (x,y)	CCT(K)	CRI
CdSe 2.5 МС (120 °С)	0.35, 0.42	4829	77
CdSe 3.5 МС (210 °С)	0.13, 0.05	–	–
CdSe 4.5 МС (240 °С)	0.03, 0.75	–	–

возрастает, что приводит к появлению большого количества некоординированных поверхностных атомов Se. Эти факторы ответственны за интенсивное дефектное излучение наночастиц CdSe 2.5 МС. Координаты цветности (x,y), коррелированная цветовая температура (CCT) и индекс цветопередачи (CRI) наночастиц CdSe 2.5 МС, CdSe 3.5 МС и CdSe 4.5 МС, оцененные по спектрам фотолюминесценции, приведены в таблице 5. Благодаря интенсивной дефектной полосе излучения координаты цветности наночастиц CdSe 2.5 МС расположены в области белого света диаграммы хроматичности (рис.38 б). Квантовый выход излучения наночастиц CdSe 2.5 МС составлял 5%. Хотя наночастицы CdSe 2.5 МС характеризуются умеренным индексом цветопередачи 77 при коррелированной цветовой температуре 4829 К, небольшой квантовый выход излучения и перекрытие полос экситонного поглощения и излучения приводят к значительным реабсорбционным потерям и ограничивают их применение в качестве люминофора в светодиодах. Благодаря чрезвычайно узким полосам излучения (8 – 9 нм) и отсутствию дефектной полосы цветовые координаты наночастиц CdSe 3.5 МС и CdSe 4.5 МС расположены в сверхчистых синей и зеленой областях диаграммы хроматичности, что делает их интересными для создания светоизлучающих устройств с широкой цветовой гаммой [183].

Возможность получения наночастиц CdSe 3.5 МС в виде чистой популяции в диапазоне температур роста 180 – 210 °С позволила исследовать влияние температуры роста на их оптические свойства. Спектры фотолюминесценции наночастиц CdSe 3.5 МС, полученных при температурах роста 180, 190, 200 и 210 °С, представлены на рис.39 а. Хотя спектры поглощения этих наночастиц были практически идентичными (рис.36 d), их спектры фотолюминесценции значительно различаются (рис.39 а). Зависимость отношения интегральной интенсивности дефектной полосы излучения к экситонной полосе от температуры роста наночастиц представлена на рис.39 б. Дефектная полоса излучения составляет 90% общей интенсивности излучения наночастиц, полученных при температуре 180 °С. С повышением температуры роста вклад дефектного

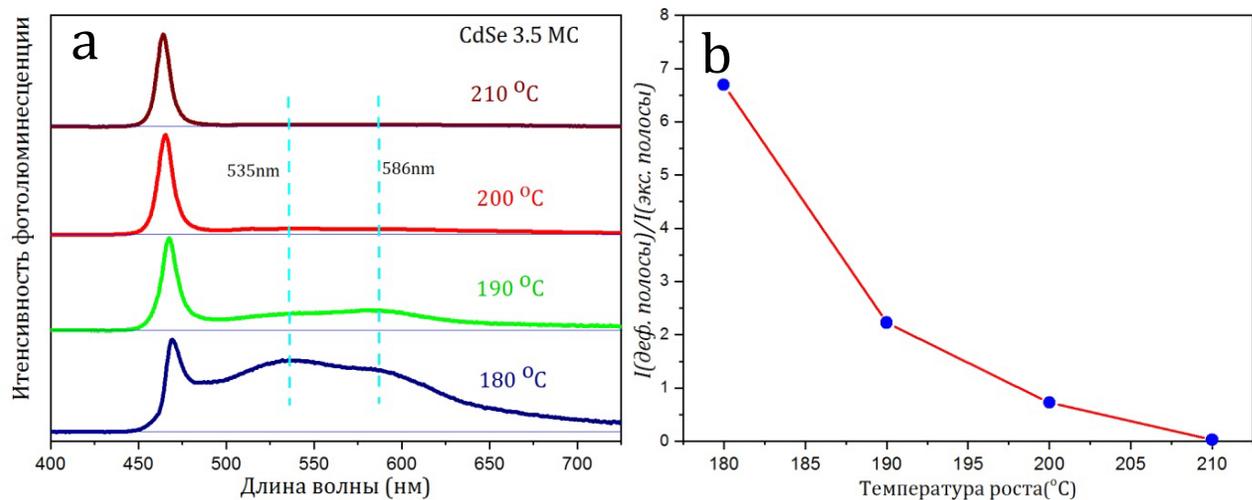


Рисунок 39. (а) Спектры излучения наночастиц CdSe 3.5 МС, полученных при температурах роста: 180, 190, 200 и 210 °С. (б) Зависимость отношения интенсивности дефектной полосы к экситонной полосе от температуры роста.

излучения значительно снижается. Рост при температуре 210 °С приводит к полному подавлению дефектного излучения. Представленные результаты показывают, что оптические свойства двумерных наночастиц CdSe могут быть варьированы изменением температуры роста. Можно предположить, что при высоких температурах роста диффузия атомов как в растворе, так и внутри частицы усиливается, что приводит к уменьшению количества точечных дефектов и некоординированных поверхностных атомов, ответственных за дефектное излучение.

Квантовые выходы излучения образцов были найдены в диапазоне 6 – 10%. Координаты цветности, коррелированная цветовая температура и индекс цветопередачи образцов представлены в таблице 6. Зависимость координат цветности образцов от температуры роста показана на диаграмме хроматичности (рис.40). Интересно, что изменение координаты цветности наночастиц является практически линейным по отношению к температуре роста. Подобная зависимость не характерна для сферических и одномерных наночастиц. Вероятно, это связано с отсутствием

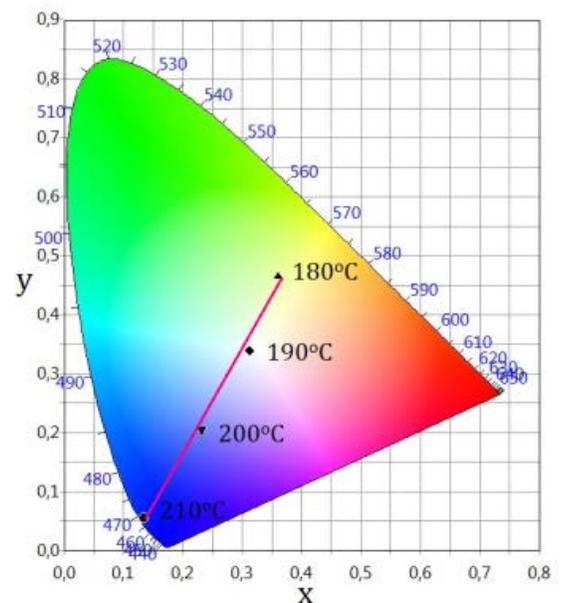


Рисунок 40. Эволюция координат цветности наночастиц CdSe 3.5 МС с температурой роста.

неоднородного спектрального уширения полос излучения двумерных наночастиц. Полученная зависимость между координатами цветности и температурой роста наночастиц представляет интерес для создания светодиодов с заданными

Таблица 6. Фотометрические параметры наночастиц CdSe 3.5 МС.

Температура роста (°С)	CIE (x,y)	CCT(К)	CRI
180	0.35, 0.46	4905	63
190	0.31, 0.33	6438	75
200	0.23, 0.2	–	–
210	0.13, 0.05	–	–

фотометрическими характеристиками. Таким образом, температура роста наночастиц позволяет контролировать фотометрические параметры наночастицы, включая координаты цветности, коррелированную цветовую температуру и индекс цветопередачи.

Однако полученные наночастицы, излучающие белый свет, характеризуются выраженной полосой экситонного излучения (рис.38 и 39). Это обуславливает эффективную реабсорбцию излучения и безызлучательный перенос энергии между частицами, что приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции при высоких концентрациях наночастиц [10,175]. С другой стороны, квантовые выходы излучения этих наночастиц относительно небольшие (5 – 10%), что ограничивает световую отдачу устройств на их основе. Таким образом, для приложения наночастиц в светодиодах необходимо разработать метод, позволяющий подавлять полосу экситонного излучения и увеличивать квантовый выход излучения частиц.

Ранее группа Демира показала методику получения наночастиц CdSe 3.5 МС и CdSe 4.5 МС, легированных медью, которые характеризовались подавленной реабсорбцией излучения [184]. Ею было показано, что легирование медью позволяет получать наночастицы с квантовым выходом излучения до 97%. При этом для легированных наночастиц реабсорбция излучения была подавлена благодаря большому стоксовому сдвигу полосы излучения, индуцированной легирующим атомом. Однако эти наночастицы характеризовались фотолюминесценцией, охватывающей красный и ближний инфракрасный диапазоны спектра, что ограничивает их использование для генерации белого света. В связи с этим большой интерес представляет легирование медью самой тонкой популяции двумерных наночастиц CdSe (т.е. 2.5 МС), поскольку в

этом случае возможна генерация белого света благодаря более широкой запрещенной зоне наночастиц CdSe 2.5 МС.

В рамках данной работы, методика синтеза наночастиц CdSe 2.5 МС была модифицирована для введения легирующих атомов меди. Микрофотография ПЭМ и дифрактограмма наночастиц CdSe 2.5 МС, легированных медью, представлены на рис.37 d и f соответственно. Средние латеральные размеры легированных наночастиц соответствуют размерам наночастиц CdSe 2.5 МС. Дифрактограммы нелегированного и легированного медью образца CdSe 2.5 МС практически идентичны, что свидетельствует о том, что введение легирующего атома не приводит к существенным изменениям в кристаллической структуре чистого CdSe 2.5 МС (рис.37 f).

Спектры оптического поглощения и излучения чистых и легированных медью наночастиц CdSe 2.5 МС представлены на рис.41 а. Спектры поглощения легированных образцов практически совпадают со спектром чистого CdSe 2.5 МС, что свидетельствует о двумерной электронной структуре полученных наночастиц. Напротив, форма спектра фотолюминесценции образцов зависит от концентрации легирующих атомов. Как следует из рис.41 а, варьированием содержания меди полоса экситонного излучения наночастиц CdSe 2.5 МС может быть подавлена. Интересно, что полное подавление полосы экситонного излучения наночастиц достигнуто при минимальном содержании меди (0.05%). Далее с ростом концентрации меди наблюдается увеличение интенсивности полосы экситонного излучения. Увеличение концентрации меди до 0.4% приводит к появлению интенсивной полосы экситонного излучения. Аналогичная эволюция спектра фотолюминесценции была обнаружена для наночастиц CdSe 4.5 МС, легированных медью [185]. Причиной подобной эволюции спектра фотолюминесценции легированных двумерных наночастиц может быть неоднородное распределение ионов меди на уровне отдельных наночастиц и/или в ансамбле наночастиц [185]. Действительно, благодаря большим поперечным размерам (22 x 33 нм), неоднородно легированные наночастицы могли бы проявлять полосу экситонного излучения. Однако в настоящее время сложно определить распределение легирующих ионов на уровне отдельных наночастиц с помощью доступных методов [186]. Таким образом, требуются дальнейшие исследования для понимания природы неординарной эволюции полосы фотолюминесценции легированных медью двумерных наночастиц CdSe.

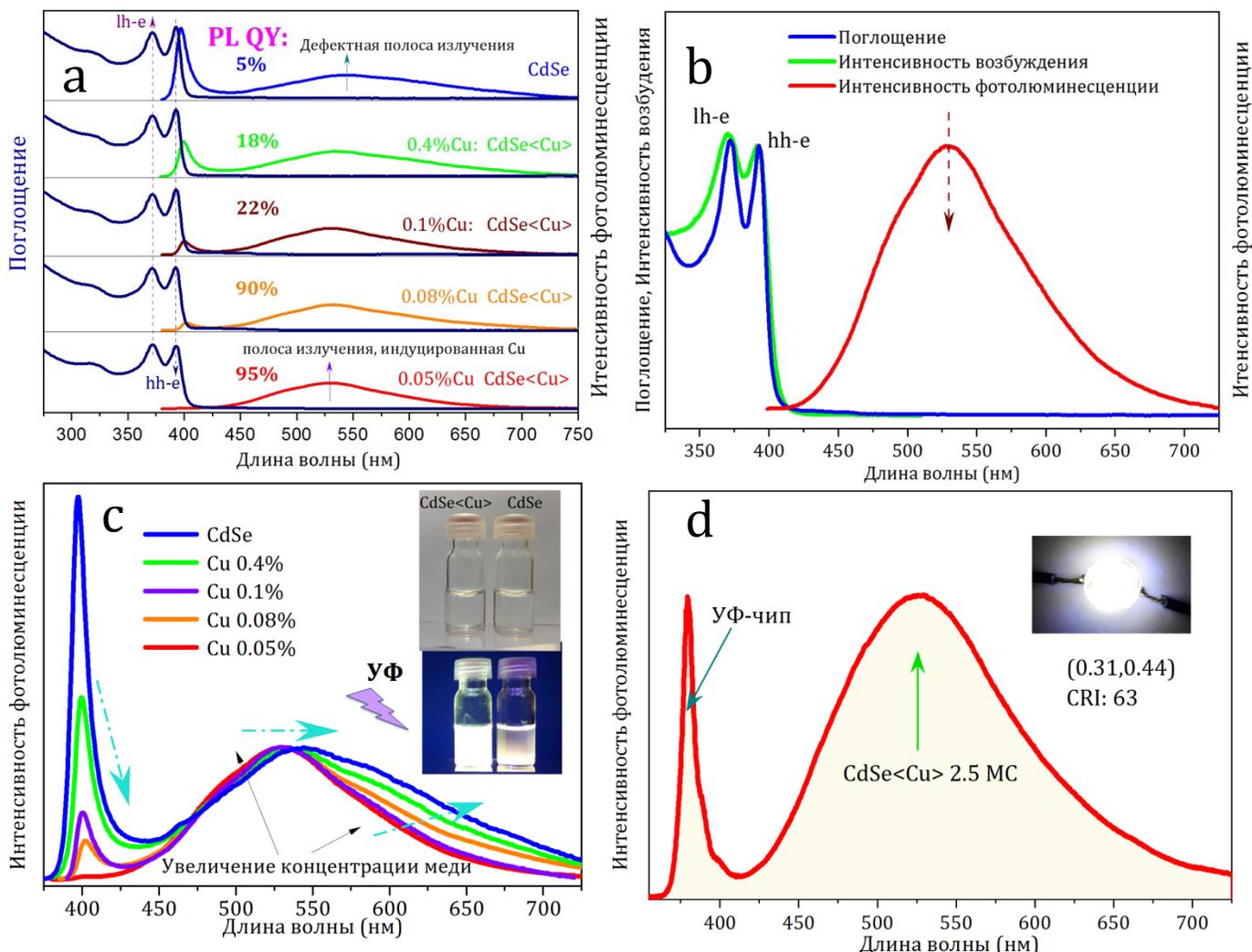


Рисунок 41. (а) Спектры поглощения (черные линии) и фотолюминесценции (цветные линии) наночастиц CdSe 2.5 МС, легированных медью. Спектры поглощения нормализованы относительно полосы hh-e. Спектры фотолюминесценции нормализованы на длине волны максимума дефектной полосы излучения. (b) Спектры возбуждения, фотолюминесценции и поглощения наночастиц CdSe<0.05%Cu> 2.5 МС. (c) Эволюция спектра фотолюминесценции наночастиц с увеличением концентрации меди. В правой части рисунка показаны фотографии чистого и легированного медью наночастиц CdSe 2.5 МС при дневном свете и УФ-излучении. (d) Спектр фотолюминесценции прототипа светодиода полученного на основе наночастиц CdSe<0.05%Cu> 2.5 МС. В правой части рисунка показана фотография прототипа светодиода в рабочем режиме.

В целях подтверждения того, что широкая полоса фотолюминесценции соответствуют легированным наночастицам CdSe 2.5 МС, был проведен анализ раствора наночастиц методом возбуждения фотолюминесценции (рис.41 b). Спектр возбуждения, полученный при максимуме полосы фотолюминесценции, показывает узкие экситонные переходы hh-e и lh-e, которые совпадают с переходами в спектре поглощения. Это показывает, что широкая полоса излучения соответствует

фотолюминесценции легированных наночастиц, и в растворе отсутствуют побочные фазы. Детальный анализ спектров фотолюминесценции образцов показывает, что спектральное распределение интенсивности широкой полосы излучения легированных наночастиц значительно изменяется с изменением концентрации меди (рис.41 с). С ростом концентрации меди наблюдается сдвиг максимума широкой полосы излучения в сторону низких энергий. Это сопровождается увеличением интенсивности излучения в длинноволновой части спектра. Таким образом, представленные результаты показывают, что широкая полоса излучения в спектрах легированных наночастиц действительно обусловлена излучательной рекомбинацией носителей заряда посредством состояний, связанных с ионами меди [185].

Полоса излучения легированных наночастиц охватывает диапазон длин волн 400 – 700 нм с максимумом при 530 – 540 нм. Благодаря широкой полосе излучения координаты цветности наночастиц расположены в белой области диаграммы хроматичности. Квантовый выход излучения (PL QY) образцов определяется концентрацией меди в них (рис.41 а). Образцы с подавленной полосой экситонного излучения характеризовались квантовыми выходами излучения в диапазоне 90-95%. С ростом концентрации меди квантовый выход излучения образцов уменьшается, достигая 18% для образца с 0.4% меди. Уменьшение квантового выхода излучения наночастиц с ростом концентрации меди может быть связано с неоднородным распределением ионов меди в объеме наночастиц.

Наночастицы с подавленными полосами экситонного излучения представляют наибольший интерес для практического применения, поскольку для них исключены реабсорбционные потери. Для определения возможности генерации белого света с использованием этих наночастиц был изготовлен прототип светодиода на основе образца с подавленной полосой экситонного излучения (0.05%Cu CdSe<Cu> 2.5 МС). В качестве источника возбуждения использовали УФ-чип с излучением на длине волны 380 нм. В качестве люминофора был создан полимерный композит на основе наночастиц и полиметилметакрилата, который был нанесен на поверхность УФ-чипа. Спектр фотолюминесценции полученного светодиода представлен на рис.41 d. В правой части рис.41 d показана фотография светодиода в рабочем режиме. Спектр фотолюминесценции светодиода содержит узкую полосу при 380 нм и широкую полосу с максимумом при 530 нм, которые соответствуют излучению УФ-чипа и наночастиц.

Полученный светодиод характеризуется координатами цветности (0.31,0.44), которые расположены в белой области диаграммы хроматичности CIE (1931). Однако индекс цветопередачи светодиода составляет 68, что не соответствует стандартам общего освещения [183]. Относительно низкое значение индекса цветопередачи светодиода обусловлено небольшой интенсивностью излучения наночастиц в красной области спектра. Эффективность цветопередачи наночастиц может быть улучшена путем создания гетероструктур на их основе или совместным легированием наночастиц медью и марганцем [174].

Таким образом, в рамках данной работы определены условия синтеза ультратонких двумерных наночастиц CdSe, которые излучают белый свет. Показано, что люминесцентные и фотометрические параметры двумерных наночастиц CdSe могут быть варьированы путем изменения условий синтеза. Разработаны двумерные наночастицы CdSe<Cu>, которые излучают белый свет с высокими квантовыми выходами и характеризуются подавленной реабсорбцией излучения. Получен первый прототип светодиода белого света с использованием двумерных наночастиц CdSe 2.5 МС, легированных медью. Благодаря сниженным реабсорбционным потерям наночастицы CdSe<Cu> 2.5 МС представляют большой интерес для разработки высокоэффективных светодиодов и УФ поглощающих люминесцентных концентраторов [176].

3.2. Генерация белого света с использованием двумерных градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ ²

Низкоразмерные наночастицы твердого раствора состава $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ представляют интерес для генерации белого света благодаря возможности варьирования положения полос экситонного и дефектного излучения. В рамках данной работы была изучена возможность генерации белого света с использованием однотипных двумерных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Было продемонстрировано, что варьирование состава наночастиц позволяет контролировать их оптические свойства и подавлять реабсорбционные потери. В работе [123] было показано, что рост наночастиц при температуре 240 °C приводит к формированию однородных $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ с большими латеральными размерами

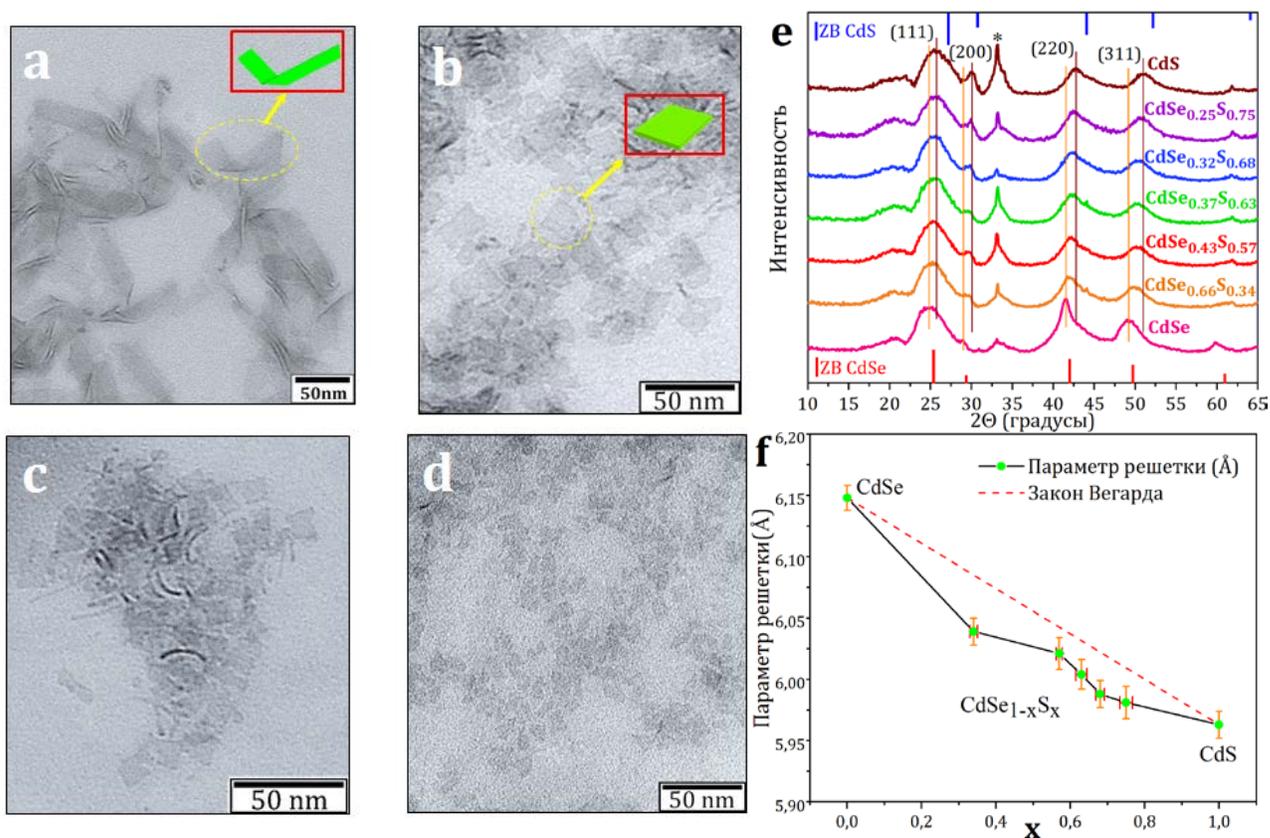


Рисунок 42. Микрофотографии ПЭМ двумерных наночастиц (a) CdSe , (b) $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$, (c) $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ и (d) CdS . (e) Дифрактограммы наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Синими и красными штрихами показаны положения рефлексов объемных CdSe (JCPDS 88-2346) и CdS (JCPDS 89-0440) со структурой сфалерита. (f) Зависимость параметра решетки наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ от их состава.

² При подготовке данного раздела диссертации использована статья автора: Saidzhonov, B. M.; Zaytsev, V. B.; Eliseev, A. A.; Grishko, A. Y.; Vasiliev, R. B. Highly Luminescent Gradient Alloy $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ Nanoplatelets with Reduced Reabsorption for White-Light Generation. *ACS Photonics* **2020**, 7 (11), 3188–3198. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c01246>.

(>100 нм) и малыми квантовыми выходами излучения (<5%). Относительно небольшие квантовые выходы излучения этих частиц, вероятно, связаны с безызлучательными центрами рекомбинации носителей заряда, концентрация которых увеличивается с увеличением размеров наночастиц [105]. Следовательно, для ограничения латеральных размеров наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ синтез проводили при относительно низкой температуре (180 °C).

Микрофотографии ПЭМ полученных наночастиц представлены на рис.42. Полученные наночастицы твердого раствора $CdSe_{1-x}S_x$ и CdS имеют форму прямоугольника со средними латеральными размерами 11 x 18 нм. С другой стороны, наночастицы CdSe характеризуются большими средними латеральными размерами 22 x 100 нм и имеют форму изогнутой пластины. Можно предположить, что изогнутая морфология наночастиц CdSe является следствием их больших латеральных размеров, что увеличивает энергию взаимодействия лиганд-полупроводник, которая приводит к сгибанию/сворачиванию наночастиц. Значительное расхождение в средних размерах наночастиц CdSe и $CdSe_{1-x}S_x$, CdS обусловлено высокой реакционной способностью прекурсора селена (триоктилфосфинселенид), использованного для синтеза наночастиц CdSe.

Структура наночастиц была исследована методом рентгеновской дифракции (рис.42 е). Все представленные дифрактограммы демонстрируют рефлексы, которые характерны для сфалеритной модификации двумерных наночастиц халькогенидов кадмия [178,179]. Дифракционные рефлексы наночастиц CdSe и CdS значительно сдвинуты в сторону меньших углов по сравнению с рефлексами объемных материалов, что обусловлено расширением кристаллической решетки [177]. Все рефлексы образцов $CdSe_{1-x}S_x$ расположены между рефлексами, соответствующими наночастицам CdSe и CdS, что свидетельствует о том, что образцы $CdSe_{1-x}S_x$ представляют собой твердые растворы. Увеличение содержания серы приводит к сдвигу всех рефлексов в сторону больших углов, что связано с уменьшением параметра решетки из-за меньшего ионного радиуса S^{2-} по сравнению с радиусом Se^{2-} . Кроме того, интенсивность рефлекса (200), которая хорошо выражена для объемного CdS, возрастает с увеличением содержания серы, что также подтверждает образование твердого раствора для образцов полученных наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$. Однако эволюция параметра решетки наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ демонстрирует постепенное, но нелинейное уменьшение с ростом

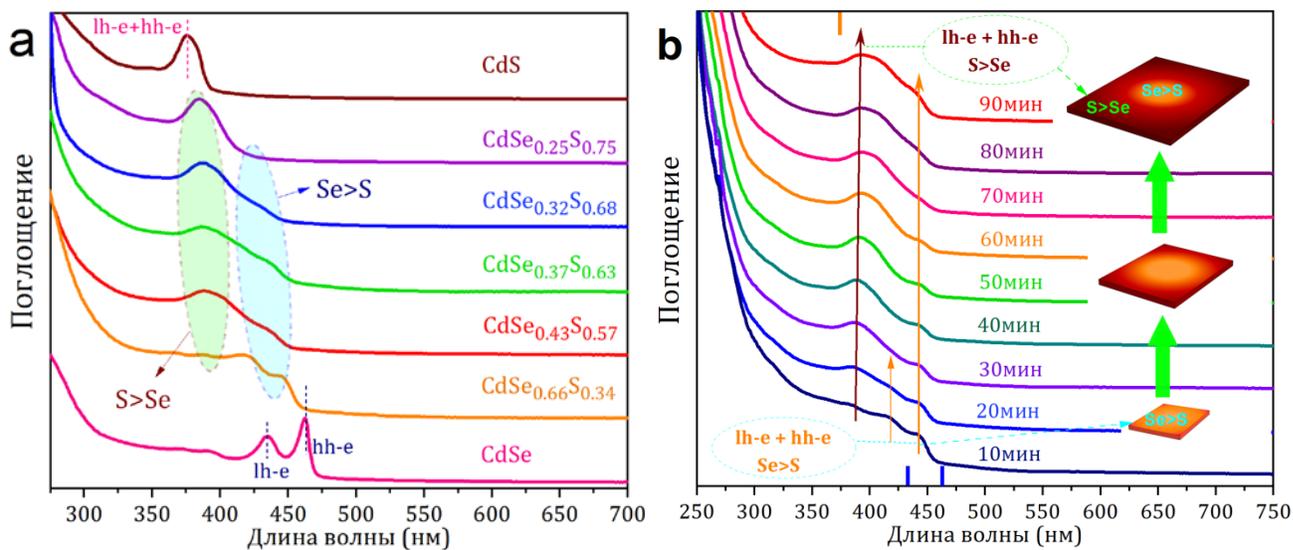


Рисунок 43. (а) Спектры поглощения наночастиц CdSe, $CdSe_{1-x}S_x$ и CdS. (б) Эволюция спектра поглощения наночастиц $CdSe_{0.43}S_{0.57}$ в процессе роста. В правой части рисунка схематично показан механизм роста градиентных наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$.

концентрации серы. Аналогичная эволюция параметра решетки в зависимости от состава ранее была показана для сферических наночастиц $CdSe_xS_{1-x}$ [187,188] и $Zn_xCd_{1-x}Se$ [189] с градиентной структурой. С другой стороны, линейная зависимость между параметром решетки и составом является характерной особенностью гомогенных твердых растворов и ранее была показана для наночастиц $CdSe_xS_{1-x}$ [190] и $Zn_xCd_{1-x}Se$ [191]. Таким образом, представленные данные указывают на то, что полученные двумерные наночастицы $CdSe_{1-x}S_x$ являются градиентными твердыми растворами.

Спектры поглощения наночастиц CdSe, $CdSe_{1-x}S_x$ и CdS представлены на рис.43а. Длина волны первого максимума поглощения для наночастиц CdSe и CdS составляет 463 и 376 нм соответственно, что указывает на то, что эти наночастицы имеют толщину 3.5 монослоя [127]. Полосы поглощения твердых растворов $CdSe_{1-x}S_x$ расположены между полосами поглощения наночастиц CdSe и CdS, что подтверждает образование твердого раствора для образцов $CdSe_{1-x}S_x$ и показывает, что наночастицы $CdSe_{1-x}S_x$ также имеют толщину 3.5 монослоя. По этой причине для удобства толщины наночастиц далее не указываются. В спектрах поглощения наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ можно заметить два локальных максимума, которые сдвигаются в сторону более высоких энергий с ростом содержания серы (рис.43 а). Подобная эволюция спектра поглощения не характерна для гомогенных твердых растворов [123,191]. Эти особенности спектра

поглощения наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ могут быть связаны как с неоднородностью наночастиц по составу, так и с наличием смеси однородных твердых растворов различного состава. Для подтверждения этих гипотез был изучен процесс роста наночастиц методом спектроскопии поглощения.

Эволюция спектра поглощения наночастиц $CdSe_{0.43}S_{0.57}$ в процессе роста показана на рис.43b. На начальном этапе синтеза (~10мин) спектр поглощения содержит относительно интенсивные полосы при 442 и 417 нм и слабую полосу при 387 нм. Первые два пика напоминают hh-e и lh-e экситонные переходы наночастиц CdSe, сдвинутые в сторону высоких энергий. Эти переходы могут быть приписаны поглощению наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ с высоким содержанием селена. Третий пик расположен в области поглощения наночастиц CdS и может быть приписан поглощению наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ с высоким содержанием серы. С увеличением времени реакции интенсивность третьего пика значительно возрастает, что обусловлено увеличением объемной доли этой фазы. Таким образом, показанная эволюция спектра поглощения наночастиц может быть объяснена рассмотрением роста двух твердых растворов $CdSe_{1-x}S_x$ с высоким и низким содержанием селена. С другой стороны, формирование градиентных твердых растворов $CdSe_{1-x}S_x$ также могло привести к подобной эволюции спектра. В этом случае домены наночастиц, насыщенные селеном и серой, были бы ответственны за низкоэнергетические и высокоэнергетические полосы поглощения соответственно. Для подтверждения этих предположений наночастицы $CdSe_{1-x}S_x$ были исследованы методом возбуждения фотолюминесценции (рис.44). Спектры возбуждения наночастиц, снятые на разных длинах волн излучения, хорошо воспроизводят все особенности соответствующего спектра поглощения, включая низкоэнергетические плечи (рис.44). Это однозначно показывает, что в растворе содержатся наночастицы $CdSe_{1-x}S_x$ одного типа, которые ответственны за фотолюминесценцию. Следовательно, полученные наночастицы $CdSe_{1-x}S_x$ являются градиентными твердыми растворами. Таким образом, можно приписать низкоэнергетические и высокоэнергетические полосы в спектрах поглощения наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ к поглощению их доменов, насыщенных селеном и серой соответственно. Стоит отметить, что узкие полосы экситонного излучения наночастиц расположены близко к низкоэнергетическим полосам поглощения, что

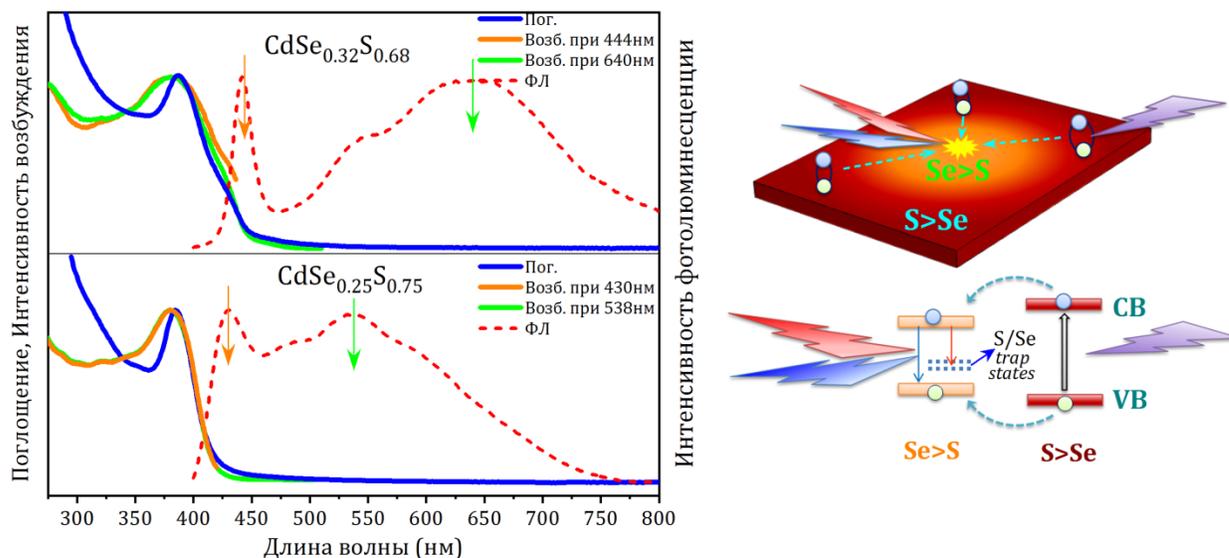


Рисунок 44. Спектры возбуждения фотолюминесценции, поглощения (синие линии) и фотолюминесценции (пунктирные линии) наночастиц $CdSe_{0.32}S_{0.68}$ и $CdSe_{0.25}S_{0.75}$. В правой части рисунка схематично показан механизм образования и рекомбинации носителей заряда в градиентных наночастицах $CdSe_{1-x}S_x$.

указывает на то, что излучательная рекомбинация носителей заряда в градиентных наночастицах $CdSe_{1-x}S_x$ происходит в доменах, насыщенных селеном. Кроме того, наличие интенсивных полос возбуждения, связанных с доменами, насыщенными серой, и отсутствие полосы излучения в соответствующих спектральных диапазонах свидетельствует об эффективном переносе фотовозбужденных носителей заряда из доменов, насыщенных серой, к доменам, насыщенным селеном, где они подвергаются излучательной рекомбинации. Основываясь на этих данных, механизм формирования и рекомбинации носителей заряда в градиентных твердых растворах $CdSe_{1-x}S_x$ схематично представлен в правой части рис.44.

Далее, основываясь на приведенных выше данных, была предложена модель роста градиентных наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ (правая часть рис.43 b). Кинетика роста наночастиц $CdSe_{0.43}S_{0.57}$ показывает, что полосы поглощения доменов, насыщенных селеном, являются интенсивными на начальном этапе роста, в то время как интенсивность полосы, соответствующей поглощению доменов, насыщенных серой, увеличивается со временем синтеза. Это указывает на то, что в условиях роста, указанных в данной работе, центральные домены наночастиц, насыщенные селеном, формируются на начальной стадии синтеза, после чего следует рост внешних доменов, насыщенных серой (рис.43 b). Причиной успешного формирования градиентных наночастиц

является относительно низкая температура роста и существенно различающаяся реакционная способность анионных прекурсоров. В качестве прекурсора серы и селена были использованы их дисперсии в октадецене. В работе [192] было показано, что реакция элементарной серы с октадеценом приводит к образованию сероводорода, который выступает в качестве источника серы при синтезе. Напротив, в работе [193] показано, что реакция элементарного селена с октадеценом приводит к формированию диалкилселенидов, характеризующихся высокой (диалкилселениды, содержащие короткие цепочки селена) и низкой (диалкилселениды с одним атомом селена) реакционной активностью. Таким образом, по нашему предположению, быстрое образование доменов, насыщенных селеном, на начальном этапе синтеза влечет за собой истощение источника селена, обладающего высокой реакционной активностью, а дальнейший рост с менее реакционно способным источником селена приводит к образованию доменов, насыщенных серой. Однако отношение серы к селену во всех наночастицах $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ является более высоким относительно состава инжектированной смеси прекурсоров (таб.4). Это означает, что часть менее активного прекурсора селена остается непрореагировавшей в реакционной смеси.

Спектры излучения и поглощения наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ представлены на рисунке 45. Спектр излучения наночастиц CdSe показывает узкую полосу при 466 нм и широкую полосу в низкоэнергетической части спектра, которые связаны с экситонным излучением и дефектным излучением соответственно. Аналогично, спектры излучения твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ также характеризуются узкой полосой экситонного излучения и широкой полосой дефектного излучения. Однако положение полос экситонного и дефектного излучений определяется составом наночастиц. С ростом содержания серы наблюдается монотонный коротковолновый сдвиг в полосе

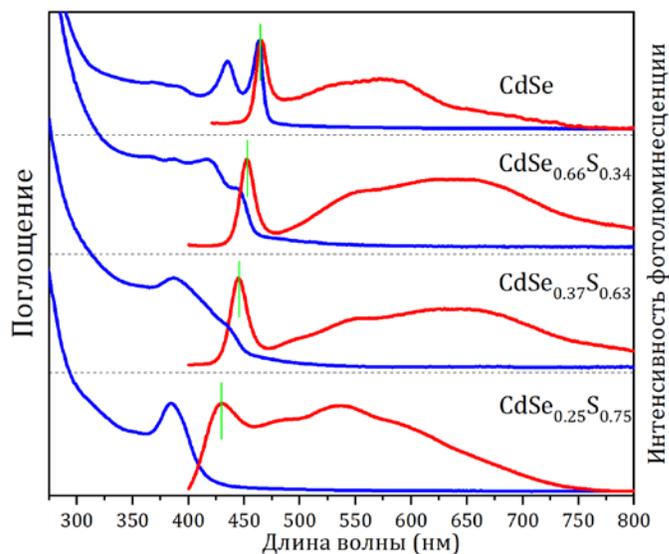


Рисунок 45. Спектры поглощения (синие линии) и фотолюминесценции (красные линии) наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Зелеными штрихами показано положение максимума полосы экситонного излучения.

экситонного излучения, что является другим подтверждением твердорастворной природы наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$. Интересно отметить, перекрытие полос экситонного поглощения и излучения наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ определяется их составом и стремительно уменьшается с увеличением содержания серы (рис.45). Наночастицы $CdSe_{0.32}S_{0.68}$ и $CdSe_{0.25}S_{0.75}$ характеризуются практически полностью разделенными спектрами поглощения и излучения (рис.44 и 45). Это необычное поведение является прямым следствием градиентного состава наночастиц. Как видно из рис.44, интенсивность полосы поглощения доменов, насыщенных серой, возрастает с увеличением содержания серы и становится доминирующим пиком поглощения для наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ с $x > 0.34$. Это связано с увеличением объемной доли доменов, насыщенных серой. С другой стороны, спектры возбуждения и поглощения наночастиц показывают, что основной вклад в фотолюминесценцию наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ с высоким содержанием серы вносят домены, насыщенные серой (рис.44 и 45). Таким образом, основываясь на представленных данных, можно сделать вывод, что домены насыщенных серой наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ действуют как экситонные «антенны», поглощая свет, направляют фотогенерированные носители заряда к доменам, насыщенным селеном, где происходит излучательная рекомбинация зарядов. Вследствие этого образцы с высоким содержанием серы показывают хорошо разделенные спектры поглощения и излучения, поскольку домены насыщенных серой наночастиц вносят основной вклад в поглощение, в то время как вклад от доменов, насыщенных селеном, которые отвечают за излучение, незначителен. Это позволяет контролировать перекрытие спектров поглощения и излучения градиентных наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ варьированием их состава.

Как уже упоминалось выше, наночастицы с разделенными спектрами поглощения и

Таблица 7. Люминесцентные и фотометрические параметры наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$.

Образец	PL QY(%)	x, y	CRI	ССТ(К)
CdSe	5	0.35, 0.4	73	5000
$CdSe_{0.66}S_{0.34}$	28	0.4, 0.37	91	3319
$CdSe_{0.43}S_{0.57}$	33	0.46, 0.38	91	2509
$CdSe_{0.37}S_{0.63}$	40	0.38, 0.35	94	3821
$CdSe_{0.32}S_{0.68}$	33	0.41, 0.36	93	3106
$CdSe_{0.25}S_{0.75}$	47	0.31, 0.34	87	6487
CdS	3	0.39, 0.46	70	4338

излучения характеризуются подавленной реабсорбцией излучения и представляют большой интерес для создания высокоэффективных светодиодов и люминесцентных концентраторов [174,194]. Перестраиваемая полоса излучения и подавленная реабсорбция градиентных наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ делают их привлекательными для дизайна высокоэффективных светодиодов с заданными оптическими характеристиками.

Люминесцентные и фотометрические параметры наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$, включая квантовый выход фотолюминесценции (PL QY), координаты цветности (x,y), индекс цветопередачи (CRI) и коррелированную цветовую температуру (CCT), представлены в таблице 7. Интересно, что наночастицы $CdSe_{1-x}S_x$ характеризуются высокими квантовыми выходами излучения (28 – 49%) по сравнению с однофазными наночастицами CdS и CdSe. Согласно литературным данным, двумерные наночастицы CdS обычно характеризуются низким квантовым выходом излучения (1 – 3%) [101]. Квантовый выход излучения двумерных наночастиц CdSe зависит от их латеральных размеров и достигает значений до 50% при малых латеральных размерах (10 x 20 нм) [101,105]. Аналогичная тенденция характерна для твердых растворов $CdSe_{1-x}S_x$ [123,124]. Следовательно, относительно высокие квантовые выходы излучения наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ по сравнению с наночастицами CdSe, возможно, являются следствием их небольших латеральных размеров, что ограничивает количество центров безызлучательной рекомбинации.

Из таблицы 7 следует, что фотометрические параметры наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ могут быть варьированы в широком диапазоне с помощью изменения их состава. Следует отметить, что дефектная полоса излучения наночастиц $CdSe_{1-x}S_x$ является значительно более широкой по сравнению с полосой наночастиц CdSe (рис.45). Это обусловлено одновременным присутствием некоординированных поверхностных атомов серы и селена в наночастицах $CdSe_{1-x}S_x$, которые приводят к появлению двух типов ловушечных состояний внутри запрещенной зоны [180,195]. Рекомбинация носителей заряда посредством этих состояний обуславливает широкие полосы фотолюминесценции (рис.44). Благодаря широким полосам фотолюминесценции, охватывающим весь видимый диапазон, наночастицы $CdSe_{1-x}S_x$ характеризуются исключительно высокими индексами цветопередачи в диапазоне от 87 до 94, которые являются наиболее высокими индексами цветопередачи, достигнутыми с

использованием однотипных наночастиц. Коррелированная цветовая температура наночастиц варьируется в диапазоне 2509-6487 К, что делает их интересными для создания светодиодов с заданным оттенком белого света.

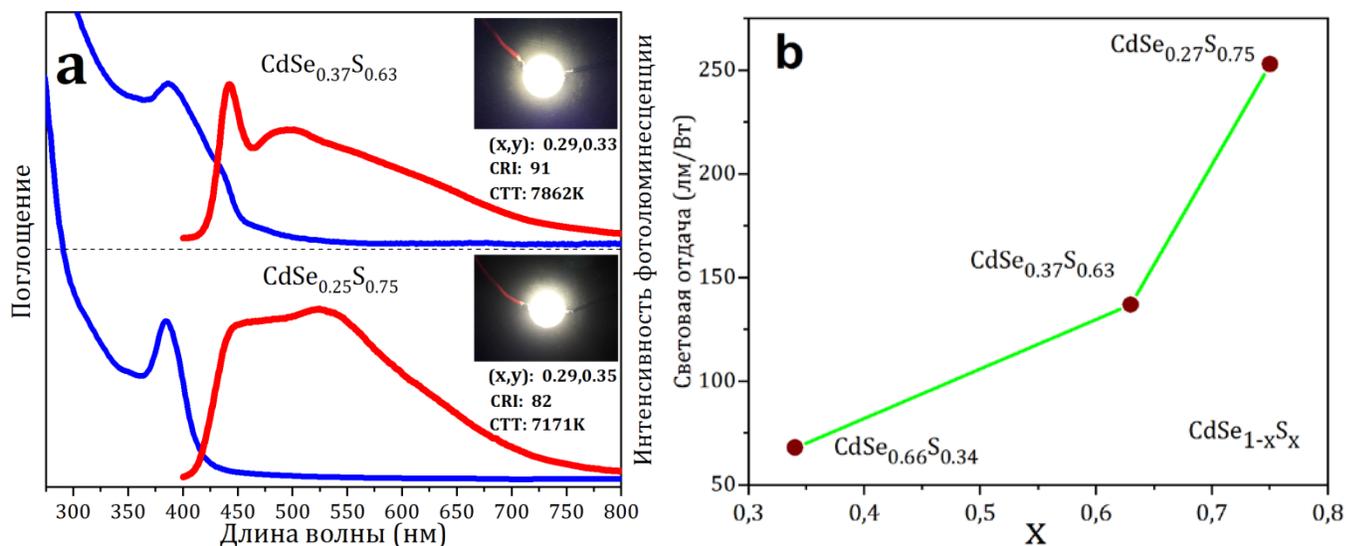


Рисунок 46. (а) Спектры поглощения (синие линии) и фотолюминесценции (красные линии) прототипов светодиодов на основе наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. В правой части рисунка показаны фотографии светодиодов в рабочем режиме. (б) Зависимость световой отдачи (LE) прототипа светодиода от состава наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Для определения возможности применения полученных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ для генерации белого света были созданы прототипы светодиодов с использованием наночастиц $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$. В качестве источника возбуждения был использован УФ-чип с длиной волны излучения 380 нм. Светодиоды были получены нанесением композитов на основе наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ и ПММА на поверхность УФ-чипа. Спектры фотолюминесценции светодиодов при рабочем токе 20 мА, а также спектры поглощения использованных наночастиц представлены на рис.46а. Спектр фотолюминесценции светодиода на основе наночастиц $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ показывает незначительное перекрытие со спектром поглощения наночастиц, в то время как спектр фотолюминесценции светодиода на основе наночастиц $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ полностью отделен от соответствующего спектра поглощения, что находится в хорошем согласии со спектрами фотолюминесценции растворов наночастиц. Координаты цветности светодиодов на основе $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ составляют (0.29,0.33) и (0.29,0.35), которые близки координате балансируемого белого света (0.33,0.33). Светодиоды на основе наночастиц $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ характеризовались индексами цветопередачи 91 и 82, которые являются наиболее высокими индексами

цветопередачи, достигнутыми на сегодняшний день с использованием полупроводниковых наночастиц одного типа. Однако коррелированная цветовая температура светодиодов на основе наночастиц $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ составляет 7862 и 7171 К соответственно, которые существенно превышают значения, характерные для раствора наночастиц (таб.7). Это связано с взаимодействием полимерной матрицы с поверхностью наночастиц, вследствие чего может уменьшаться или увеличиваться количество поверхностных состояний. Эффект полимерной матрицы может быть устранен оптимизацией состава полимерного композита. Альтернативно, эффект полимерной матрицы на оптические свойства полупроводниковых наночастиц может быть элиминирован созданием светодиода «жидкого-типа», в котором полупроводниковые наночастицы находятся в жидкой фазе [156,168].

Для исследования эффекта градиентного состава наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на световую отдачу (LE) светодиода были также созданы светодиоды на основе наночастиц CdSe и $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$, которые характеризуются значительным перекрытием полос экситонного поглощения и излучения. Однако светодиод на основе наночастиц CdSe не проявлял детектируемого излучения в видимом диапазоне, что, вероятно, связано с подавлением излучения наночастиц благодаря реабсорбционным потерям. Напротив, светодиоды на основе наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ демонстрировали яркое излучение, охватывающее весь видимый диапазон. Световая отдача полученных прототипов светодиодов, измеренных при максимальной эффективности УФ-чипа ~ 0.25 (при 3.2 В и 320 мА), представлены на рис.46 б. С увеличением содержания серы световая отдача светодиода значительно возрастает, что показывает влияние градиентного состава наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на эффективность светодиода. Световая отдача светодиодов на основе наночастиц $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$, $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ составляет 68, 136 и 253 лм/Вт соответственно. Поскольку наночастицы характеризовались близкими значениями квантового выхода излучения, значительное увеличение световой отдачи светодиода с ростом содержания серы можно связать со снижением реабсорбционных потерь. Насколько нам известно, достигнутая световая отдача 253 лм/Вт является рекордной эффективностью, полученной с использованием полупроводниковых наночастиц [156], и сопоставима с эффективностью лучших прототипов современных светодиодов [196]. Основными причинами достигнутой высокой световой отдачи (136 – 253 лм/Вт) являются

подавленные реабсорбционные потери и относительно высокие квантовые выходы излучения наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, которые ранее не были достигнуты для наночастиц, излучающих белый свет. Можно ожидать, что дальнейшая оптимизация эффективности УФ-чипа и состава композита позволит улучшить как оптические свойства, так и эффективность полученных прототипов светодиодов.

Таким образом, в рамках данной работы получены двумерные твердые растворы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, характеризующихся относительно высокими квантовыми выходами излучения и подавленными реабсорбционными потерями. Установлено, что благодаря градиентной структуре наночастицы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ позволяют спектрально разделять полосы поглощения и излучения. Показано, что фотометрические параметры наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ могут быть гибко контролированы в широком диапазоне путем изменения их состава. С использованием полученных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ созданы прототипы светодиодов белого света с рекордно высокими значениями световой отдачи (136 – 253 лм/Вт) и высокими индексами цветопередачи (до 91).

3.3. Оптические свойства гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS³

Наряду с разработкой наночастиц, непосредственно излучающих белый свет, большой интерес также представляет разработка наночастиц, характеризующихся варьируемой и узкой полосой излучения. Комбинируя такие наночастицы, можно получать светоизлучающие устройства с заданными свойствами. Двумерные гетероструктуры типа ядро-оболочка на основе халькогенидов кадмия характеризуются узкими полосами излучения и высокой устойчивостью, что делают их интересными для оптоэлектроники. Однако фотолюминесценция этих гетероструктур ограничена в красном спектральном диапазоне, что сужает спектр их применения. С другой стороны, эти наночастицы также подвержены эффекту реабсорбции излучения, что лимитирует эффективность устройств на их основе. В связи с этим, представляет большую актуальность разработка гетероструктур, характеризующихся варьируемой полосой фотолюминесценции и подавленной реабсорбцией излучения.

В рамках данной работы показана возможность получения двумерных гетероструктур в системе CdSe-CdS и CdSe-ZnS, характеризующихся экситонным излучением и поглощением в диапазоне длин волн 510 – 630 нм. В качестве материала ядра гетероструктур использовалась тонкая популяция наночастиц CdSe, состоящая из 3.5 монослоев. Рост оболочки осуществлялся коллоидным методом атомно-слоевого осаждения, который позволяет контролировать толщину оболочки на атомарном уровне.

Микрофотографии ПЭМ материала ядра и полученных гетероструктур представлены на рис.47. Как было показано выше, наночастицы CdSe 3.5 МС имеют тенденцию сгибаться или сворачиваться в рулоны благодаря большим латеральным размерам. Было обнаружено, что морфология гетероструктур на основе наночастиц CdSe 3.5 МС определяется составом материала оболочки. Так, например,

³При подготовке данного раздела диссертации использованы статьи автора:

1. Saidzhonov, B. M.; Kozlovsky, V. F.; Zaytsev, V. B.; Vasiliev, R. B. Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS Core-Shell Nanoplatelets: The Impact of the Shell Material on the Structure and Optical Properties. *J. Lumin.* **2019**, *209*, 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.052>.

2. Lebedev, A. I.; Saidzhonov, B. M.; Drozdov, K. A.; Khomich, A. A.; Vasiliev, R. B. Raman and Infrared Studies of CdSe/CdS Core/Shell Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (12), 6758–6766. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10529>.

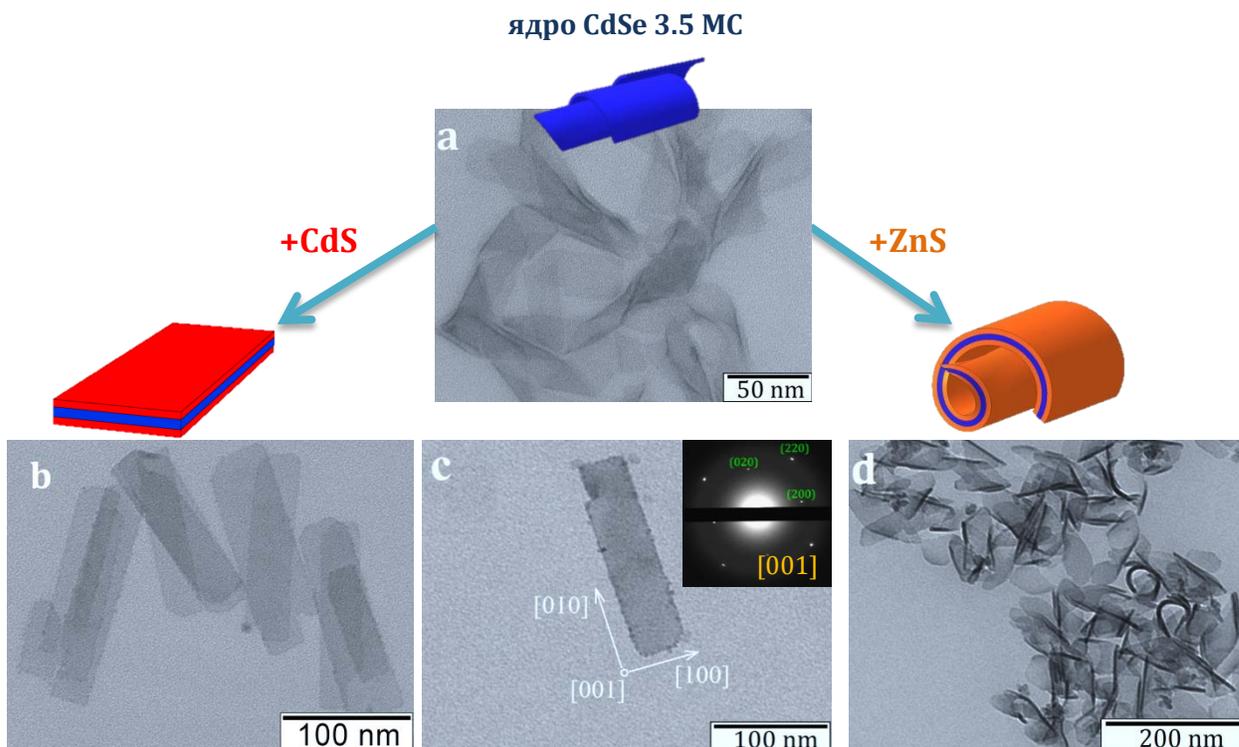


Рисунок 47. Микрофотографии ПЭМ наночастиц (a) CdSe 3.5 МС, (b) CdSe/2CdS, (c) CdSe/4CdS и (d) CdSe/4ZnS. В правой части рис.(c) показана электронная дифракция показанной частицы.

рост оболочки CdS приводит к разворачиванию свернутых наночастиц CdSe 3.5 МС, поэтому гетероструктуры CdSe/CdS имеют форму плоской пластины (рис.47). Напротив, гетероструктуры CdSe/ZnS, полученные в рамках данной работы, имеют форму согнутой пластины, подобную исходным наночастицам. Различные морфологии гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS в основном связаны с напряжением в кристаллической решетке, возникающим из-за рассогласования параметров решеток на гетерогранице. Для объемных гетеропереходов CdSe/CdS и CdSe/ZnS рассогласование параметра решетки составляет около 4 и 11 % соответственно [75]. Из-за относительно небольшого рассогласования решеток CdSe и CdS рост оболочки CdS не приводит к формированию значительных напряжений в кристаллической решетке. В то же время, благодаря росту оболочки, толщина наночастиц увеличивается, что делает их устойчивыми к сворачиванию. Напротив, из-за значительного рассогласования решеток CdSe и ZnS, рост оболочки ZnS приводит не только к увеличению толщины наночастиц, но и к значительным напряжениям в кристаллической решетке. Возможно, из-за этих высоких напряжений гетероструктуры CdSe/ZnS становятся неустойчивыми к сгибанию, несмотря на их относительно большую толщину. Следует отметить, что гетероструктуры со сложным составом оболочки, такие как CdSe/CdS/ZnS или

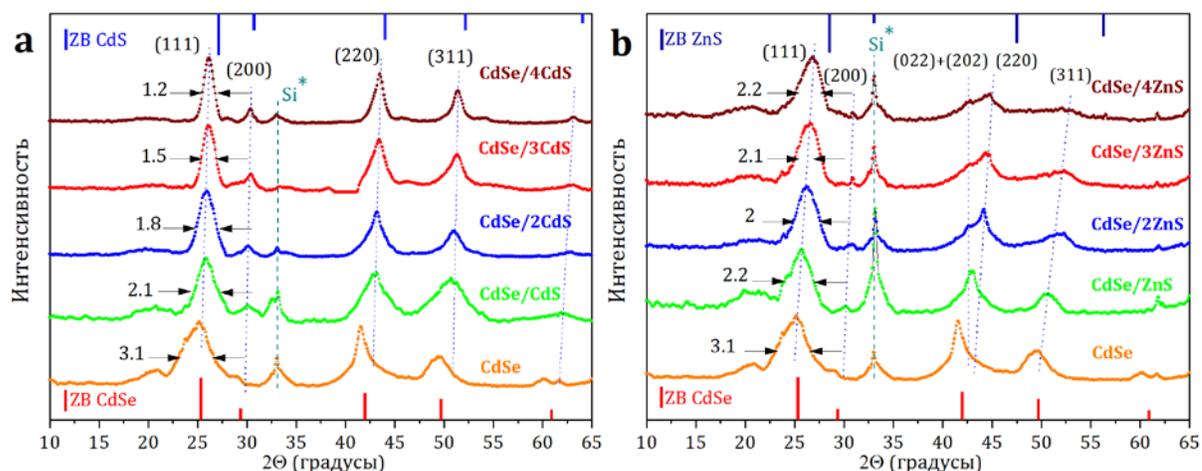


Рисунок 48. Дифрактограммы гетероструктур (а) $CdSe/CdS$ и (б) $CdSe/ZnS$. Вертикальными штрихами показаны положения рефлексов объемных $CdSe$ (красные штрихи (JCPDS 88-2346)), CdS (синие штрихи (JCPDS 89-0440)) и ZnS (темно-синие штрихи (JCPDS 05-0566)) со структурой сфалерита. Рефлекс при 33 градусах соответствует кремниевой подложки.

$CdSe/2CdS/ZnS$, характеризовались плоской прямоугольной формой, что указывает на то, что механические напряжения в этих системах относительно малы благодаря плавному изменению параметра решетки.

Полученные гетероструктуры характеризовались средними латеральными размерами 40 x 150 нм. Гладкие поверхности полученных гетероструктур свидетельствует об эпитаксиальном росте оболочки (рис.47). Электронная дифракция одиночной наночастицы $CdSe/4CdS$ показывает, что толщина, ширина и длина наночастиц направлены вдоль осей $[001]$, $[010]$ и $[100]$ соответственно, что находится в согласии с литературными данными [106,179].

Кристаллическая структура образцов была изучена методом рентгеновской дифракции. Дифрактограммы гетероструктур $CdSe/CdS$ и исходных наночастиц $CdSe$ содержат рефлексы, характерные для структуры сфалерита (рис.48 а). Как видно из рис.48 а, рост оболочки CdS приводит к постепенному сдвигу всех рефлексов наночастиц в сторону больших углов, что свидетельствует о сжатии решетки из-за меньшего параметра решетки CdS . Это сопровождается значительным уменьшением ширины рефлексов, что свидетельствует об эпитаксиальном росте оболочки и увеличении толщины наночастиц. Характерной особенностью дифрактограмм двумерных наночастиц халькогенидов кадмия является расщепление рефлекса (220) на две полосы (рис.49) [178]. Это связано с анизотропной морфологией и ультратонкими толщинами наночастиц, что приводит к неэквивалентным межплоскостным

расстояниям между плоскостями, ориентированными по толщине (т.е. (202), (022)) и плоскостями, параллельными короткой оси (т.е. (220)) наночастиц [178,197]. Из рис. 48а и 49 следует, что в отличие от исходных наночастиц CdSe, рефлекс (220) гетероструктур CdSe/CdS является практически симметричным и описывается одной функцией Войта. Это означает, что рост оболочки увеличивает толщину наночастиц, благодаря чему атомные плоскости (220), направленные вдоль разных кристаллографических осей, будут иметь практически эквивалентное межплоскостное расстояние.

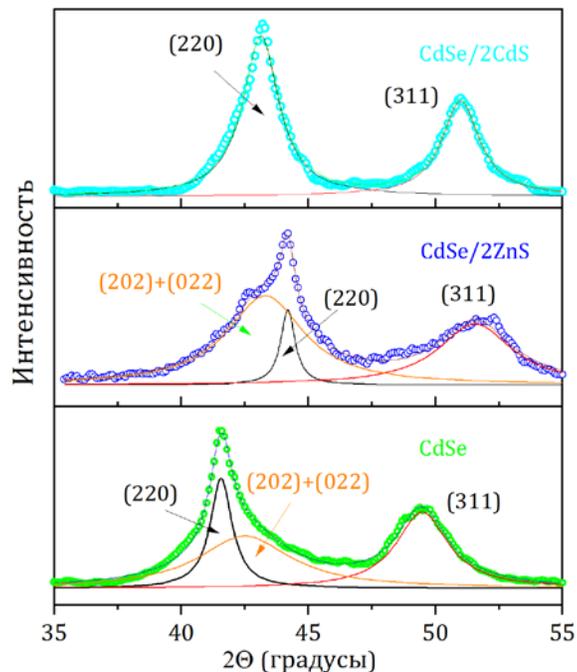


Рисунок 49. Анализ рефлекса (220) наночастиц CdSe и гетероструктур CdSe/2CdS и CdSe/2ZnS.

Дифрактограммы гетероструктур CdSe/ZnS также содержат рефлексы, характерные для структуры сфалерита (рис.48 б). С ростом оболочки наблюдается постепенный сдвиг всех рефлексов в сторону больших углов, что указывает на эпитаксиальный рост оболочки и сжатие решетки, из-за меньшего параметра решетки ZnS. Дифракционные рефлексы гетероструктур CdSe/ZnS расположены между рефлексами объемных CdSe и ZnS, что свидетельствует о значительном растяжении оболочки и сжатии ядра. В отличие от гетероструктур CdSe/CdS, с ростом толщины оболочки ширина рефлекса (111) остается практически постоянной, что, возможно, связано с формированием дефектов (рис.48 б.). Интересно, что аналогично однокомпонентным наночастицам CdSe, рефлекс (220) гетероструктур CdSe/ZnS расщеплен на две полосы независимо от толщины оболочки. Причем широкая полоса, соответствующая плоскостям, направленным по толщине, расположена при меньших углах 2θ по сравнению с узкой полосой, соответствующей плоскостям, ориентированным параллельно короткой оси наночастиц (рис.48 и 49). Можно предположить, что основной причиной асимметричного расщепления рефлекса (220) гетероструктур CdSe/ZnS является высокое напряжение сжатия, возникающее из-за значительно меньшего параметра решетки ZnS по сравнению с параметром решетки

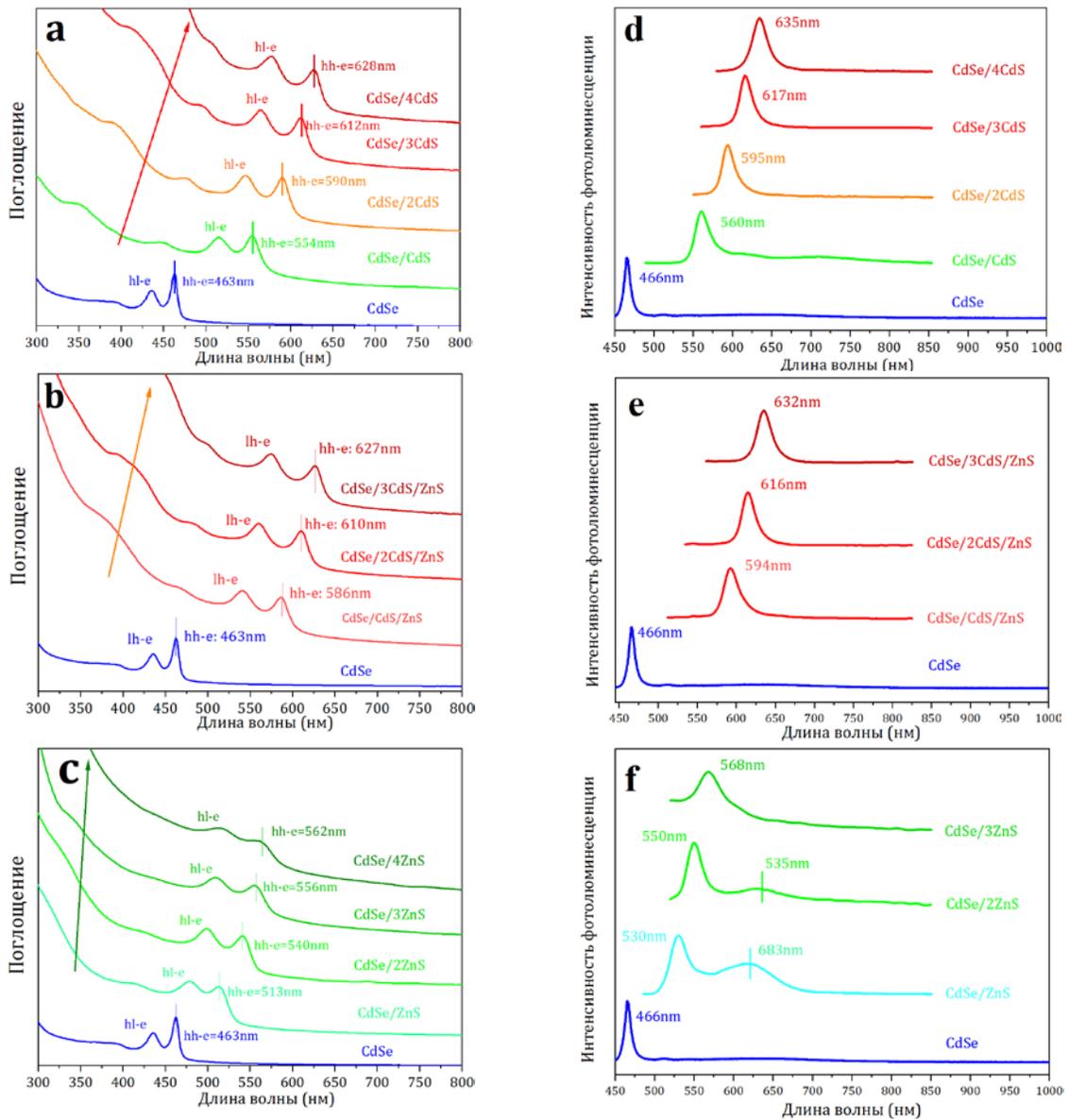


Рисунок 50. Спектры поглощения гетероструктур (a) CdSe/CdS, (b) CdSe/CdS/ZnS и (c) CdSe/ZnS. Спектры Фотолуминесценции гетероструктур (d) CdSe/CdS, (e) CdSe/CdS/ZnS и (f) CdSe/ZnS.

ядра. Из-за значительного латерального сжатия наночастиц, атомные плоскости, расположенные перпендикулярно базальным поверхностям наночастиц (т.е. (220)), будут характеризоваться меньшим межплоскостным расстоянием по сравнению с плоскостями, ориентированными по толщине наночастиц (т.е. (202) и (022)). Это приводит к асимметричному расщеплению полосы (220).

Спектры поглощения и фотолуминесценции полученных гетероструктур и исходных наночастиц CdSe представлены на рисунке 50. Спектры поглощения полученных гетероструктур содержат узкие полосы, связанные с экситонными

переходами из подзон легких (lh-e) и тяжелых (lh-e) дырок в зону проводимости. Однако эти полосы значительно сдвинуты в низкоэнергетическую сторону спектра по сравнению с полосами поглощения исходных наночастиц CdSe, что подтверждает формирование гетероструктур типа ядро-оболочка. Положение полос экситонного поглощения гетероструктур определяется составом и толщиной материала оболочки. Так, например, рост одного монослоя CdS приводит к сдвигу полосы hh-e поглощения от 463 до 554 нм, в то время как для достижения подобного красного сдвига требуется наращивание трех монослоев ZnS (рис.50 а и с). При одинаковой толщине оболочки полосы поглощения гетероструктур со сложным составом оболочки (CdSe/CdS/ZnS) незначительно сдвинуты в сторону больших энергий относительно полос поглощения гетероструктур CdSe/CdS (рис.50 а и b). Также состав материала оболочки определяет поглощение гетероструктур в высокоэнергетической части спектра. Для гетероструктур CdSe/CdS интенсивность поглощения при <500 нм быстро возрастает с ростом толщины оболочки, что связано с поглощением материала оболочки (рис.50 а). Для гетероструктур CdSe/ZnS подобный эффект наблюдается при длинах волн ниже 350 нм, что связано с более широкой запрещенной зоной полупроводника ZnS. Изменением состава и толщины оболочки удалось варьировать положение hh-e полосы поглощения в диапазоне длин волн 513 – 628 нм.

Спектры фотолюминесценции гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS характеризуются узкими полосами излучения, длина волны которых близка к соответствующим hh-e полосам поглощения. Эти полосы соответствуют излучательной рекомбинации экситонов. В спектрах фотолюминесценции гетероструктур CdSe/ZnS, помимо узкой полосы экситонного излучения, также имеется широкая полоса в низкоэнергетической части спектра, что соответствует рекомбинации носителей заряда посредством дефектных состояний. Аналогично полосам экситонного поглощения, положение полосы экситонного излучения гетероструктур определяется составом и толщиной оболочки. Наибольшие сдвиги в полосе излучения наблюдаются при росте оболочки CdS, в то время как рост ZnS приводит к значительно меньшим сдвигам. Эти особенности полос поглощения и излучения гетероструктур CdSe/CdS и CdS/ZnS объясняются разной электронной структурой гетеропереходов CdSe/CdS и CdS/ZnS. Наночастицы CdSe/CdS принадлежат к гетеропереходу квази-типа I, в котором края зоны проводимости ядра и оболочки имеют близкую энергию, из-за чего

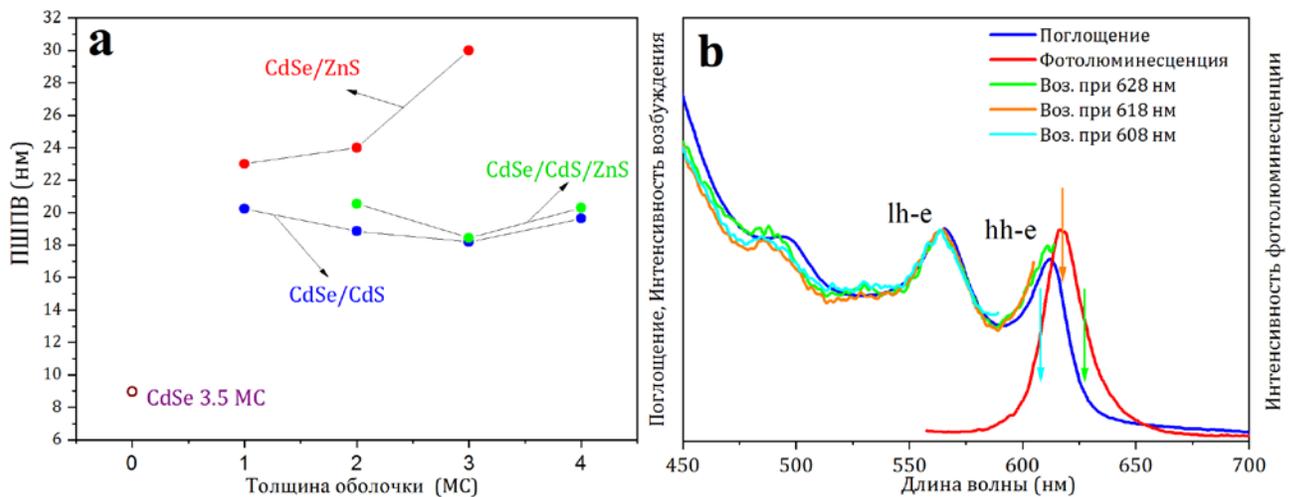


Рисунок 51. (а) Зависимость полной ширины на полувывоте (ПШПВ) полосы экситонного излучения гетероструктур от состава и толщины оболочки. (б) Спектры поглощения (синяя линия), фотолюминесценции (красная линия) и возбуждения фотолюминесценции гетероструктуры CdSe/ZnS.

электроны делокализируются в объеме гетероструктуры. Благодаря этому рост оболочки CdS может рассматриваться как эффективное увеличение толщины наночастиц, которое приводит к большим сдвигам в полосах поглощения и излучения. Напротив, наночастицы CdSe/ZnS относятся к гетеропереходу типа I, в котором энергии края зоны проводимости и валентной зоны оболочки существенно превышают соответствующие энергии материала ядра [68]. Из-за этого делокализация носителей заряда в оболочку наночастиц значительно подавлена по сравнению с гетероструктурами CdSe/CdS [198]. Это является причиной обнаруженных меньших красных сдвигов в полосах поглощения и излучения гетероструктур CdSe/ZnS. Интересно отметить, что дефектное излучение было обнаружено только в спектрах гетероструктур CdSe/ZnS. Это означает, что рост оболочки ZnS сопровождается формированием дефектов из-за относительно большого рассогласования параметров решетки ядра и оболочки [54]. В спектрах излучения гетероструктур CdSe/CdS/ZnS широкая дефектная полоса не обнаружена, что свидетельствует о том, что введение промежуточных монослоев CdS приводит к плавному изменению параметра решетки, благодаря чему образование дефектов в кристаллической решетке значительно подавляется [54].

Интересно отметить, что полученные гетероструктуры характеризовались узкими полосами экситонного излучения, несмотря на их большие латеральные размеры. Зависимость полной ширины на полувывоте (ПШПВ) полосы экситонного излучения гетероструктур от состава и толщины оболочки представлена на рис.51 а. Для

гетероструктур CdSe/CdS ПШПВ полосы экситонного излучения практически не зависят от толщины оболочки и находится в диапазоне 18 – 20 нм (рис.51 а). ПШПВ полосы экситонного излучения гетероструктур CdSe/CdS/ZnS незначительно превышает ($\sim 1 - 2$ нм) значения, характерные для гетероструктур CdSe/CdS, что связано со сложным составом оболочки. Однако для гетероструктур CdSe/ZnS ПШПВ полосы экситонного излучения определяется толщиной оболочки и увеличивается с ростом толщины оболочки. Вероятно, что уширение полосы экситонного излучения гетероструктур CdSe/ZnS обусловлено дефектами оболочки, количество которых увеличивается с ростом толщины оболочки. Из-за этого увеличение толщины оболочки приводит к уширению полосы экситонного излучения. Можно предположить, что наращивание оболочки $Zn_xCd_{1-x}S$ позволит достичь коротких длин волн излучения, характерных для CdSe/ZnS, и подавить влияние дефектов на фотолюминесценцию этих гетероструктур.

Узкие полосы экситонного излучения гетероструктур свидетельствует об их высокой однородности по толщине. Это неожиданно, учитывая большие латеральные размеры гетероструктур (40 x 150 нм). Действительно, наличие неоднородностей по толщине на уровне одной наночастицы и/или в ансамбле наночастиц могло привести к относительно широким полосам поглощения и излучения. Однако полосы экситонного поглощения и излучения полученных гетероструктур (рис.50 и 51а) незначительно уширены относительно полос исходных наночастиц CdSe. Ранее для гетероструктур CdSe/CdS с небольшими латеральными размерами 10 x 12 нм, излучающих в красном диапазоне, было продемонстрировано, что уширение спектра излучения, вызванное ростом оболочки, связано со свойствами оболочки и не является результатом неоднородного уширения [135]. Гетероструктуры были охарактеризованы методом возбуждения фотолюминесценции для выявления причин относительно широких полос поглощения и излучения по сравнению с полосами исходных наночастиц (рис.51 б). Спектры возбуждения фотолюминесценции также демонстрируют относительно узкие полосы, связанные с hh-e и lh-e экситонными переходами. Положения этих полос не зависят от длин волн излучения, на котором спектры возбуждения были сняты, и превосходно соответствуют полосам спектра поглощения наночастиц. Это указывает на то, что излучение исходит из наночастиц, характеризующихся атомарно-точной толщиной как на уровне одной частицы, так и в их ансамбле. Аналогичные зависимости

характерны для однокомпонентных двумерных наночастиц халькогенидов кадмия с атомарно-точными толщинами [117]. Таким образом, небольшое уширение полос экситонного поглощения и излучения полученных гетероструктур относительно полос исходных наночастиц CdSe связано со свойствами материала оболочки и не является результатом неоднородного спектрального уширения. Это показывает, что коллоидный метод послойного осаждения позволяет получать двумерные гетероструктуры с большими латеральными размерами (~ 40 x 150 нм) и характеризующиеся атомарно-точными толщинами.

Квантовый выход фотолюминесценции полученных гетероструктур составлял 3-10% в зависимости от толщины и состава оболочки. Можно предположить, что причиной относительно невысоких значений квантового выхода фотолюминесценции гетероструктур является большое количество безызлучательных центров рекомбинации носителей заряда. Это, возможно, обусловлено низкой температурой роста оболочки. Следовательно, рост оболочки при более высокой температуре должен привести к улучшению квантового выхода излучения гетероструктур.

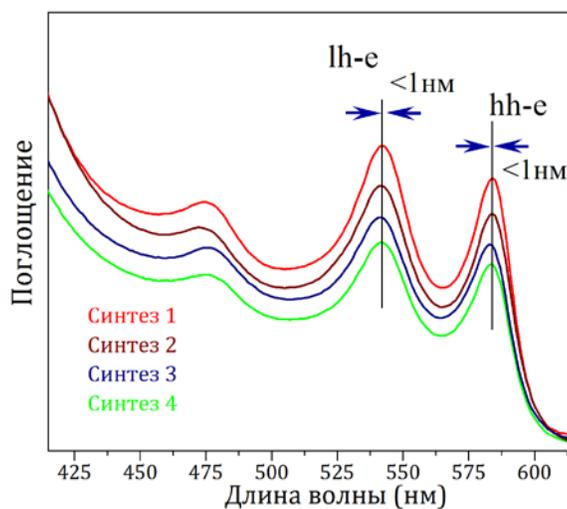


Рисунок 52. Спектры поглощения гетероструктур CdSe/2CdS из разных синтезов.

Воспроизводимость синтеза наноструктур с заданными оптическими и электронными характеристиками является критически важной для разработки различных устройств на их основе. Обычно синтез сферических наночастиц с заданными оптическими характеристиками усложнен и требует постсинтетического размерно-селективного разделения наночастиц для устранения эффекта неоднородного уширения. Для определения воспроизводимости синтеза гетероструктур выращивалось несколько гетероструктур CdSe/2CdS в соответствии с методом, описанным в настоящей работе. Спектры поглощения полученных гетероструктур представлены на рис.52. Интересно отметить, что, в отличие от сферических наночастиц, спектры поглощения образцов практически полностью совпадают без какой-либо процедуры размерно-селективного разделения. Более того,

разница в положениях полос hh-e и lh-e экситонного поглощения гетероструктур составляет <1 нм, что указывает на исключительно высокую воспроизводимость синтеза и отсутствие неоднородного уширения (рис.52). Высокая воспроизводимость синтеза является результатом протекания самоограничивающихся полуреакций на поверхности наночастиц, которые приводят к постепенному образованию анионных и катионных монослоев оболочки с атомарно-точной толщиной [136,137]. Благодаря этому полученные частицы характеризуются атомарно-точными толщинами, несмотря на их большие латеральные размеры. Исключительно высокая воспроизводимость синтеза полученных гетероструктур делает их интересными не только для дизайна светоизлучающих устройств, но и для создания различных электронных устройств [26].

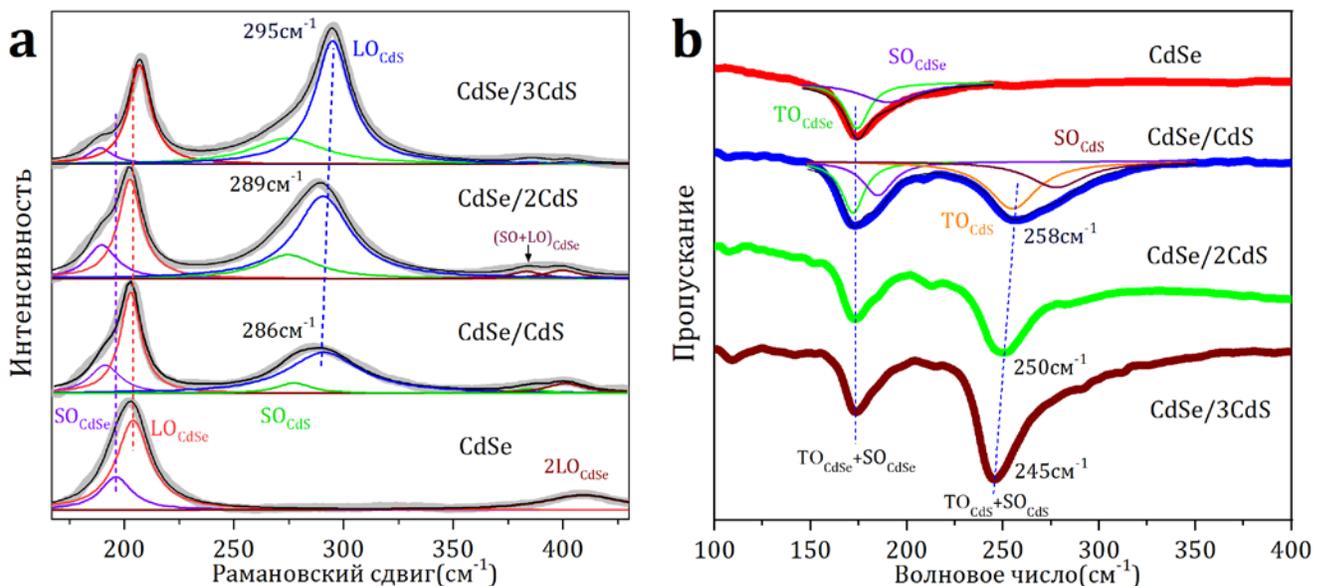


Рисунок 53. (а) Рамановские и (б) ИК спектры двумерных наночастиц CdSe 3.5 МС и гетероструктур CdSe/CdS на их основе. Рамановские спектры нормированы относительно LO моды CdSe. ИК спектры нормированы относительно TO моды CdSe.

Как ранее было упомянуто, оптические свойства полупроводниковых наноструктур строго зависят от пространственного распределения элементов в них. Так, в работе [199] было показано, что скорость Оже-рекомбинации носителей заряда в сферических гетероструктурах CdSe/CdS строго подавлена благодаря формированию слоя твердого раствора $CdSe_{1-x}S_x$ на межфазной границе гетероструктур. Это обуславливало увеличение квантового выхода излучения биэкситонов до 80%. Следовательно, исключительно важно иметь представление о распределении элементов на межфазной границе полупроводниковых гетероструктур и уметь контролировать их. Методы

Рамановской и ИК спектроскопии позволяют исследовать внутреннюю структуру полупроводниковых наногетероструктур, а также получать информацию о размере, составе и наличии структурных напряжений [200,201].

В рамках данной работы, полученные гетероструктуры CdSe/CdS и CdSe/ZnS были охарактеризованы методами Рамановской и ИК спектроскопии. Рамановские спектры двумерных наночастиц CdSe 3.5 МС и гетероструктур CdSe/CdS на их основе представлены на рисунке 53а. Рамановский спектр наночастиц CdSe 3.5 МС характеризуется интенсивной асимметричной полосой при 203 см^{-1} и слабой полосой около 405 см^{-1} . Из рис.53а видно, что полоса при 203 см^{-1} хорошо аппроксимируется двумя лоренцианами, расположенными при 195 и 204 см^{-1} . Асимметричное расщепление данной полосы связано с большой долей поверхностных атомов в наночастицах, что приводит к возникновению поверхностной оптической моды (SO) в низкочастотной части спектра (195 см^{-1}) [202]. Высокочастотная компонента полосы может быть приписана к продольной оптической (LO) моде CdSe. Для объемной сфалеритной модификации CdSe LO мода имеет частоту 211 см^{-1} [75]. Подобные низкочастотные сдвиги LO моды ранее были показаны в спектрах наноструктур CdSe [201,203]. Основной причиной низкочастотного сдвига LO моды наноструктур относительно моды объемного материала является пространственное ограничение фононов в них [203]. Полоса при 405 см^{-1} является обертоном второго порядка от LO моды. Из рис.50а следует, что рост оболочки CdS приводит к низкочастотному сдвигу SO моды, что связано с увеличением диэлектрической константы окружающей среды ядра благодаря росту оболочки [204]. Частота LO моды ядра гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/2CdS практически совпадает с частотой исходных наночастиц CdSe, тогда как LO мода ядра гетероструктуры CdSe/3CdS значительно сдвинута в сторону высоких частот. Это является результатом сжатия решетки ядра благодаря росту толстого слоя оболочки. Кроме того, рост оболочки CdS сопровождается возникновением новой асимметричной полосы при 286 см^{-1} (рис.53 а). С увеличением толщины оболочки интенсивность данной полосы возрастает, и для гетероструктуры CdSe/3CdS она становится значительно выше интенсивности LO моды CdSe. При этом увеличение толщины оболочки от 1 до 3 МС приводит к сдвигу максимума данной полосы от 286 до 295 см^{-1} . Наподобие LO моды CdSe, новая полоса хорошо аппроксимируется двумя лоренцианами (рис.53 а). Низкочастотная составляющая данной полосы может быть

приписана к SO колебательной моде оболочки, а высокочастотная составляющая к LO моде оболочки (CdS). Для объемной сфалеритной модификации CdS LO мода имеет частоту 303 см^{-1} [75]. LO мода оболочки гетероструктуры CdSe/3CdS сдвинута в низкочастотную область спектра на 10 см^{-1} относительно частоты LO моды объемного CdS (таб.8). Значительный низкочастотный сдвиг LO моды CdS гетероструктур CdSe/CdS с уменьшением толщины оболочки является следствием эффекта пространственного ограничения фононов [203,205]. Следует отметить, что в спектрах гетероструктур CdSe/CdS не были обнаружены новые колебательные моды между SO и LO модами ядра (оболочки), что исключает возможность формирования твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на межфазной границе [204,206].

ИК спектр наночастиц CdSe 3.5 МС характеризуется одной асимметричной полосой при 174 см^{-1} , которая хорошо аппроксимируется двумя лоренцианами (рис.53 б). Низкочастотная компонента полосы может быть приписана поперечной оптической (TO) моде CdSe. Высокочастотная компонента полосы может быть приписана SO моде CdSe. Интересно отметить, что рост оболочки CdS оставляет практически неизменной частоту TO моды ядра. В то же время рост оболочки CdS приводит к появлению новой полосы около 258 см^{-1} , интенсивность которой возрастает с увеличением толщины оболочки (рис.53 б). С увеличением толщины оболочки максимум этой полосы сдвигается в сторону низких частот и достигает значения 245 см^{-1} для гетероструктуры CdSe/3CdS. Данная полоса хорошо аппроксимируется суммой двух лоренцианов. Низкочастотная компонента полосы может быть приписана TO моде оболочки (CdS), а высокочастотная компонента SO моде оболочки. TO мода объемной сфалеритной модификации CdS имеет частоту 238 см^{-1} [75,202]. Согласно литературным данным, частота SO моды пропорциональна частоте TO моды, а TO мода объемного CdS имеет положительную дисперсию [207,208]. Следовательно, с уменьшением толщины оболочки наночастиц можно ожидать увеличение частоты TO моды CdS [207]. Положения TO, SO и LO колебательных мод ядра и оболочки гетероструктур CdSe/CdS представлены в таблице 8. Из рис.53 и таблицы 8 следует, что толщина гетероструктур CdSe/CdS может быть охарактеризована методами Рамановской и ИК спектроскопии.

Рамановские спектры гетероструктур CdSe/ZnS представлены на рисунке 54. Эволюция SO моды ядра с ростом оболочки ZnS подобна эволюции моды гетероструктур CdSe/CdS (рис.53 а). Однако LO мода ядра гетероструктур CdSe/ZnS

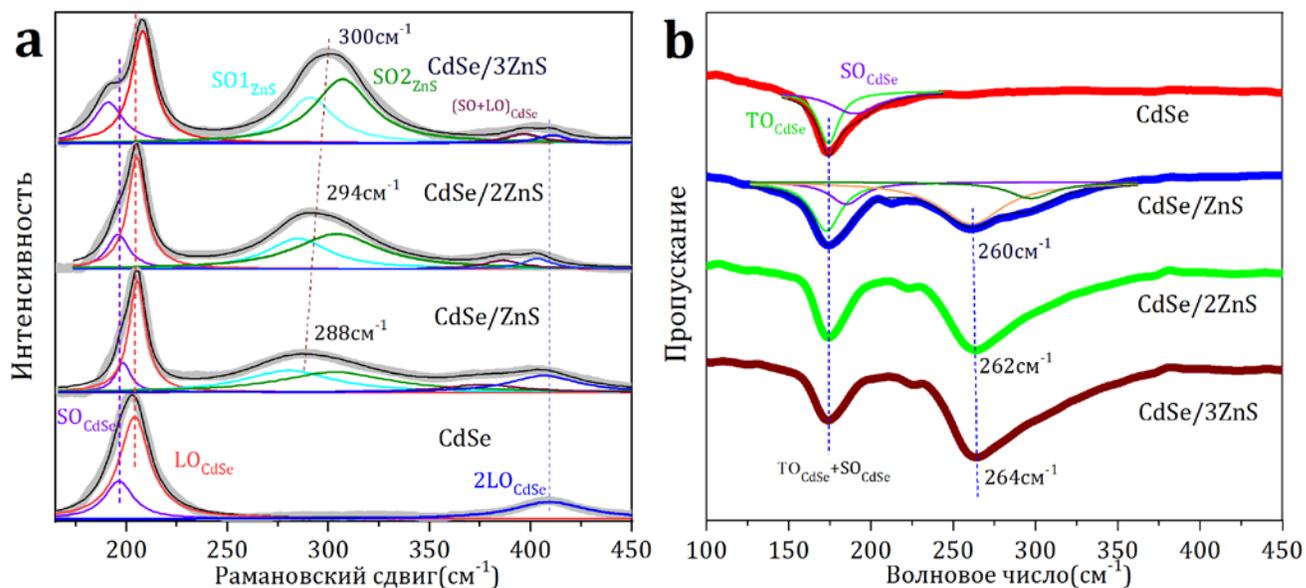


Рисунок 54. (а) Рамановские и (б) ИК спектры двумерных наночастиц CdSe 3.5 MC и гетероструктур CdSe/ZnS на их основе. Рамановские спектры нормированы относительно LO моды CdSe. ИК спектры нормированы относительно TO моды CdSe.

незначительно сдвинута в сторону высоких частот относительно частоты исходных наночастиц CdSe, что обусловлено сжатием решетки ядра из-за сравнительно меньшего параметра решетки оболочки (таб.8). Из рис.54а следует, что подобно случаю гетероструктур CdSe/CdS, рост оболочки ZnS на поверхности наночастиц CdSe сопровождается формированием новой колебательной полосы около 290 см^{-1} . С увеличением толщины оболочки максимум данной полосы сдвигается в сторону высоких частот (288 – 300 см^{-1}). Однако при одинаковой толщине оболочки положение максимума и интенсивность этой полосы существенно отличаются от характерной полосы гетероструктур CdSe/CdS (рис.53 и 54). Интересно, что в отличие от гетероструктур CdSe/CdS, наиболее интенсивной полосой спектра гетероструктур CdSe/ZnS является LO мода CdSe независимо от толщины оболочки. Согласно литературным данным, LO мода объемной сфалеритной модификации ZnS имеет частоту 350 см^{-1} [75]. Отсутствие колебательных мод в спектрах гетероструктур CdSe/ZnS в области LO моды объемного ZnS, возможно, связано с широкой запрещенной зоной ZnS, что ограничивает резонансное Рамановское рассеяние в оболочке гетероструктур. Аналогичные колебательные моды ранее были показаны для сферических гетероструктур CdSe/ZnS [209,210]. Авторы этих работ предположили, что появление колебательной моды при 280-290 см^{-1} с ростом оболочки ZnS связано с

формированием твердого раствора $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на межфазной границе благодаря диффузии атомов. Однако формирование твердого раствора $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на межфазной границе гетероструктур CdSe/ZnS должно было привести к низкочастотному сдвигу LO моды CdSe из-за уменьшения толщины ядра, что противоречит наблюдаемому высокочастотному сдвигу LO моды CdSe с ростом оболочки (рис.54 а) [209]. С другой стороны, рост оболочки гетероструктур CdSe/ZnS в настоящей работе был осуществлен при комнатной температуре, что ограничивает возможность формирования твердых растворов на межфазной границе за счет диффузии атомов. Исходя из представленных данных, можно предположить, что появление полосы около 290 см^{-1} в спектрах гетероструктур CdSe/ZnS не связано с формированием твердых растворов, а является характерной полосой материала оболочки. Согласно литературным данным, частота поверхностных оптических мод полупроводниковых наночастиц варьируется между частотами TO и LO колебательных мод объемного материала [202,205], а TO мода объемной сфалеритной модификации ZnS имеет частоту 272 см^{-1} [75]. Следовательно, колебательная мода гетероструктур CdSe/ZnS при 290 см^{-1} может быть связана с поверхностными оптическими модами оболочки [205]. Низкочастотная (S01) и высокочастотная (S02) компоненты данной полосы могут быть приписаны к различным поверхностным колебательным модам оболочки [211].

ИК спектры гетероструктур CdSe/ZnS представлены на рисунке 54 б. Аналогично случаю гетероструктур CdSe/CdS , положение TO моды CdSe гетероструктур CdSe/ZnS практически не зависит от толщины оболочки и имеет частоту $\sim 174 \text{ см}^{-1}$. Из рис.53 б следует, что рост оболочки приводит к появлению новой широкой полосы с максимумом при 260 см^{-1} . С ростом толщины оболочки положение максимума данной полосы сдвигается в сторону высоких частот (от 260 до 264 см^{-1}). Данная полоса может быть аппроксимирована суммой нескольких лоренцианов. Низкочастотная составляющая данной полосы, которая является наиболее интенсивной полосой, соответствует TO колебательной моде оболочки. Высокочастотные составляющие соответствуют поверхностным оптическим модам оболочки. TO мода оболочки гетероструктур CdSe/ZnS сдвинута в сторону низких частот относительно частоты TO моды (272 см^{-1}) объемного ZnS , что скорее всего, связано с растяжением решетки оболочки благодаря эпитаксиальному росту на поверхности наночастиц CdSe . С увеличением толщины оболочки частота TO моды приближается к частоте моды

Таблица 8. Основные колебательные моды двумерных наночастиц CdSe 3.5 МС и гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS на их основе.

образец	SO_{CdSe} ($см^{-1}$)	LO_{CdSe} ($см^{-1}$)	SO_{CdS} ($см^{-1}$)	LO_{CdS} ($см^{-1}$)	$(SO+LO)_{CdS}^*$ ($см^{-1}$)	TO_{CdSe} ($см^{-1}$)	TO_{CdS} ($см^{-1}$)
CdSe	196.4	204				174	
CdSe/CdS	191.4	203	277	291	286	173	256
CdSe/2CdS	190	203	275	291	289	173	250
CdSe/3CdS	189	207	274	295	295	173.5	245
образец	SO_{CdSe} ($см^{-1}$)	LO_{CdSe} ($см^{-1}$)	$SO1_{ZnS}$ ($см^{-1}$)	$SO2_{ZnS}$ ($см^{-1}$)	$(SO1+SO2)_{ZnS}^*$ ($см^{-1}$)	TO_{CdSe} ($см^{-1}$)	TO_{ZnS} ($см^{-1}$)
CdSe	196.4	204				174	
CdSe/ZnS	197	205	280	303	288	173.5	261
CdSe/2ZnS	195	205.3	285	304	295	174.2	263
CdSe/3ZnS	191	208	290	307	300	174	264

*Частота максимума колебательной моды гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS, индуцированной ростом оболочки.

объемного ZnS, что свидетельствует о снижении напряжения растяжения в оболочке гетероструктур. Увеличение интенсивности полосы при 260 см^{-1} с ростом толщины оболочки указывает на увеличение объема оболочки, что находится в согласии со спектрами оптического поглощения гетероструктур. Из рис.54b следует, что анализ интенсивности и частоты ТО моды ZnS позволяет определить толщину гетероструктур CdSe/ZnS. Основные колебательные моды гетероструктур CdSe/ZnS представлены в таблице 8.

Таким образом, была показана возможность роста двумерных гетероструктур типа ядро-оболочка с экситонными полосами поглощения и излучения, охватывающими диапазон длин волн 513 – 635 нм. Впервые показана возможность изменения морфологии двумерных гетероструктур ядро-оболочка варьированием состава оболочки. Установлено, что полученные гетероструктуры характеризуются узкими полосами поглощения и излучения, а также отсутствием неоднородного спектрального уширения, несмотря на их большие латеральные размеры. Методами колебательной спектроскопии показано, что полученные гетероструктуры CdSe/CdS и CdSe/ZnS действительно имеют структуру типа ядро-оболочка. Показано, что рост оболочки по

методике, представленной в данной работе, не приводит к формированию твердых растворов на межфазной границе гетероструктур. Простота синтеза гетероструктур на основе двумерных наночастиц CdSe 3.5 МС и возможность контроля экситонных полос поглощения и излучения в широком спектральном диапазоне делают их интересными кандидатами для создания светоизлучающих и электронных устройств.

3.4. Оптические свойства градиентных гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$

В предыдущем разделе был показан метод воспроизводимого синтеза двумерных гетероструктур типа ядро-оболочка с экситонными полосами поглощения и излучения, охватывающими спектральный диапазон 510 – 635 нм. Эти наночастицы характеризовались узкими полосами излучения, что делает их интересными для создания светоизлучающих устройств. Однако наподобие однокомпонентных двумерных наночастиц халькогенидов кадмия, эти гетероструктуры также характеризуются близкими энергиями hh -е поглощения и экситонного излучения, что приводит к эффективной реабсорбции излучения и безызлучательной передаче энергии между частицами. Это лимитирует эффективность устройств, полученных на их основе. Следовательно, актуальной задачей является разработка гетероструктур, характеризующихся варьiruемой полосой излучения и разделенными полосами поглощения и излучения. Для достижения этой цели был разработан метод получения двумерных гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$, характеризующихся градиентным составом. В качестве материала ядра использовались градиентные твердые растворы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ 3.5 МС, которые были получены в соответствии с методом, представленным в разделе 3.2. Составы исходных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ были определены методом энергодисперсионной-рентгеновской спектроскопии (таб.4). Рост оболочки проводили коллоидным методом послойного осаждения, аналогично росту гетероструктур CdSe/CdS . Рост однородных гетероструктур CdSe/CdS и гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ с градиентным составом схематично показан на рисунке 55.

Микрофотографии ПЭМ и соответствующие электронограммы полученных гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ представлены на рисунке 56. Согласно микрофотографиям ПЭМ, полученные гетероструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ имеют форму прямоугольника со средними латеральными размерами 18 x 30 нм. Расшифрованные электронограммы гетероструктур свидетельствуют об их кристаллической структуре сфалерита. Поскольку исходные твердые растворы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ также характеризовались сфалеритной кристаллической структурой (раздел 3.2), то это свидетельствует об эпитаксиальном росте оболочки. Спектры поглощения и излучения исходных наночастиц $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{68}$ и гетероструктур $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{68}/\text{CdS}$, полученных на их основе,

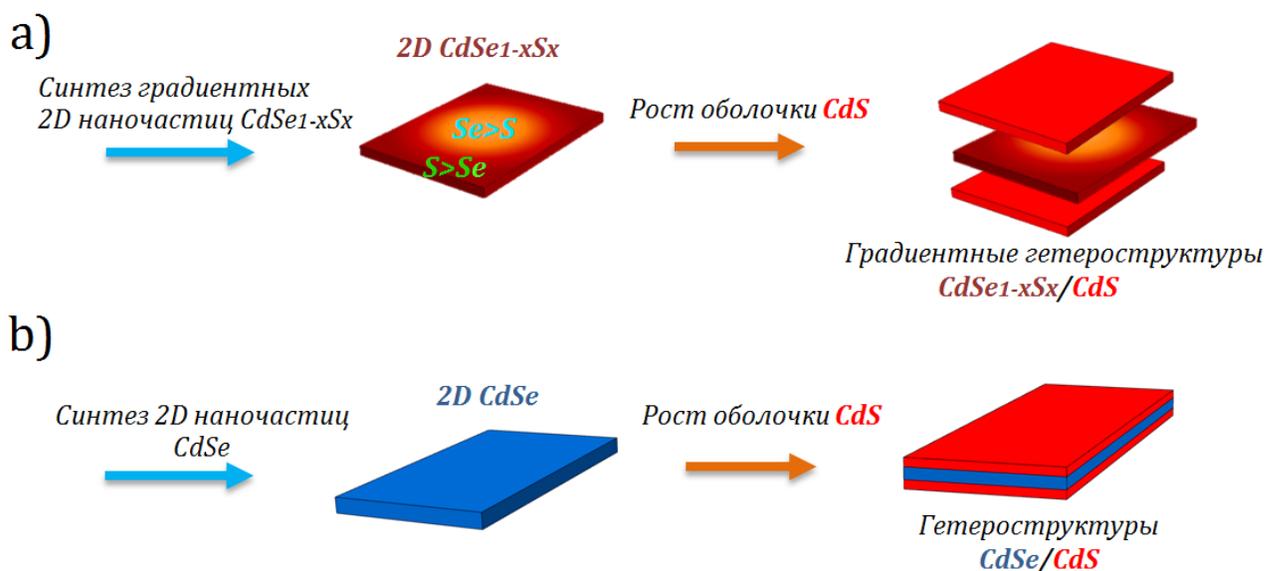


Рисунок 55 Схематическое представление роста: (a) гетероструктур $CdSe_{1-x}S_x/CdS$ с градиентным составом и (b) гетероструктур $CdSe/CdS$.

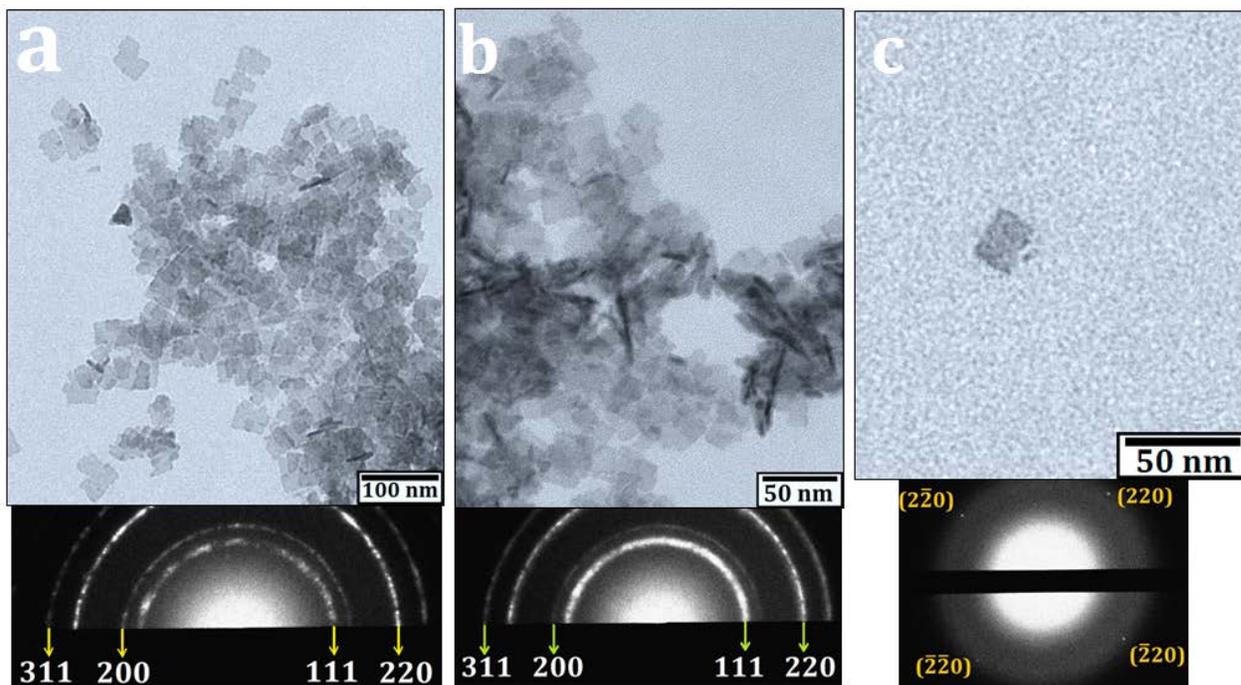


Рисунок 56. Микрофотографии ПЭМ и соответствующие электронограммы градиентных гетероструктур (a) $CdSe_{0.25}S_{0.75}/3CdS$, (b) $CdSe_{0.43}S_{0.57}/3CdS$ и (c) $CdSe_{0.32}S_{0.68}/3CdS$.

представлены на рисунке 57 а. Для сравнения оптических свойств градиентных гетероструктур $CdSe_{1-x}S_x/CdS$ со свойствами однородных гетероструктур $CdSe/CdS$, были получены гетероструктуры $CdSe/CdS$ в соответствии с методом, описанным в предыдущем разделе. В качестве материала ядра гетероструктур $CdSe/CdS$ использовали наночастицы $CdSe$ 3.5 МС, полученные при 180 °С, которые, как и твердые

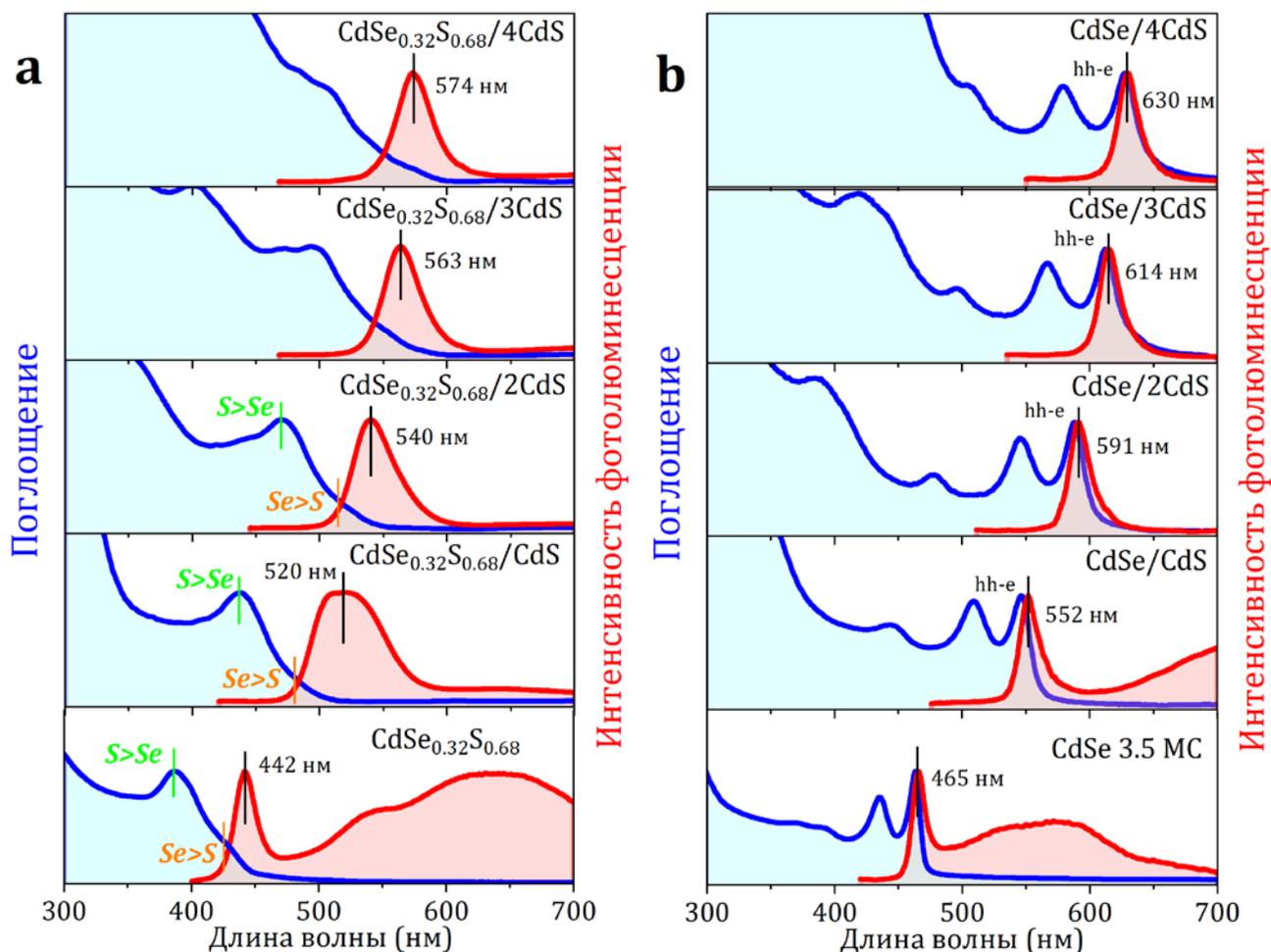


Рисунок 57. Нормированные спектры поглощения (синие линии) и излучения (красные линии) (а) градиентных гетероструктур $CdSe_{0.32}S_{0.68}/nCdS$ и (б) однородных гетероструктур $CdSe/nCdS$, где n – количество монослоев оболочки. Вертикальные линии показывают положение максимума полосы экситонного излучения. Спектры поглощения и излучения исходных наночастиц $CdSe_{0.32}S_{0.68}$ и $CdSe$ 3.5 МС приведены в нижних частях рис.а и б соответственно.

растворы $CdSe_{1-x}S_x$, характеризуются интенсивным дефектным излучением. Спектры поглощения и излучения исходных наночастиц $CdSe$ 3.5 МС и гетероструктур $CdSe/CdS$ представлены на рисунке 57 б.

Из рис.57а следует, что рост оболочки CdS приводит к постепенному выраженному низкоэнергетическому сдвигу в полосах поглощения и излучения наночастиц $CdSe_{0.32}S_{0.68}$. Это свидетельствует об увеличении толщины наночастиц и делокализации носителей заряда (преимущественно электронов) в их объеме [68,198]. Характер сдвига полос поглощения и излучения наночастиц $CdSe_{0.32}S_{0.68}/CdS$ аналогичен сдвигам, обнаруженным в спектрах гетероструктур $CdSe/CdS$ (рис.50 и 57 б). Низкоэнергетические полосы поглощения гетероструктур $CdSe_{0.32}S_{0.68}/CdS$ аналогичны

полосам поглощения исходных наночастиц $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}$ и демонстрируют особенности спектра, связанные с присутствием доменов, насыщенных серой и селеном (рис.57 а). Это означает, что рост оболочки оставляет неизменной внутреннюю структуру исходных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Однако в отличие от исходных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, спектры излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ не содержат широкую дефектную полосу излучения. Это указывает на пассивацию поверхностных состояний наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ благодаря эпитаксиальному росту оболочки. Полная ширина на полувысоте полосы излучения гетероструктур с подавленным дефектным излучением составляет около $\sim 28 - 30$ нм.

Из рис.56b следует, что аналогично случаю $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$, рост оболочки CdS приводит к подавлению полосы дефектного излучения наночастиц CdSe , что связано с пассивацией поверхностных состояний благодаря росту оболочки. Стоит отметить, что аналогично наночастицам CdSe гетероструктуры CdSe/CdS также характеризуются практически полным отсутствием стоксового сдвига между полосами экситонного поглощения и излучения. Благодаря этому полоса $hh-e$ экситонного поглощения практически полностью перекрывается полосой экситонного излучения (рис.57 b). Как было упомянуто выше, это приведет к уменьшению интенсивности излучения при высоких концентрациях наночастиц из-за реабсорбции излучения и безызлучательной передачи энергии между частицами. В отличие от гетероструктур CdSe/CdS , полученные гетероструктуры $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ характеризуются хорошо разделенными спектрами поглощения и излучения, независимо от толщины оболочки (рис.57 а). Это является результатом градиентного состава гетероструктур $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$. Благодаря градиентному составу излучательная рекомбинация носителей заряда в этих наночастицах происходит в доменах, насыщенных селеном, в то время как домены, насыщенные серой, выступают в качестве экситонных «антенн». Фотогенерированные носители заряда в этих доменах переносятся в домены, насыщенные селеном, где происходит их излучательная рекомбинация. Из рис.57а следует, что основной вклад в поглощение градиентных гетероструктур $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ вносят домены, насыщенные серой, в то время как вклад доменов, насыщенных селеном, незначителен. Благодаря этому спектры поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ хорошо разделяются. Механизм излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ аналогичен механизму излучения наночастиц

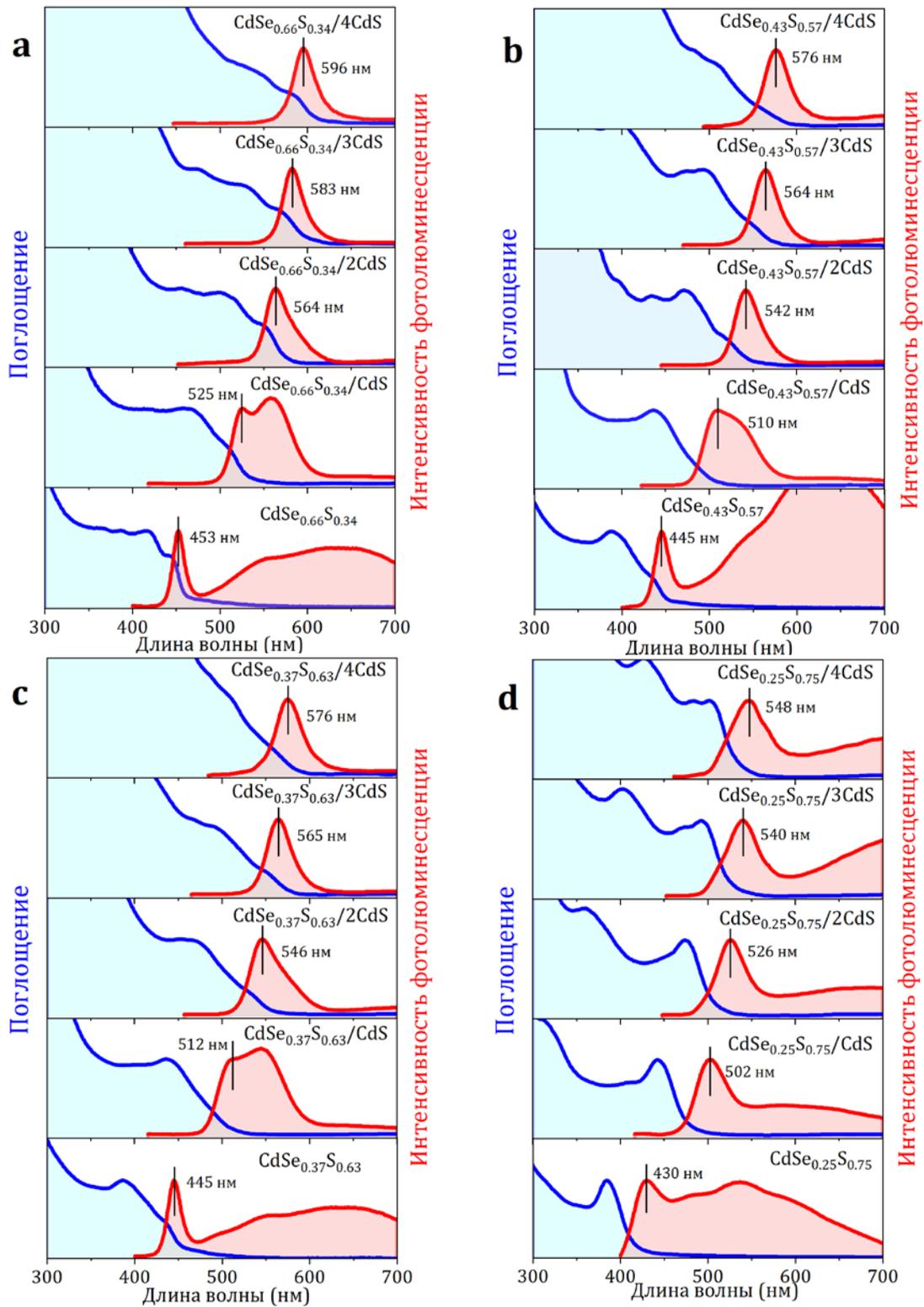


Рисунок 58. Спектры поглощения (синие линии) и излучения (красные линии) градиентных гетероструктур (a) $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}/n\text{CdS}$, (b) $\text{CdSe}_{0.47}\text{S}_{0.53}/n\text{CdS}$, (c) $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}/n\text{CdS}$ и (d) $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}/n\text{CdS}$, где n – количество монослоев оболочки. Вертикальные линии показывают положение максимума полосы экситонного излучения. Спектры поглощения нормированы относительно первого максимума поглощения. Спектры излучения нормированы на длине волны максимума полосы экситонного излучения.

$\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}$, за исключением вклада оболочки, которая также выступает в качестве экситонной «антенны». Так, например, с увеличением толщины оболочки $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ поглощение в высокоэнергетической части спектра (<500 нм) значительно возрастает, что связано с поглощением материала оболочки (рис.57 а). Следовательно, фотовозбужденные носители заряда в оболочке также переносятся и рекомбинируют в доменах, насыщенных селеном.

Для изучения влияния состава наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на оптические свойства гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ были получены гетероструктуры на основе градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$, $\text{CdSe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$, $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$. Эволюция спектров поглощения и излучения этих гетероструктур с ростом оболочки подобна эволюции спектров гетероструктуры $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ (рис.57а и 58). Общей тенденцией является постепенный красный сдвиг в полосах поглощения и излучения с ростом оболочки (рис.57). Это свидетельствует об увеличении толщины наночастиц и делокализации носителей заряда в их объеме. Аналогично исходным наночастицам $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, перекрытие спектров поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ определяется составом ядра. Перекрытие полос поглощения и излучения выражено сильнее для гетероструктур на основе наночастиц $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$, что обусловлено относительно большой объемной фракцией доменов, насыщенных селеном (рис.58). С увеличением содержания серы в $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ перекрытие полос поглощения и излучения уменьшается, а для наночастиц с $x > 0.47$ оно невелико и практически не зависит от состава наночастиц. Максимумы полос поглощения и излучения всех полученных гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ значительно разнесены друг от друга, что является результатом их градиентной структуры. Положение полос экситонного поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ определяется составом ядра и толщиной

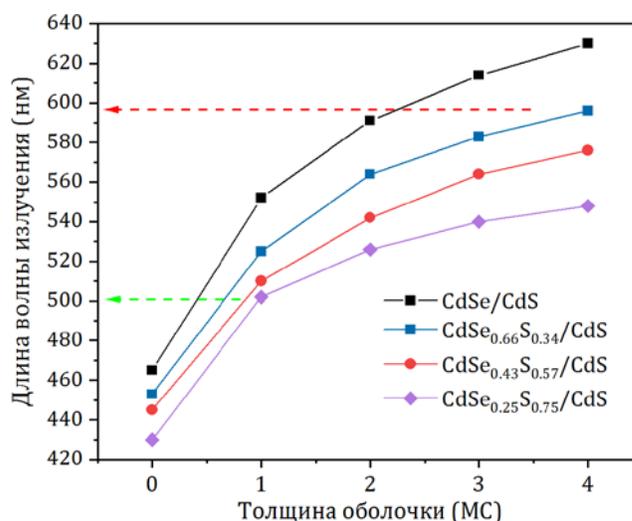


Рисунок 59. График зависимости длины волны излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ от состава ядра и толщины оболочки. Горизонтальные пунктирные линии показывают диапазон длин волн излучения, который был покрыт с использованием градиентных гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$.

оболочки (рис.57 – 59). С увеличением содержания серы в ядре гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ их полосы поглощения и излучения сдвигаются в сторону больших энергий. Из рис.57– 59 следует, что полосы поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ могут быть гибко контролированы варьированием состава ядра и толщины оболочки. Благодаря этому полученные гетероструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ существенно расширяют диапазон длин волн излучения, который охватывает двумерные однородные частицы CdSe/CdS . На рисунке 59 представлена зависимость длины волны излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ от состава ядра и толщины оболочки. С увеличением содержания серы в ядре гетероструктур наблюдается монотонный коротковолновый сдвиг полосы излучения. Варьирование состава ядра и толщины оболочки гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ позволяет охватить диапазон длин волн излучения 500 – 600 нм (рис.57 – 59).

Таким образом, получены градиентные двумерные гетероструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$, которые характеризуются перестраиваемой полосой излучения в спектральном диапазоне 500 – 600 нм. Благодаря градиентной структуре эти гетероструктуры характеризуются спектрально разделенными полосами поглощения и излучения. Положения полос поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ могут быть контролированы варьированием состава ядра и толщины оболочки. Простота синтеза, гибкий контроль длины волны излучения и возможность подавления эффекта реабсорбции излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ делают их интересными кандидатами для создания высокоэффективных светоизлучающих устройств.

3.5. Влияние полимерной матрицы ПММА на оптические свойства двумерных наночастиц CdSe⁴

В данном разделе работы представлен альтернативный метод варьирования оптических свойств двумерных наночастиц CdSe без изменения их состава и толщины. Это достигнуто введением двумерных наночастиц CdSe в полимерную матрицу из ПММА. Для определения влияния полимерной матрицы на оптоэлектронные свойства двумерных наноструктур халькогенидов кадмия нами были получены полимерные композиты на основе наночастиц CdSe 2.5 МС, CdSe 3.5 МС, CdSe 4.5 МС и гетероструктур CdSe/CdS. Микрофотографии ПЭМ использованных двумерных наноструктур представлены на рисунке 60. Характерные средние латеральные размеры наночастиц варьировались в диапазоне от 10 x 30 нм до 45 x 150 нм, в зависимости от толщины и

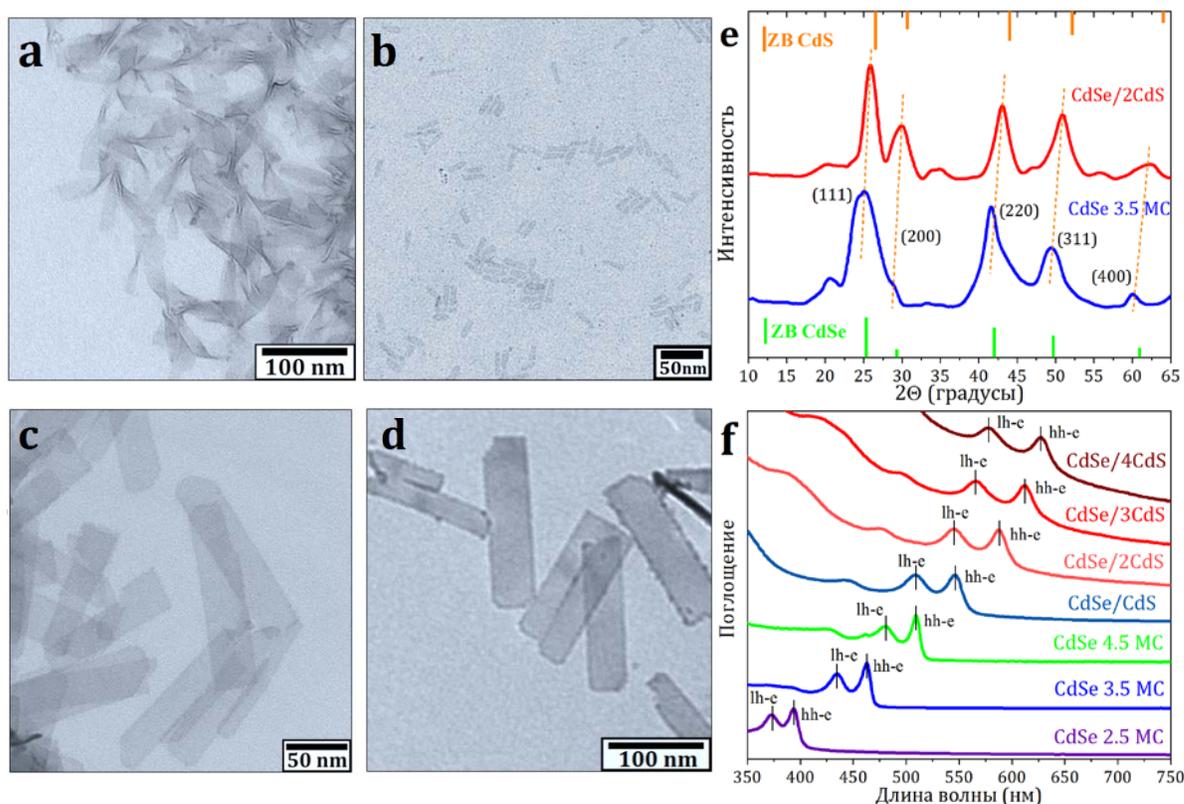


Рисунок 60. Микрофотографии ПЭМ двумерных наночастиц (a) CdSe 3.5 МС, (b) CdSe 4.5 МС и гетероструктур (c) CdSe/2CdS и (d) CdSe/4CdS на основе CdSe 3.5 МС. (e) Дифрактограммы наночастиц CdSe 3.5 МС и CdSe/2CdS. (f) Спектры поглощения наночастиц CdSe 2.5, CdSe 3.5, CdSe 4.5 МС и гетероструктур CdSe/CdS на основе CdSe 3.5 МС.

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использована статья автора: Saidzhonov, B. M.; Zaytsev, V. B.; Vasiliev, R. B. Effect of PMMA Polymer Matrix on Optical Properties of CdSe Nanoplatelets. *J. Lumin.* **2021**, *237*, 118175. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118175>.

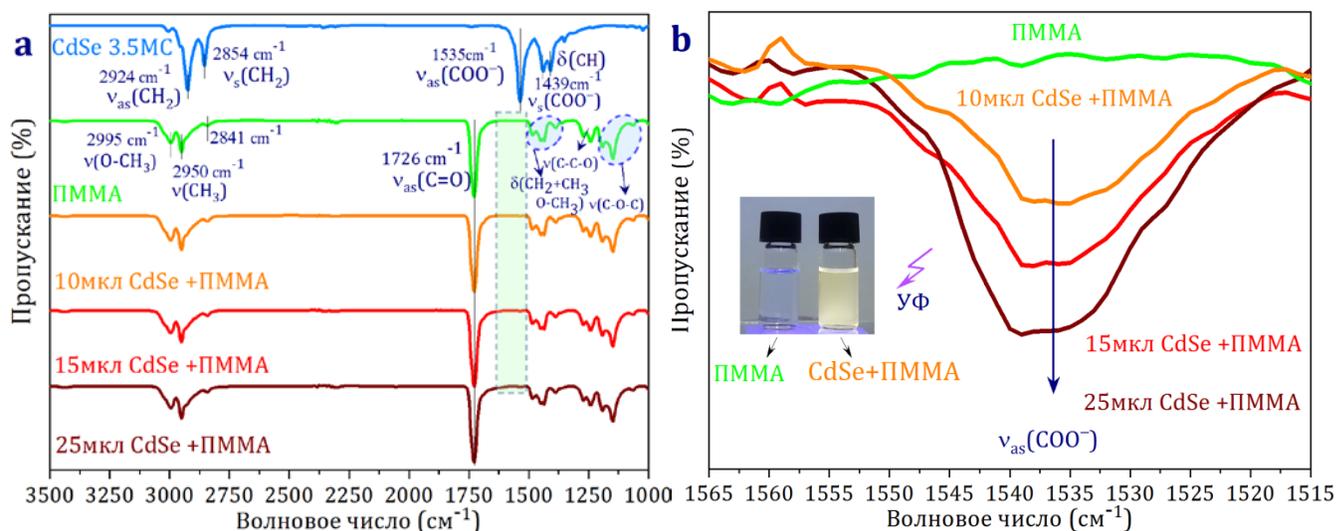


Рисунок 61. (а) Спектры ИК поглощения наночастиц CdSe 3.5 МС, ПММА и композитов на основе наночастиц CdSe и ПММА. Спектры нормированы относительно полосы поглощения с максимальной интенсивностью. (б) Детальный анализ диапазона поглощения, соответствующего асимметричному колебанию карбоксилатной группы олеат-иона. В левой части рис.б показана фотография чистого раствора ПММА и раствора ПММА, содержащего наночастицы CdSe 3.5 МС при УФ-излучении.

состава наночастиц. Типичные рентгеновские дифрактограммы наночастиц CdSe 3.5 МС и CdSe/2CdS демонстрируют выраженные рефлексы (111), (200), (220) и (311), что свидетельствует об их сфалеритной кристаллической структуре (рис.60 е). Спектры поглощения наночастиц показывают узкие полосы поглощения, связанные с экситонными переходами из подзон легких (lh-e) и тяжелых (lh-e) дырок, что является характерной особенностью двумерных наночастиц халькогенидов кадмия (рис.60 б). Это подтверждает их двумерную электронную структуру и высокую однородность по толщине.

Состав поверхности наночастиц и полученных композитов был охарактеризован методом ИК спектроскопии. Спектры ИК поглощения наночастиц CdSe 3.5 МС, чистого ПММА и полученных композитов ПММА-CdSe с различным содержанием наночастиц представлены на рисунке 61. Спектр наночастиц CdSe показывает интенсивные полосы при 2924 и 2854 см⁻¹, которые соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых групп молекул лиганда наночастиц. Интенсивные полосы при 1535 и 1439 см⁻¹ могут быть приписаны к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы олеат-иона, что свидетельствует о том, что наночастицы покрыты олеат-ионами [212]. Спектр ИК поглощения чистого ПММА показывает группу пиков при 2995, 2950 и 2841 см⁻¹,

которые могут быть приписаны валентным колебаниям С-Н связей О-СН₃, СН₃ и СН₂ групп. Полоса, соответствующая валентному колебанию С=О группы, которая является наиболее интенсивной полосой для ПММА, обнаружена при 1726 см⁻¹. Группы полос в диапазонах 1484-1387, 1271-1241 и 1192-1148 см⁻¹ являются характерными для ПММА и могут быть приписаны деформационным колебаниям {О-СН₃, СН₃ и СН₂} групп и валентным колебаниям С-С-О и С-О-С групп соответственно [213–215]. Спектры ИК поглощения полученных композитов практически идентичны спектру чистого ПММА, за исключением появления очень слабой полосы при 1535 см⁻¹, которая соответствует валентному колебанию карбоксилатной группы лиганда наночастиц (рис.61 а и b). Это подтверждает наличие наночастиц в композитах. Низкая интенсивность данной полосы связана с малой объемной долей наночастиц по сравнению с полимерной матрицей. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением содержания наночастиц, что указывает на успешное введение наночастиц в полимерную матрицу (рис.61 b). Необходимо отметить, что введение наночастиц в полимерную матрицу не привело к заметным изменениям в положении и интенсивности полос валентных колебаний С=О и С-О связей. Кроме того, в спектрах композитов не были обнаружены новые полосы поглощения. Это исключает возможное химическое взаимодействие полимера с поверхностью наночастиц [216].

Оптические свойства полученных композитов были изучены методами спектроскопии фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции. Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции полученных композитов и гексановых дисперсий наночастиц представлены на рисунке 62. Из рис.62 следует, что введение наночастиц CdSe в полимерную матрицу приводит к существенному увеличению интенсивности дефектного излучения. Дефектное излучение наиболее интенсивно в случае композитов, полученных на основе тонких популяций наночастиц CdSe (т.е. 2.5 и 3.5 МС). Возможно, причиной этого является более высокое отношение площади поверхности к объему этих наночастиц, благодаря чему взаимодействие с полимером приводит к возникновению большего количества поверхностных состояний. Рекомбинация носителей заряда посредством этих состояний увеличивает интенсивность дефектного излучения.

Интересно отметить, что экситонные переходы в спектрах возбуждения и полоса экситонного излучения наночастиц в композитах значительно сдвинуты в

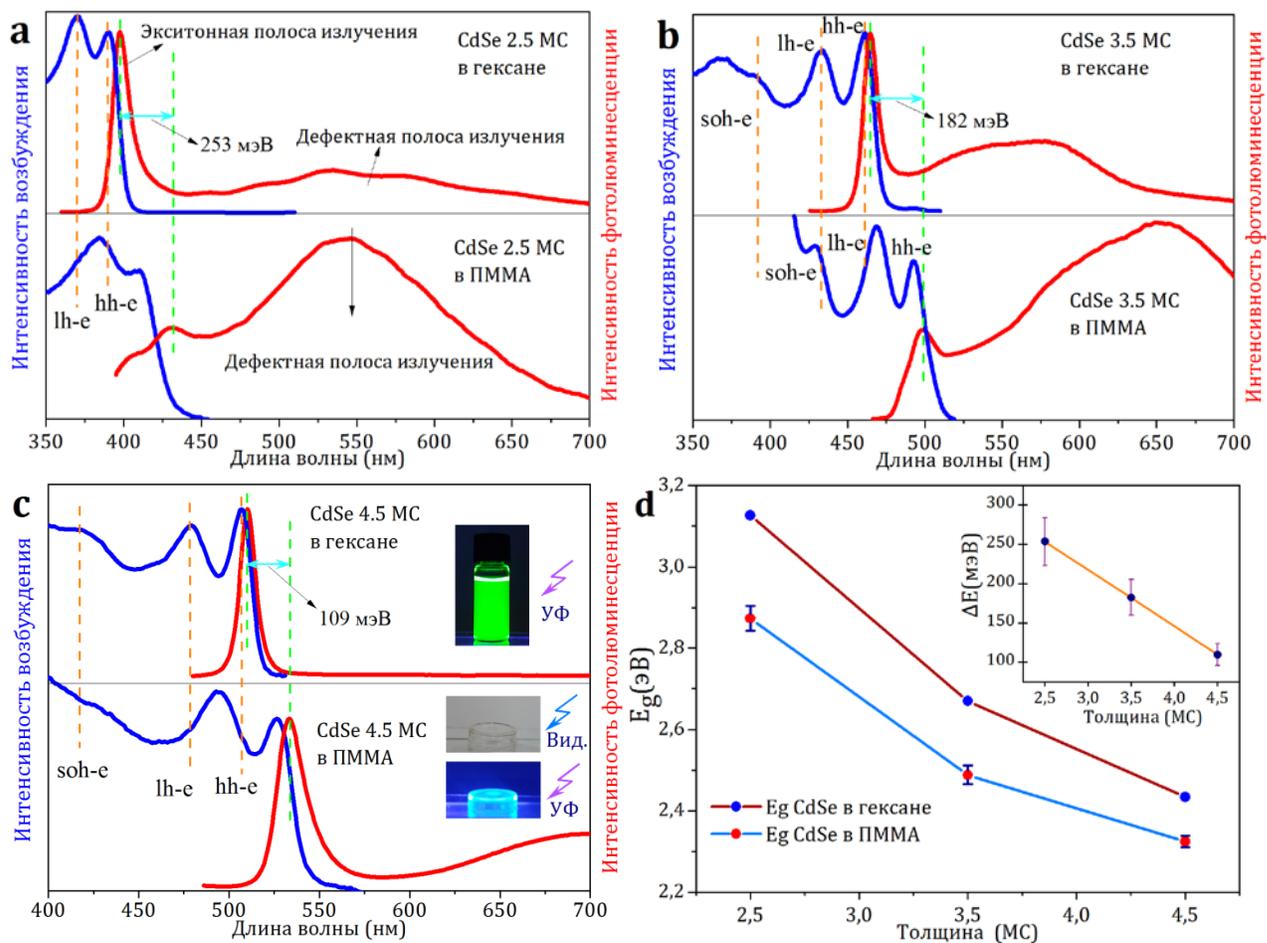


Рисунок 62. Спектры возбуждения (синие линии) и фотолюминесценции (красные линии) гексановых дисперсий двумерных наночастиц (a) CdSe 2.5 MC, (b) CdSe 3.5 MC, (c) CdSe 4.5 MC и полимерных композитов, полученных на их основе. Вертикальные оранжевые пунктирные линии показывают положения экситонных переходов гексановых дисперсий наночастиц. Положения полос экситонного излучения показаны зелеными пунктирными линиями. (d) Изменение энергии полосы экситонного излучения двумерных наночастиц CdSe 2.5 MC, CdSe 3.5 MC и CdSe 4.5 MC, индуцированное полимерной матрицей ПММА. В правом верхнем углу рис. d показана зависимость низкоэнергетического сдвига полосы излучения наночастиц CdSe от их толщины.

низкоэнергетическую область спектра по сравнению с полосами гексановых дисперсий наночастиц (рис.61). Более того, величина красного сдвига, индуцированного полимерной матрицей строго зависит от толщины наночастиц. Так, например, величина красного сдвига в полосе экситонного излучения для наночастиц CdSe 2.5 MC составляет 253 мэВ в то время, как для наночастиц CdSe 4.5 MC она значительно меньше и равна 109 мэВ. Зависимости энергии полосы экситонного излучения от толщины наночастиц CdSe в гексане и полимерной матрице показаны на рисунке 62d. Интересно, что эволюция энергии полосы излучения с толщиной наночастиц в полимерной матрице аналогична характеру эволюции энергии излучения для раствора

наночастиц (рис.62 d). Зависимость величины красного сдвига полосы экситонного излучения от толщины наночастиц представлена в правом верхнем углу рис.61 d. Из рис.61d следует, что с увеличением толщины наночастиц величина красного сдвига полосы излучения, индуцированного полимерной матрицей, значительно уменьшается. Это показывает ослабление влияния полимера на оптические свойства наночастиц с увеличением их толщины.

Можно предположить, что представленное влияние полимерной матрицы на оптические свойства двумерных наночастиц CdSe не обусловлено химическим взаимодействием полимера с наночастицами, поскольку показанные выше спектры ИК-поглощения исключают подобного рода взаимодействия. Принимая во внимание приведенные выше данные, было предположено, что возможными причинами обнаруженного эффекта могут быть диэлектрическое экранирование электронно-дырочных пар и/или напряжения в структуре наночастиц, индуцируемые полимерной матрицей. Действительно, двумерные наночастицы халькогенидов кадмия чувствительны к изменениям диэлектрической постоянной их среды [127]. В работе [50] была изучена электронная структура двумерных наночастиц CdSe с помощью кр-метода и было показано, что энергия основного состояния экситона в этих наночастицах очень чувствительна к диэлектрической постоянной окружающей среды. В частности, в этой работе был предсказан большой красный сдвиг ~ 214 мэВ в энергии экситонного перехода наночастиц CdSe 3.5 МС, при увеличении диэлектрической постоянной среды с 1 до 5 [50]. Согласно литературным данным, диэлектрическая постоянная ПММА варьируется в диапазоне 3.4 – 5 [217,218], тогда как диэлектрическая постоянная n-гексана составляет около 1.89 [219]. Таким образом, можно предположить, что введение наночастиц в полимерную матрицу приводит к увеличению диэлектрической постоянной окружающей их среды. Следовательно, это может сопровождаться красным сдвигом в полосе излучения наночастиц благодаря эффекту диэлектрического экранирования носителей заряда [50].

С другой стороны, напряжения в кристаллической структуре наночастиц, индуцированные полимерной матрицей, также могли привести к большим сдвигам в полосе излучения наночастиц. Так, например, в работе [197] было показано, что напряжение в структуре наночастиц CdSe, введенное молекулами лиганда, приводит к красным сдвигам в экситонных переходах до 240 мэВ. Можно предположить, что

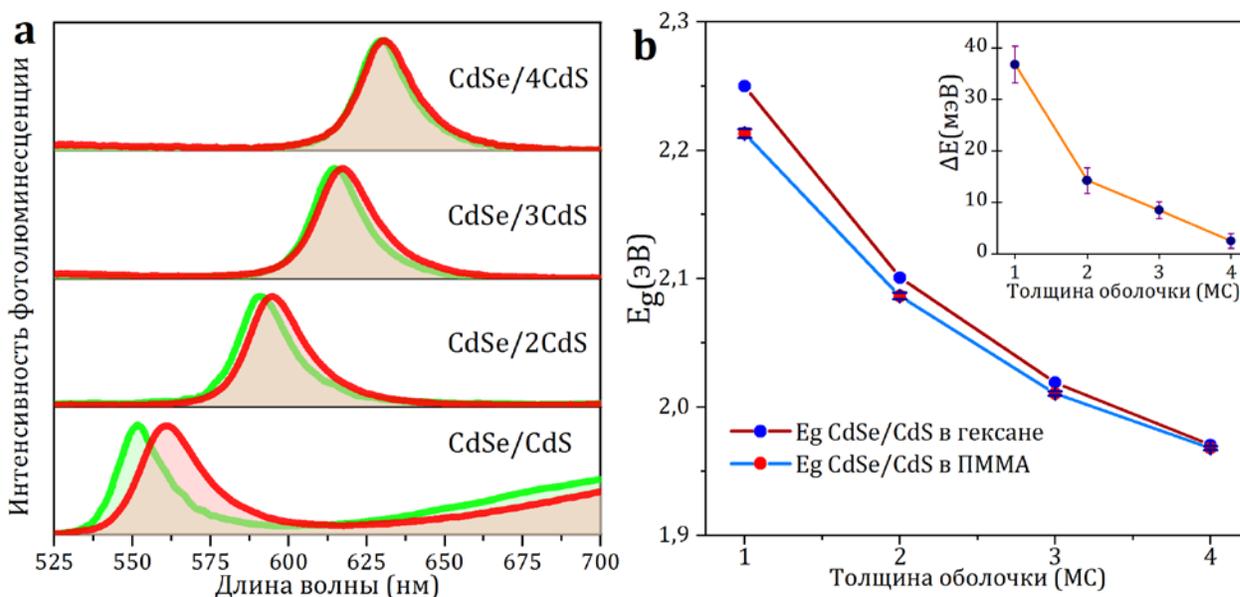


Рисунок 63. (а) Спектры излучения гексановых дисперсий гетероструктур CdSe/CdS (зеленные линии) и ПММА-CdSe/CdS композитов (красные линии) на их основе. (б) Энергия излучения гетероструктур CdSe/CdS в гексане и ПММА. В правом верхнем углу рис.б показана зависимость низкоэнергетического сдвига полосы излучения гетероструктур CdSe/CdS, индуцированного полимерной матрицей, от толщины оболочки.

двумерные наночастицы CdSe подвергаются напряжению сжатия в полимерной матрице. В этом случае благодаря напряжению полимерной матрицы наночастицы могли сжаться в латеральных направлениях и расширяться в перпендикулярном направлении [197]. Это привело бы к увеличению эффективной толщины наночастиц и, следовательно, сопровождалось бы красным сдвигом в полосе излучения.

Далее, для более глубокого понимания влияния полимерной матрицы на оптические свойства двумерных наночастиц халькогенидов кадмия были получены композиты на основе гетероструктур CdSe/CdS. Спектры фотолюминесценции полученных композитов и соответствующих гексановых дисперсий гетероструктур приведены на рисунке 63 а. Наиболее выраженный красный сдвиг в полосе излучения гетероструктур, индуцированный полимерной матрицей, был обнаружен для гетероструктуры CdSe/CdS с одним монослоем оболочки и составлял 37 мэВ. Интересно, что это значение практически в три раза меньше по сравнению со сдвигом, обнаруженным для наночастиц CdSe 4.5 МС. Зависимость красного сдвига полосы излучения от толщины оболочки гетероструктур представлена на рисунке 63 б. Из рис.63 а и б следует, что с увеличением толщины оболочки наночастиц CdSe/CdS эффект полимерной матрицы практически полностью подавляется. Полоса излучения

композита на основе гетероструктуры CdSe/4CdS практически идентична полосе излучения гексановой дисперсии гетероструктуры (рис.63 а). Это показывает, что материал оболочки значительно ослабляет влияние полимерной матрицы на оптические свойства двумерных наночастиц CdSe.

Подавление эффекта полимерной матрицы для гетероструктур CdSe/CdS связано с их электронной структурой и физическими свойствами. Благодаря структуре квази-типа I носители заряда в гетероструктурах CdSe/CdS преимущественно локализуются в ядре наночастиц, что делает их менее восприимчивыми к изменениям диэлектрической постоянной окружающей среды. Благодаря этому для гетероструктур CdSe/CdS изменение диэлектрической постоянной окружающей их среды не сопровождается существенными изменениями в полосе излучения. С другой стороны, благодаря росту оболочки толщина наночастиц увеличивается, что делает их более устойчивыми к напряжениям и деформациям. Благодаря этим свойствам гетероструктур CdSe/CdS увеличение толщины оболочки приводит к практически полному подавлению эффекта полимерной матрицы (рис.63).

Можно предположить, что варьирование состава полимерной матрицы в дальнейшем позволит контролировать положение полосы излучения наночастиц в широком спектральном диапазоне.

Стоит отметить, что комбинирование полупроводниковых наночастиц с полимерами позволяет получать композитные материалы, характеризующиеся варьируемыми оптоэлектронными свойствами и высокой стабильностью. Эти композитные материалы представляют большой интерес для создания светоизлучающих устройств и люминесцентных концентраторов. Следовательно, эффекты, представленные в данной работе, должны быть учтены при дизайне композитных материалов на основе двумерных наночастиц CdSe.

Таким образом, была показана возможность модификации оптических свойств двумерных наноструктур на основе CdSe без изменения их состава и толщины. Установлено, что введение наночастиц CdSe в ПММА приводит к большим сдвигам в энергии экситонных переходов и полосе излучения. Величина красного сдвига полосы излучения, индуцированного полимерной матрицей, зависит от толщины наночастиц и достигает значений до 253 мэВ. Показано, что влияние полимерной матрицы на

оптические свойства двумерных наночастиц CdSe может быть подавлено путем наращивания оболочки CdS на их поверхности.

4. Выводы

- Показана возможность прямой генерации белого света с использованием двумерных наночастиц CdSe. Установлено, что тонкие популяции наночастиц CdSe генерируют белый свет благодаря сочетанию полосы экситонного излучения с широкой полосой дефектного излучения. Показана возможность изменения фотометрических свойств наночастиц CdSe варьированием температуры синтеза. Для устранения эффекта реабсорбции излучения разработан метод получения наночастиц CdSe 2.5 МС, легированных медью. Установлено, что перекрытие полос экситонного поглощения и излучения этих наночастиц может контролироваться варьированием содержания меди. Оптимизация состава наночастиц позволила полностью разделить их полосы поглощения и излучения и достичь квантового выхода излучения до 95%.
- Разработан метод получения градиентных двумерных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, характеризующихся белым излучением с варьируемыми фотометрическими параметрами. Установлено, что благодаря проявлению эффекта экситонной «антенны» градиентные наночастицы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ позволяют подавлять реабсорбцию излучения. Показано, что варьирование состава наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ позволяет контролировать их люминесцентные и фотометрические свойства. Установлено, что подавление реабсорбции излучения позволяет значительно повысить световую отдачу светодиодов и достичь рекордных значений до 253 лм/Вт.
- Разработан метод получения гетероструктур ядро-оболочка CdSe/CdS и CdSe/ZnS с излучением, охватывающим зеленую и красную области спектра. Установлено, что морфология этих гетероструктур может быть варьирована изменением состава материала оболочки. Показано, что, несмотря на большие латеральные размеры (40 x 150 нм), полученные гетероструктуры характеризуются высокой однородностью по толщине, что обуславливает узкие полосы поглощения и

излучения. Показано, что изменение толщины и состава оболочки позволяет варьировать длину волны первого экситонного перехода в диапазоне 513 – 628 нм.

- Разработан метод получения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ с градиентным составом. Показано, что благодаря градиентному составу гетероструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ показывают разделенные полосы поглощения и излучения. В этих гетероструктурах домены, насыщенные серой, выступают в качестве экситонных «антенн», в то время как в доменах, насыщенных селеном, происходит излучательная рекомбинация носителей зарядов. Установлено, что длина волны излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ определяется составом материала ядра и толщиной оболочки. Варьирование состава ядра и толщины оболочки позволяет контролировать длину волны излучения в спектральном диапазоне 500 – 600 нм.
- Предложен метод, позволяющий варьировать оптические свойства двумерных наночастиц CdSe без изменения их состава и толщины. Установлено, что введение наночастиц CdSe в полимерную матрицу (ПММА) приводит к большим длинноволновым сдвигам в их полосах поглощения и излучения. Величина красного сдвига в полосах поглощения и излучения наночастиц, обусловленного полимерной матрицей, зависит от толщины наночастиц и увеличивается с уменьшением толщины. Показано, что покрытие наночастиц оболочкой CdS позволяет подавить влияние полимерной матрицы на оптические свойства наночастиц.

5. Список литературы

1. Yang Z. et al. Recent advances in quantum dot-based light-emitting devices: Challenges and possible solutions // *Materials Today*. 2019. Vol. 24. P. 69–93.
2. Su L. et al. Recent Progress in Quantum Dot Based White Light-Emitting Devices // *Top. Curr. Chem.* 2016. Vol. 374. P. 42.
3. Cho J. et al. White light-emitting diodes: History, progress, and future // *Laser Photon. Rev.* 2017. Vol. 11. P. 1600147.
4. Zhang H. et al. Rare Earth-Free Luminescent Materials for WLEDs: Recent Progress and Perspectives // *Advanced Materials Technologies*. 2021. Vol. 6. P. 2000648.
5. Erdem T., Demir H.V. Semiconductor nanocrystals as rare-earth alternatives // *Nat. Photonics*. 2011. Vol. 5. P. 126.
6. Owen J., Brus L. Chemical Synthesis and Luminescence Applications of Colloidal Semiconductor Quantum Dots // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 10939–10943.
7. Nasilowski M. et al. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 10934–10982.
8. Lhuillier E. et al. Two-Dimensional colloidal metal chalcogenides semiconductors: Synthesis, spectroscopy, and applications // *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48. P. 22–30.
9. Tessier M.D. et al. Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. P. 6751–6758.
10. Guzelturk B. et al. Stacking in Colloidal Nanoplatelets: Tuning Excitonic Properties // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. P. 12524–12533.
11. Ekimov A.I., Onushchenko A.A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals // *JETP Lett.* 1981. Vol. 34. P. 345–349.
12. Henglein A. Photo-Degradation and Fluorescence of Colloidal-Cadmium Sulfide in Aqueous Solution // *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie.* 1982. Vol. 86. P. 301–305.
13. Brus L.E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80. P. 4403–4409.
14. Gaponenko S. V. *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. P. 485.

15. Donegá C. de M. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40 . P. 1512–1546.
16. Efros, Alexander & L. Efros A. Interband Light Absorption in Semiconductor Spheres // *Sov. physics. Semicond.* 1982. Vol. 16. P. 772–775.
17. Christodoulou S. et al. Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets // *Nano Lett.* 2018. Vol. 18 . P. 6248–6254.
18. Cho W. et al. Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30 . P. 6957–6960.
19. Chen X. et al. Polarization spectroscopy of single CdSe quantum rods // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64 . P. 2453041–2453044.
20. Wang J. et al. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires // *Science.* 2001. Vol. 293 . P. 1455–1457.
21. Lethiec C. et al. Polarimetry-based analysis of dipolar transitions of single colloidal CdSe/CdS dot-in-rods // *New J. Phys.* 2014. Vol. 16 . P. 93014.
22. Hadar I. et al. Polarization properties of semiconductor nanorod heterostructures: From single particles to the ensemble // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4 . P. 502–507.
23. Cunningham P.D. et al. Assessment of Anisotropic Semiconductor Nanorod and Nanoplatelet Heterostructures with Polarized Emission for Liquid Crystal Display Technology // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10 . P. 5769–5781.
24. Panfil Y.E., Oded M., Banin U. Colloidal Quantum Nanostructures: Emerging Materials for Display Applications // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2018. Vol. 57, № 16. P. 4274–4295.
25. Kim J.Y. et al. 25th anniversary article: Colloidal quantum dot materials and devices: A quarter-century of advances // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25 . P. 4986–5010.
26. Talapin D. V et al. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110 . P. 389–458.
27. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol. 115. P. 8706–8715.
28. Tessler N. et al. Efficient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes // *Science.* 2002. Vol. 295 . P. 1506–1508.
29. Zhong X. et al. High-quality violet- To red-emitting ZnSe/CdSe core/shell nanocrystals // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17 . P. 4038–4042.

30. Peng X. et al. Shape control of CdSe nanocrystals // *Nature*. 2000. Vol. 404. P. 59.
31. Kan S. et al. Synthesis and size-dependent properties of zinc-blende semiconductor quantum rods // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3 . P. 72.
32. Lim J. et al. Controlled synthesis of CdSe tetrapods with high morphological uniformity by the persistent kinetic growth and the halide-mediated phase transformation // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25 . P. 1443–1449.
33. Joo J. et al. Low-temperature solution-phase synthesis of quantum well structured CdSe nanoribbons // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128 . P. 5632–5633.
34. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130 . P. 16504–16505.
35. Jeong B.G. et al. Colloidal Spherical Quantum Wells with Near-Unity Photoluminescence Quantum Yield and Suppressed Blinking // *ACS Nano*. 2016. Vol. 10 . P. 9297–9305.
36. Lo S.S. et al. Emergent properties resulting from type-II band alignment in semiconductor nanoheterostructures // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23 . P. 180–197.
37. Choi C.L. et al. Spatially indirect emission in a luminescent nanocrystal molecule // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11 . P. 2358–2362.
38. Peng P. et al. Femtosecond spectroscopy of carrier relaxation dynamics in type II CdSe/CdTe tetrapod heteronanostructures // *Nano Lett.* 2005. Vol. 5 . P. 1809–1813.
39. Sun B., Marx E., Greenham N.C. Photovoltaic Devices Using Blends of Branched CdSe Nanoparticles and Conjugated Polymers // *Nano Lett.* 2003. Vol. 3 . P. 961–963.
40. Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. Hybrid nanorod-polymer solar cells // *Science*. 2002. Vol. 295 . P. 2425–2427.
41. Bruchez M. et al. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels // *Science*. 1998. Vol. 281 . P. 2013–2016.
42. Shimizu K.T. et al. Toward commercial realization of quantum dot based white light-emitting diodes for general illumination // *Photonics Res.* 2017. Vol. 5 . P. A1–A6.
43. Nanosys Quantum Dot Technology Roadmap — Nanosys – The Quantum Dot Company [Electronic resource]. URL: <https://www.nanosysinc.com/nanosys-roadmap>.
44. The top 8 best image quality features of Quantum Dot display — Nanosys – The Quantum Dot Company [Electronic resource]. URL: <https://www.nanosysinc.com/experience-quantum-dot-display>.
45. Smith A.M., Nie S. Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap

- engineering // *Acc. Chem. Res.* 2010. Vol. 43 . P. 190–200.
46. Xia C. et al. Size-Dependent Band-Gap and Molar Absorption Coefficients of Colloidal CuInS₂ Quantum Dots // *ACS Nano.* 2018. Vol. 12 . P. 8350–8361.
 47. Yu W.W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15 . P. 2854–2860.
 48. Banin U. et al. Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots // *Nature.* 1999. Vol. 400 . P. 542–544.
 49. Ji B. et al. Dielectric Confinement and Excitonic Effects in Two-Dimensional Nanoplatelets // *ACS Nano.* 2020. Vol. 14 . P. 8257–8265.
 50. Achtstein A.W. et al. Electronic Structure and Exciton – Phonon Interaction in Two-Dimensional Colloidal CdSe Nanosheets // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 3151–3157.
 51. Norris D.J. Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum dots // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 53 . P. 158.
 52. Tonti D., Mourik F. Van, Chergui M. On the Excitation Wavelength Dependence of the Luminescence Yield of Colloidal CdSe Quantum Dots // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4 . P. 2483–2487.
 53. Hines M.A., Guyot-Sionnest P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100 . P. 468–471.
 54. Talapin D. V et al. CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core–Shell–Shell Nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108 . P. 18826–18831.
 55. Zhu H. et al. Low temperature synthesis of ZnS and CdZnS shells on CdSe quantum dots. // *Nanotechnology.* 2010. Vol. 21 . P. 255604.
 56. Mekis I. et al. One-pot synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via organometallic and “greener” chemical approaches // *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107 . P. 7454–7462.
 57. Keene J.D. et al. Elimination of hole-surface overlap in graded CdS_xSe_{1-x} nanocrystals revealed by ultrafast fluorescence upconversion spectroscopy // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8 . P. 10665–10673.
 58. Vaxenburg R. et al. Biexciton Auger Recombination in CdSe/CdS Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16 . P. 2503–2511.
 59. Robel I. et al. Universal size-dependent trend in auger recombination in direct-gap and indirect-gap semiconductor nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102 . P. 177404.

60. Klimov V.I. et al. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // *Science*. 2000. Vol. 290 . P. 314–317.
61. Nozik A.J. Quantum dot solar cells // *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*. 2002. Vol. 14 . P. 115–120.
62. Bae W.K. et al. Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4 . P. 1–8.
63. Pelton M. et al. Nonmonotonic Dependence of Auger Recombination Rate on Shell Thickness for CdSe/CdS Core/Shell Nanoplatelets // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17 . P. 6900–6906.
64. Kazes M. et al. Temperature dependence of optical gain in CdSe/ZnS quantum rods // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111 . P. 7898–7905.
65. Samarth N. et al. Growth of cubic (zinc blende) CdSe by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 54 . P. 2680–2682.
66. Yu W.C., Gielisse P.J. High pressure polymorphism in CdS, CdSe and CdTe // *Mater. Res. Bull.* 1971. Vol. 6 . P. 621–638.
67. Deng Z. et al. A New Route to Zinc-Blende CdSe Nanocrystals: Mechanism and Synthesis // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109 . P. 16671–16675.
68. Dabbousi B.O. et al. (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101 . P. 9463–9475.
69. Talapin D. V et al. Seeded Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Nanoheterostructures with Rod and Tetrapod Morphologies // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7 . P. 2951–2959.
70. Manna L. et al. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals // *Nat. Mater.* 2003. Vol. 2. P. 382.
71. Zhou B. et al. Pressure-dependent optical behaviors of colloidal CdSe nanoplatelets // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7 . P. 8835–8842.
72. Meng L. et al. Shape Dependence of Pressure-Induced Phase Transition in CdS Semiconductor Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142 . P. 6505–6510.
73. Lv P. et al. Pressure-Tuned Core/Shell Configuration Transition of Shell Thickness-Dependent CdSe/CdS Nanocrystals // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. Vol. 11 . P. 920–926.
74. Adachi S. *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors* // Springer

- US, 1999. P 714.
75. Adachi S. Properties of group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Chichester: Wiley, 2005. P 408.
 76. Alivisatos A.P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100 . P. 13226–13239.
 77. Zunger A., Freeman A.J. Local-density self-consistent energy-band structure of cubic CdS // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 17 . P. 4850–4863.
 78. Ninomiya S., Adachi S. Optical properties of cubic and hexagonal CdSe // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78 . P. 4681–4689.
 79. Kim Y.D. et al. Optical properties of zinc-blende CdSe and $Zn_xCd_{1-x}Se$ films grown on GaAs // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49 . P. 7262–7270.
 80. Volkan D.H. Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays // Nanophotonics. 2013. Vol. 2. P. 57.
 81. Luo Z., Chen Y., Wu S.-T. Wide color gamut LCD with a quantum dot backlight // Opt. Express. 2013. Vol. 21 . P. 26269.
 82. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н., Гаськов А.М. Полупроводниковые наночастицы с пространственным разделением носителей заряда: синтез и оптические свойства // Успехи химии. 2011. Vol. 80 . P. 1190–1207.
 83. LaMer V., Dinegar R. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72 . P. 4847–4854.
 84. Kwon S.G., Hyeon T. Kinetics of Colloidal Chemical Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals // Nanoscale Materials in Chemistry: Second Edition. 2009. P. 127–153.
 85. Yin Y., Alivisatos A.P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface // Nature. 2005. Vol. 437 . P. 664–670.
 86. Rogach A.L. et al. Organization of Matter on Different Size Scales: Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures // Adv. Funct. Mater. 2002. Vol. 12 . P. 653–664.
 87. Park J. et al. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals // Angew. Chemie Int. Ed. 2007. Vol. 46 . P. 4630–4660.
 88. Peng X., Wickham J., Alivisatos A.P. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120 . P. 5343–5344.
 89. Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P. Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-,

- Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122 . P. 12700–12706.
90. Talapin D. V et al. Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe / ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine – Trioctylphosphine Oxide – Trioctylphosphine Mixture // *Nano Lett.* 2001. Vol. 1 . P. 207–211.
 91. Empedocles S. et al. Photoluminescence from Single Semiconductor Nanostructures // *Characterization of Nanophase Materials.* 1999. P. 261–287.
 92. Van Sark W.G.J.H.M. et al. Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* 2001. Vol. 105 . P. 8281–8284.
 93. Son J.S. et al. Large-scale soft colloidal template synthesis of 1.4 nm thick cdse nanosheets // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2009. Vol. 48 . P. 6861–6864.
 94. Wang Y. et al. Preparation of primary amine derivatives of the magic-size nanocluster (CdSe)₁₃ // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52 . P. 2933–2938.
 95. Liu Y.H. et al. Lamellar Assembly of Cadmium Selenide Nanoclusters into Quantum Belts // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133 . P. 17005–17013.
 96. Yang J. et al. Advances in the colloidal synthesis of two-dimensional semiconductor nanoribbons // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25 . P. 1190–1198.
 97. Son J.S. et al. Colloidal synthesis of ultrathin two-dimensional semiconductor nanocrystals // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23 . P. 3214–3219.
 98. Wang F. et al. Two-dimensional semiconductor nanocrystals: Properties, templated formation, and magic-size nanocluster intermediates // *Acc. Chem. Res.* 2015. Vol. 48 . P. 13–21.
 99. Son J.S. et al. Dimension-controlled synthesis of CdS nanocrystals: From 0D quantum dots to 2D nanoplates // *Small.* 2012. Vol. 8 . P. 2394–2402.
 100. Wang Y. et al. The Magic-Size Nanocluster (CdSe)₃₄ as a Low-Temperature Nucleant for Cadmium Selenide Nanocrystals; Room-Temperature Growth of Crystalline Quantum Platelets // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 2233–2243.
 101. Ithurria S. et al. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10 . P. 936–941.
 102. Pun A.B. et al. Understanding Discrete Growth in Semiconductor Nanocrystals: Nanoplatelets and Magic-Sized Clusters // *Acc. Chem. Res.* 2021. Vol. 11. P. 58.

103. Castro N. et al. Insights into the Formation Mechanism of CdSe Nanoplatelets Using in Situ X-ray Scattering // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19 . P. 6466–6474.
104. Ithurria S., Bousquet G., Dubertret B. Continuous transition from 3D to 1D confinement observed during the formation of CdSe nanoplatelets // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133 . P. 3070–3077.
105. Bouet C. et al. Two-dimensional growth of CdSe nanocrystals, from nanoplatelets to nanosheets // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25 . P. 639–645.
106. Chen Y. et al. Symmetry-Breaking for Formation of Rectangular CdSe Two-Dimensional Nanocrystals in Zinc-Blende Structure // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139 . P. 10009–10019.
107. Peng Z.A., Peng X. Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123 . P. 1389–1395.
108. Riedinger A. et al. An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets // *Nat. Mater.* 2017. Vol. 16 . P. 743–748.
109. Knüsel P.N. et al. Experimental Evidence for Two-Dimensional Ostwald Ripening in Semiconductor Nanoplatelets // *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32 . P. 3312–3319.
110. Bertrand G.H.V. et al. Shape control of zincblende CdSe nanoplatelets // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52 . P. 11975–11978.
111. Yeltik A. et al. Experimental Determination of the Absorption Cross-Section and Molar Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanoplatelets // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119 . P. 26768–26775.
112. Pelton M. Carrier Dynamics, Optical Gain, and Lasing with Colloidal Quantum Wells: review-article // *J. Phys. Chem. C.* 2018. Vol. 122. P. 10659–10674.
113. Achtstein A.W. et al. Linear Absorption in CdSe Nanoplates: Thickness and Lateral Size Dependency of the Intrinsic Absorption // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119 . P. 20156–20161.
114. Tessier M.D. et al. Phonon line emission revealed by self-assembly of colloidal nanoplatelets // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7 . P. 3332–3340.
115. Pelton M. et al. Carrier cooling in colloidal quantum wells // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12 . P. 6158–6163.
116. Kunneman L.T. et al. Bimolecular Auger Recombination of Electron–Hole Pairs in Two-Dimensional CdSe and CdSe/CdZnS Core/Shell Nanoplatelets // *J. Phys. Chem. Lett.*

2013. Vol. 4 . P. 3574–3578.
117. She C.X. et al. Low-Threshold Stimulated Emission Using Colloidal Quantum Wells // Nano Lett. 2014. Vol. 14 . P. 2772–2777.
 118. Guzelturk B. et al. Amplified Spontaneous Emission and Lasing in Colloidal Nanoplatelets // ACS Nano. 2014. Vol. 8 . P. 6599–6605.
 119. Grim J.Q. et al. Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells // Nat. Nanotechnol. 2014. Vol. 9 . P. 891–895.
 120. Swafford L.A. et al. Homogeneously Alloyed CdS_xSe_{1-x} Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Composition/Size-Dependent Band Gap // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128 . P. 12299–12306.
 121. Bailey R.E., Nie S. Alloyed semiconductor quantum dots: Tuning the optical properties without changing the particle size // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125 . P. 7100–7106.
 122. Deng Z., Yan H., Liu Y. Band Gap Engineering of Quaternary-Alloyed ZnCdSSe Quantum Dots via a Facile Phosphine-Free Colloidal Method // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131 . P. 17744–17745.
 123. Schlenskaya N.N. et al. Scroll-like Alloyed CdS_xSe_{1-x} Nanoplatelets: Facile Synthesis and Detailed Analysis of Tunable Optical Properties // Chem. Mater. 2017. Vol. 29 . P. 579–586.
 124. Fan F. et al. Colloidal CdSe_{1-x}S_x Nanoplatelets with Narrow and Continuously-Tunable Electroluminescence // Nano Lett. 2015. Vol. 15 . P. 4611–4615.
 125. Tenne R. et al. From dilute isovalent substitution to alloying in CdSeTe nanoplatelets // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18 . P. 15295–15303.
 126. Regulacio M.D., Han M.-Y. Composition-Tunable Alloyed Semiconductor Nanocrystals // Acc. Chem. Res. 2010. Vol. 43 . P. 621–630.
 127. Tessier M.D. et al. Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets // Nano Lett. 2014. Vol. 14 . P. 207–213.
 128. Prudnikau A., Chuvilin A., Artemyev M. CdSe-CdS nanoheteroplatelets with efficient photoexcitation of central CdSe region through epitaxially grown CdS wings // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135 . P. 14476–14479.
 129. Delikanli S. et al. Continuously Tunable Emission in Inverted Type-I CdS/CdSe Core/Crown Semiconductor Nanoplatelets // Adv. Funct. Mater. 2015. Vol. 25 . P. 4282–4289.

130. Pedetti S. et al. Type-II CdSe/CdTe core/crown semiconductor nanoplatelets // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136 . P. 16430–16438.
131. Achtstein A.W. et al. SI Linear Absorption in CdSe Nanoplates: Thickness and Lateral Size Dependency of the Intrinsic Absorption // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119 . P. 20156–20161.
132. Guzelturk B. et al. High-Efficiency Optical Gain in Type-II Semiconductor Nanocrystals of Alloyed Colloidal Quantum Wells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. Vol. 8 . P. 5317–5324.
133. Kelestemur Y. et al. CdSe/CdSe_{1-x}TexCore/Crown Heteronoplatelets: Tuning the Excitonic Properties without Changing the Thickness // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121 . P. 4650–4658.
134. Mahler B. et al. Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 18591–18598.
135. Tessier M.D. et al. Spectroscopy of colloidal semiconductor core/shell nanoplatelets with high quantum yield // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13 . P. 3321–3328.
136. Ithurria S., Talapin D. V. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using self-limiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134 . P. 18585–18590.
137. George S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110 . P. 111–131.
138. Rossinelli A.A. et al. High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53 . P. 9938–9941.
139. Polovitsyn A. et al. Synthesis of Air-Stable CdSe/ZnS Core-Shell Nanoplatelets with Tunable Emission Wavelength // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29 . P. 5671–5680.
140. Altintas Y. et al. Highly Stable, Near-Unity Efficiency Atomically Flat Semiconductor Nanocrystals of CdSe/ZnS Hetero-Nanoplatelets Enabled by ZnS-Shell Hot-Injection Growth // *Small.* 2019. Vol. 15 . P. 1804854.
141. Altintas Y. et al. Giant Alloyed Hot Injection Shells Enable Ultralow Optical Gain Threshold in Colloidal Quantum Wells // *ACS Nano.* 2019. Vol. 13 . P. 10662–10670.
142. Antanovich A. V. et al. Colloidal synthesis and optical properties of type-II CdSe-CdTe and inverted CdTe-CdSe core-wing heteronoplatelets // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7 . P. 8084–8092.
143. Diroll B.T., Talapin D. V., Schaller R.D. Violet-to-Blue Gain and Lasing from Colloidal CdS

- Nanoplatelets: Low-Threshold Stimulated Emission Despite Low Photoluminescence Quantum Yield // *ACS Photonics*. 2017. Vol. 4 . P. 576–583.
144. Lin C.C., Liu R.-S. Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. Vol. 2 . P. 1268–1277.
 145. Demir H.V. et al. Quantum dot integrated LEDs using photonic and excitonic color conversion // *Nano Today*. 2011. Vol. 6 . P. 632–647.
 146. Xie B., Hu R., Luo X. Quantum Dots-Converted Light-Emitting Diodes Packaging for Lighting and Display: Status and Perspectives // *J. Electron. Packag.* 2016. Vol. 138 . P. 20803–20813.
 147. Shen C. et al. High color rendering index white LED based on nano-YAG:Ce³⁺ phosphor hybrid with CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell quantum dots // *J. Mod. Opt.* 2012. Vol. 59 . P. 1199–1203.
 148. Liang R. et al. Quantum Dots-Based Flexible Films and Their Application as the Phosphor in White Light-Emitting Diodes // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26 . P. 2595–2600.
 149. Yoon H.C. et al. Synthesis and Characterization of Green Zn–Ag–In–S and Red Zn–Cu–In–S Quantum Dots for Ultrahigh Color Quality of Down-Converted White LEDs // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7 . P. 7342–7350.
 150. Li B. et al. Colloidal quantum dot hybrids: an emerging class of materials for ambient lighting // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8 . P. 10676–10695.
 151. Lee K.-H. et al. Highly Efficient, Color-Reproducible Full-Color Electroluminescent Devices Based on Red/Green/Blue Quantum Dot-Mixed Multilayer // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9 . P. 10941–10949.
 152. Zhang H., Su Q., Chen S. Recent progress in the device architecture of white quantum-dot light-emitting diodes // *J. Inf. Disp.* 2019. Vol. 20 . P. 169–180.
 153. Chen K.-J. et al. Resonant-Enhanced Full-Color Emission of Quantum-Dot-Based Display Technology Using a Pulsed Spray Method // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22 . P. 5138–5143.
 154. Chen B. et al. Integration of CuInS₂-based nanocrystals for high efficiency and high colour rendering white light-emitting diodes // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5 . P. 3514–3519.
 155. Boonsin R. et al. Optical Properties and Reliability Studies of Gradient Alloyed Green Emitting (CdSe)_x(ZnS)_{1-x} and Red Emitting (CuInS₂)_x(ZnS)_{1-x} Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes // *ACS Photonics*. 2018. Vol. 5 . P. 462–470.

156. Sadeghi S. et al. Quantum dot white LEDs with high luminous efficiency // *Optica*. 2018. Vol. 5 . P. 793.
157. Chen W. et al. Highly Efficient and Stable Luminescence from Microbeans Integrated with Cd-Free Quantum Dots for White-Light-Emitting Diodes // *Part. Part. Syst. Charact.* 2015. Vol. 32 . P. 922–927.
158. Rogach A.L. et al. Energy transfer with semiconductor nanocrystals // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19 . P. 1208–1221.
159. Koole R. et al. Size Effects on Semiconductor Nanoparticles // *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience* / ed. de Mello Donegá C. Springer Berlin Heidelberg, 2014. P. 13–51.
160. Kim J.-H., Song W.-S., Yang H. Color-converting bilayered composite plate of quantum-dot-polymer for high-color rendering white light-emitting diode // *Opt. Lett.* 2013. Vol. 38 . P. 2885–2888.
161. Li J.-S. et al. Study on Reabsorption Properties of Quantum Dot Color Convertors for Light-Emitting Diode Packaging // *J. Electron. Packag.* 2019. Vol. 141, № 4. P. 41006.
162. Wang X. et al. Doped Quantum Dots for White-Light-Emitting Diodes Without Reabsorption of Multiphase Phosphors // *Adv. Mater.* 2012. Vol. 24 . P. 2742–2747.
163. Yu S. et al. Enhanced optical and thermal performance of white light-emitting diodes with horizontally layered quantum dots phosphor nanocomposites // *Photonics Res.* 2018. Vol. 6 . P. 90–98.
164. Hong H.-G. et al. High Luminescence White LEDs Prepared with 2D Island-Pattern of Quantum Dots Dispersed Photopolymer Films // *J. Nanomater.* 2015. Vol. 2015. P. 828067.
165. Konstantatos G. et al. Efficient Infrared Electroluminescent Devices Using Solution-Processed Colloidal Quantum Dots // *Adv. Funct. Mater.* 2005. Vol. 15, № 11. P. 1865–1869.
166. Halivni S. et al. Inkjet printed fluorescent nanorod layers exhibit superior optical performance over quantum dots // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7 . P. 19193–19200.
167. Bowers M.J., McBride J.R., Rosenthal S.J. White-Light Emission from Magic-Sized Cadmium Selenide Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127 . P. 15378–15379.
168. Sadeghi S. et al. Efficient White LEDs Using Liquid-state Magic-sized CdSe Quantum Dots // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9 . P. 10061.

169. Li F. et al. White light emitting device based on single-phase CdS quantum dots // *Nanotechnology*. 2018. Vol. 29 . P. 205701.
170. Nizamoglu S. et al. White emitting CdS quantum dot nanoluminophores hybridized on near-ultraviolet LEDs for high-quality white light generation and tuning // *New J. Phys.* 2008. Vol. 10 . P. 23026.
171. Siao C.B. et al. Ultra high luminous efficacy of white ZnxCd1-xS quantum dots-based white light emitting diodes // *Opt. Mater. Express*. 2016. Vol. 6 . P. 749–758.
172. Chen H.S. et al. White-light emission from organics-capped ZnSe quantum dots and application in white-light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86 . P. 131905.
173. Chandramohan S. et al. Trap-state-assisted white light emission from a CdSe nanocrystal integrated hybrid light-emitting diode // *Opt. Lett.* 2011. Vol. 36 . P. 802–804.
174. Nag A., Sarma D.D. White Light from Mn²⁺-Doped CdS Nanocrystals: A New Approach // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111 . P. 13641–13644.
175. Zhang F. et al. Super color purity green quantum dot light-emitting diodes fabricated by using CdSe/CdS nanoplatelets // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8 . P. 12182–12188.
176. Moraitis P., Schropp R.E.I., van Sark W.G.J.H.M. Nanoparticles for Luminescent Solar Concentrators - A review // *Opt. Mater.* 2018. Vol. 84. P. 636–645.
177. Li Z. et al. Uniform thickness and colloidal-stable CdS quantum disks with tunable thickness: Synthesis and properties // *Nano Res.* 2012. Vol. 5 . P. 337–351.
178. Li Z., Peng X. Size/shape-controlled synthesis of colloidal CdSe quantum disks: Ligand and temperature effects // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133 . P. 6578–6586.
179. Chen D. et al. Structure Identification of Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals with Atomic Flat Basal Planes // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15 . P. 4477–4482.
180. Hill N.A., Whaley K.B. A theoretical study of the influence of the surface on the electronic structure of CdSe nanoclusters // *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 100, № 4. P. 2831–2837.
181. Almeida A.J. et al. Charge Trapping Defects in CdSe Nanocrystal Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120 . P. 13763–13770.
182. Kuçur E. et al. Determination of Defect States in Semiconductor Nanocrystals by Cyclic Voltammetry // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109 . P. 20355–20360.
183. Erdem T., Demir H.V. Colloidal nanocrystals for quality lighting and displays: Milestones and recent developments // *Nanophotonics*. 2016. Vol. 5 . P. 74–95.
184. Sharma M. et al. Near-Unity Emitting Copper-Doped Colloidal Semiconductor Quantum

- Wells for Luminescent Solar Concentrators // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29 . P. 1700821.
185. Sharma M. et al. Understanding the Journey of Dopant Copper Ions in Atomically Flat Colloidal Nanocrystals of CdSe Nanoplatelets Using Partial Cation Exchange Reactions // *Chem. Mater.* 2018. Vol. 30 . P. 3265–3275.
 186. Makkar M., Viswanatha R. Frontier challenges in doping quantum dots: synthesis and characterization // *RSC Adv.* 2018. Vol. 8 . P. 22103–22112.
 187. Harrison M.A. et al. CdSSe nanocrystals with induced chemical composition gradients // *Isr. J. Chem.* 2012. Vol. 52 . P. 1063–1072.
 188. Zhang J. et al. Bright Gradient-Alloyed CdSexS1-x Quantum Dots Exhibiting Cyan-Blue Emission // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28 . P. 618–625.
 189. Ouyang J. et al. Gradiently Alloyed ZnxCd1-xS Colloidal Photoluminescent Quantum Dots Synthesized via a Noninjection One-Pot Approach // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112 . P. 4908–4919.
 190. Ouyang J. et al. Noninjection, one-pot synthesis of photoluminescent colloidal homogeneously alloyed CdSeS quantum dots // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113 . P. 5193–5200.
 191. Zhong X. et al. Alloyed ZnxCd1-xS Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125 . P. 13559–13563.
 192. Li Z. et al. Correlation of CdS nanocrystal formation with elemental sulfur activation and its implication in synthetic development // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133 . P. 17248–17256.
 193. Bullen C. et al. High Activity Phosphine-Free Selenium Precursor Solution for Semiconductor Nanocrystal Growth // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22 . P. 4135–4143.
 194. Dai Q., Duty C.E., Hu M.Z. Semiconductor-Nanocrystals-Based White Light-Emitting Diodes // *Small.* 2010. Vol. 6 . P. 1577–1588.
 195. Giansante C., Infante I. Surface Traps in Colloidal Quantum Dots: A Combined Experimental and Theoretical Perspective // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. Vol. 8 . P. 5209–5215.
 196. Cree Inc. Cree First to Break 300 Lumens-Per-Watt Barrier // *Cree.com.* 2014. P. 1.
 197. Antanovich A. et al. A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe nanoplatelets: The impact of an organic ligand shell // *Nanoscale.* 2017. Vol. 9 . P. 18042–18053.

198. Shendre S. et al. Ultrahigh-efficiency aqueous flat nanocrystals of CdSe/CdS@Cd_{1-x}Zn_xS colloidal core/crown@alloyed-shell quantum wells // *Nanoscale*. 2019. Vol. 11 . P. 301–310.
199. García-Santamaría F. et al. Breakdown of Volume Scaling in Auger Recombination in CdSe/CdS Heteronanocrystals: The Role of the Core–Shell Interface // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11 . P. 687–693.
200. Azhniuk Y.M. et al. Resonant Raman studies of compositional and size dispersion of CdS_{1-x}Se_x nanocrystals in a glass matrix // *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. Vol. 16 . P. 9069–9082.
201. Zahn V.M.D. and Y.M.A. and A.G.M. and D.R.T. Vibrational spectroscopy of compound semiconductor nanocrystals // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2018. Vol. 51 . P. 503001.
202. Singha A., Roy A. Electron and phonon confinement and surface phonon modes in CdSe–CdS core–shell nanocrystals // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005. Vol. 10 . P. 462–466.
203. Lu L. et al. Raman analysis of CdSe/CdS core–shell quantum dots with different CdS shell thickness // *J. Phys. Condens. Matter*. 2007. Vol. 19 . P. 406221.
204. Dzhagan V. et al. Raman- and IR-Active Phonons in CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals in the Presence of Interface Alloying and Strain // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117 . P. 18225–18233.
205. Milekhin A.G. et al. Optical vibrational modes in (Cd, Pb, Zn)S quantum dots embedded in Langmuir–Blodgett matrices // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 422 . P. 200–204.
206. Tschirner N. et al. Interfacial alloying in CdSe/CdS heteronanocrystals: A Raman spectroscopy analysis // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24 . P. 311–318.
207. Hwang Y.N., Park S.H., Kim D. Size-dependent surface phonon mode of CdSe quantum dots // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59 . P. 7285–7288.
208. Chamberlain M.P., Trallero-Giner C., Cardona M. Theory of one-phonon Raman scattering in semiconductor microcrystallites // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 51 . P. 1680–1693.
209. Dzhagan V.M. et al. Resonant Raman scattering study of CdSe nanocrystals passivated with CdS and ZnS // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18 . P. 285701 .
210. Dzhagan V.M. et al. The influence of shell parameters on phonons in core–shell nanoparticles: a resonant Raman study // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20 . P. 365704.
211. Milekhin A. et al. Vibrational spectra of quantum dots formed by Langmuir–Blodgett

- technique // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. Vol. 28 . P. C5E22-C5E24.
212. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies : tables and charts. Chichester: Wiley, 2004. P. 364.
 213. Willis H.A., Zichy V.J.I., Hendra P.J. The laser-Raman and infra-red spectra of poly(methyl methacrylate) // Polymer. 1969. Vol. 10. P. 737–746.
 214. Dirlikov S., Koenig J.L. Infrared Spectra of Poly(Methyl Methacrylate) Labeled with Oxygen-18 // Appl. Spectrosc. 1979. Vol. 33 . P. 551–555.
 215. Dazzi A., Deniset-Besseau A., Lasch P. Minimising contributions from scattering in infrared spectra by means of an integrating sphere // Analyst. 2013. Vol. 138 . P. 4191–4201.
 216. Mthethwa T.P. et al. Properties of electrospun CdS and CdSe filled poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofibres // Mater. Res. Bull. 2011. Vol. 46 . P. 569–575.
 217. Clayton L.M. et al. Transparent poly(methyl methacrylate)/single-walled carbon nanotube (PMMA/SWNT) composite films with increased dielectric constants // Adv. Funct. Mater. 2005. Vol. 15 . P. 101–106.
 218. Zeiri N. et al. Dielectric environment effect on linear and nonlinear optical properties for CdS/ZnS core/shell quantum dots // Results Phys. 2019. Vol. 15. P. 102661.
 219. Mopsik F.I. Dielectric constant of n-hexane as a function of temperature, pressure, and density // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 1967. Vol. 71A . P. 287–292.