ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ П. Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Селюков Александр Сергеевич

# Оптические свойства коллоидных полупроводниковых нанокристаллов CdSe планарной геометрии

Специальность 01.04.05 — оптика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Ващенко Андрей Александрович

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Витухновский Алексей Григорьевич

Москва — 2017

**Оглавление**

## Введение

В настоящее время одной из актуальных научных и прикладных задач является разработка эффективного и экономичного источника света. Одним из путей решения этой проблемы стало создание новых светоизлучающих диодов на основе органических люминесцентных материалов [1–3] (ОСИД). В простейшем случае эти устройства состоят из стеклянной подложки с нанесённым на неё прозрачным анодом, металлического катода и помещённого между ними активного излучающего слоя [4]. При подключении к источнику напряжения между катодом и анодом начинают протекать встречные потоки разноименно заряженных частиц (электронов и дырок, соответственно); встречаясь в активном излучающем слое, частицы рекомбинируют с испусканием света. К достоинствам органических светоизлучающих диодов можно отнести низкую стоимость технологии, высокий квантовый выход излучения, возможность изготовить источник света в практически любой области видимого спектра. Однако существуют и принципиальные недостатки, связанные с малым времени наработки на отказ таких приборов, фотодеградацией и электрохимическими процессами, возникающими в органическом люминесцентном слое. Кроме того, эффективные органические люминофоры сами по себе зачастую имеют достаточно высокую себестоимость.

Для исключения вышеперечисленных негативных эффектов в настоящее время используется ряд подходов, например, полная герметизация приборов, усложнение технологии для устранения влияния органических растворителей и примесей. Альтернативным же решением может служить отказ от использования органических люминофоров в качестве центров излучательной рекомбинации в пользу полупроводниковых нанокристаллов на основе прямозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ (CdSe, CdS и т.д.). Нанокристаллы практически не подвержены деградации и имеют высокий квантовый выход люминесценции. Кроме того, при использовании достаточно простой, дешёвой и хорошо масштабируемой процедуры коллоидного синтеза на основе одного и того же материала могут быть получены нанокристаллы с различными спектрами излучения, перекрывающими всю видимую область спектра, поскольку эмиссионные свойства нанокристаллов, в первую очередь, определяются эффектом размерного квантования [5]. При этом нанокристаллы имеют узкие линии поглощения и излучения [6–8] и обладают малыми временами релаксации электронного возбуждения [8; 9].

На текущем этапе развития гибридных ОСИД с полупроводниковыми нанокристаллами довольно хорошо изучены светодиоды на основе сферических нанокристаллов (квантовых точек) [10–15] и соответствующая технология уже достаточно широко применяется. Для подобных устройств уже получены эмиттеры базовых цветов (красный, зелёный, синий, RGB), демонстрирующие высокую внешнюю квантовую эффективность (свыше 10%) и низкие рабочие напряжения порядка 2-3 В при яркости излучения в единицы и десятки тысяч кд/м$^2$, что открывает заманчивые перспективы создания дисплеев на основе квантовых точек.

Тем не менее, возможные варианты геометрии коллоидных нанокристаллов не ограничиваются лишь сферическими наночастицами, и в последнее время весьма широкий интерес вызывают полупроводниковые нанокристаллы планарной геометрии (2D нанокристаллы, нанопластины, нанодиски, квантовые ямы) на основе халькогенидов кадмия. Ожидается, что планарные нанокристаллы позволят вывести технологию гибридных ОСИД на новый уровень, увеличив их внешнюю квантовую эффективность и цветовой охват. В данный момент, существуют лишь единичные работы, посвящённые изучению свойств коллоидных полупроводниковых 2D эмиттеров на основе халькогенидов кадмия в составе ОСИД [16; 17]. Кроме того, в этих работах были получены ОСИД на основе планарных нанокристаллов со сложной структурой (гетероструктур, либо легированных материалов), которые в силу некоторых особенностей (связанных как с геометрией так и со свойствами гетероструктур, обусловленными несовпадением параметров кристаллических решёток используемых материалов) способны излучать лишь в зелёной и красной областях видимого спектра. При этом, как показывает практика, для получения синего свечения, необходимого для полного набора RGB, пригодны лишь коллоидные полупроводниковые планарные нанокристаллы, состоящие из одного материала (CdSe, CdTe, CdS).

**Цель** данной работы состоит в изучении оптических свойств нового класса низкоразмерных объектов – полупроводниковых нанокристаллов CdSe планарной геометрии, – а также производного типа наночастиц винтовой формы, или наносвитков CdSe, и исследовании перспектив использования таких нанокристаллов в качестве излучающих центров в составе гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Осуществить комплексное и последовательное исследование спектральных характеристик 2D нанокристаллов и наносвитков CdSe, а также динамики релаксации возбуждённого состояния в этих нанокристаллах. Кроме того, необходимо было провести сравнение полученных результатов со свойствами полупроводниковых сферических нанокристаллов CdSe.
2. На основании экспериментальных результатов произвести оценку перспектив использования планарных нанокристаллов CdSe для создания активного эмиссионного слоя в гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодах.
3. Исследовать нелинейно-оптический отклик планарных нанокристаллов CdSe и провести сравнение полученных результатов с данными для сферических нанокристаллов CdSe.
4. Разработать и оптимизировать структуры гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодов с полупроводниковыми планарными нанокристаллами CdSe в качестве эмиттеров, а также подобрать технологические методики нанесения слоёв светодиодов и оптимизировать режимы нанесения.
5. Исследовать оптические и электрофизические свойства созданных прототипов светодиодов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Планарные нанокристаллы CdSe обладают самыми узкими линиями межзонной люминесценции ($\Delta\lambda_{FWHM} \sim$10 нм), положение максимумов которых ($\lambda$ = 461, 508, 558 нм) варьируется строго в зависимости от толщины нанокристаллов (3, 4 и 5 монослоёв CdSe), а также наименьшими временами релаксации возбуждённого состояния ($\tau < 2$ нс) среди всех коллоидных нанокристаллов различных форм и строения.
2. В спектрах поглощения 2D нанокристаллов CdSe со структурой сфалерита различной толщины (3, 4 и 5 монослоёв CdSe) в соответствии с законом дисперсии вблизи центра зоны Бриллюэна проявляются пары пиков, обусловленные переходами из подзон лёгких и тяжёлых дырок валент-

ной зоны в зону проводимости. При этом максимумы этих пар имеют значения 2.87 и 2.71 эВ, 2.61 и 2.46 эВ, 2.41 и 2.25 эВ.

3. При сворачивании нанопластин CdSe в структуры винтовой формы происходит красный сдвиг максимума их фотолюминесценции $\Delta E \approx$ 33 мэВ ($\sim$6 нм), обусловленный возникновением внутренних полей, связанных с механическими напряжениями при скручивании.
4. Коллоидный раствор планарных нанокристаллов CdSe проявляет фотоиндуцированный нелинейно-оптический отклик. Величина фотоиндуцированной добавки к показателю преломления составляет $\Delta n_{NPLs} = -1.2 \cdot 10^{-2}$ и сопоставима с соответствующей величиной для сферических нанокристаллов.
5. Нелинейный эффект имеет нетепловую природу, поскольку он демонстрирует характерные времена накопления нелинейности $\tau_{st} \sim$ 300 мс, что существенно отличается от времени установления наведённой нелинейной тепловой линзы $t_c \sim$ 20 мс. Аберрационные картины, полученные в дальней зоне, соответствуют Гауссовому (нетепловому) распределению фотоиндуцированной добавки к показателю преломления в среде, что подтверждается расчетами с использованием интеграла Френеля-Киргоффа.
6. Основными центрами люминесценции в гибридном органо-неорганическом светодиоде со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/2D нанокристаллы CdSe/TAZ/Al являются именно планарные нанокристаллы CdSe. Существенное влияние на их электролюминесценцию оказывает выбор транспортных слоёв.
7. Электролюминесценция 2D нанокристаллов CdSe сдвинута в красную область относительно их фотолюминесценции на величину $\Delta E_{EL} \sim$ 30 мэВ ($\sim$ 7 нм) вследствие эффекта Штарка.
8. Возможный цветовой охват устройств на основе 2D эмиттеров существенно шире, чем цветовое пространство sRGB.

**Научная новизна:**

1. Для полупроводниковых нанокристаллов планарной геометрии впервые обнаружен красный сдвиг максимума фотолюминесценции при их сворачивании в спиралевидные структуры типа свитка и продемонстриро-

вано, что сворачивание нанопластин в свитки не влияет на время жизни возбуждённых состояний в них.

2. Для коллоидного раствора планарных нанокристаллов CdSe впервые обнаружен эффект фотоиндуцированной оптической нелинейности и проведено его сравнение со сферическими нанокристаллами.
3. Впервые изготовлен функциональный гибридный органо-неорганический светоизлучающий диод со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/2D нанокристаллы CdSe/TAZ/Al на основе слоя планарных нанокристаллов CdSe в качестве активного излучающего элемента и изучены его оптические и электрофизические свойства.
4. Впервые обнаружено и объяснено значительное уширение спектра электролюминесценции планарных нанокристаллов CdSe по сравнению с их фотолюминесценцией.
5. Впервые произведена оценка хроматических координат для нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв и показано, что эти люминофоры могут существенно расширить цветовой охват по сравнению со стандартным цветовым пространством sRGB.

**Научная и практическая значимость** данной работы определяется тем, что продемонстрированы перспективы использования нового класса полупроводниковых низкоразмерных люминофоров в качестве материала активного излучающего слоя в гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодах, поскольку изученные эмиттеры могут позволить увеличить область цветового охвата светоизлучающих устройств, а также их эффективность и долговечность. С другой стороны, полученные в рамках работы результаты, в частности, малые времена релаксации возбуждения носителей зарядов и нелинейно-оптические свойства планарных нанокристаллов позволяют говорить о возможности их использования при создании нелинейно-оптических затворов и переключателей, а также нанофотонных интегральных схем. В свою очередь, научная ценность работы состоит в том, что полученные результаты дополняют общую картину исследований, связанных с изучением оптических и электрофизических свойств планарных нанокристаллов.

**Достоверность результатов** обеспечивается использованием современной измерительной аппаратуры, а также применением в рамках исследований хорошо отработанных подходов оптической и времяразрешённой спектроскопии с использованием актуальных методов и алгоритмов обработки и анализа данных. Успешность технологической части работы, связанной с изготовлением органических светоизлучающих диодов, обусловлена реализацией технологических процессов в условиях чистой комнаты с использованием специальных технологических установок для вакуумного напыления, центрифугирования и анализа характеристик структур, помещенных в боксы с регенерируемой инертной атмосферой.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на 8 всероссийских и международных конференциях: XIV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2014 г.), XV Школа молодых учёных «Актуальные проблемы физики» (Москва, 2014 г.), 18-я международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2015 г.), Восьмая Всероссийская конференция «Необратимые процессы в физике» (Москва, 2015 г.), IV и V Международные молодёжные научные школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, 2015 и 2016 гг.), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2015 и 2016 гг.), а также на нескольких заседаниях Московского семинара по люминесценции в ФГБУН ФИАН им. П.Н. Лебедева Российской академии наук и семинаре Лаборатории квантовой электроники Института Электрофизики УрО РАН (Екатеринбург, 2017 г.).

**Личный вклад.** Все проблемы, рассмотренные в данной работе, за исключением синтеза нанокристаллов и их морфологической и структурной характеризации, были сформулированы и решёны автором либо при его непосредственном участии. Вклад автора состоит в получении экспериментальных данных, их обработке посредством комплекса вычислительных решений, созданного автором, решении технологических и оптимизационных задач при создании органических светоизлучающих диодов, а также интерпретации полученных результатов.

Представленные в диссертационной работе научные результаты были получены в Отделе люминесценции ФИАН им. П.Н. Лебедева. Работа выполнялась в рамках Государственного задания, а также в рамках грантов Российского научного фонда (проекты № 15-19-00205 и 17-72-20088), Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № МК-7514.2015.2) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-02-31269, 14-02-90452, 15-02-05856, 16-02-00594, 16-29-11805, 16-32-00426, 17-02-01408 и 17-32-80050).

**Публикации.** Результаты, полученные в диссертации, опубликованы в 18 научных работах, 5 из которых изданы в реферируемых журналах, входящих в базу Web of Science [18–22], 13 – в материалах, трудах и тезисах докладов конференций [23–35].

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 103 страницы с 34 рисунками и 3 таблицами. Список литературы содержит 134 наименования.

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1 Квантово-размерные 2D наноструктуры и их оптоэлектронные свойства

В объемных кристаллах при нормальных условиях оптические свойства материала не зависят от размера, а только от химического состава. При уменьшении размеров полупроводника до наномасштабов движение электронов лимитируется физическими размерами области, в которой они могут находиться. Влияние электростатических сил становится более выраженным, и электроны ограничиваются потенциальным барьером, т.е. электроны оказываются в потенциальной яме. Квантово-размерные структуры можно классифицировать по числу измерений, в которых движение носителей заряда ограничено – это 2D-структуры (квантовые ямы), 1D-структуры (наностержни, квантовые проволоки) и 0D-структуры (квантовые точки).

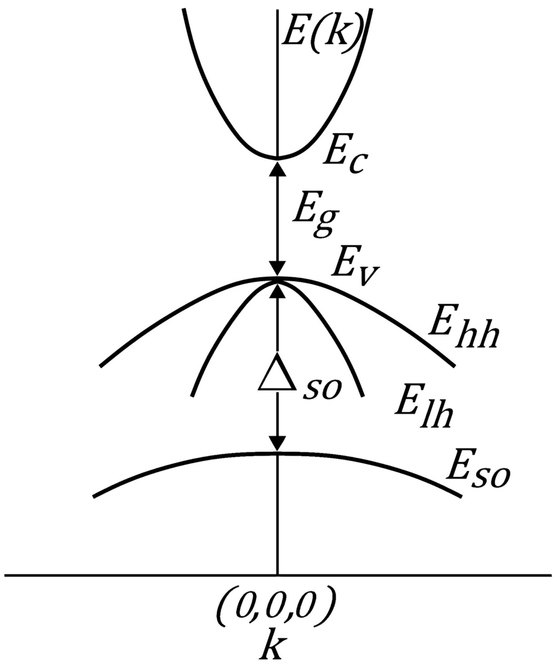


Рисунок 1.1 — Закон дисперсии вблизи центра зоны Бриллюэна для кристаллов со структурой сфалерита.

Халькогениды кадмия (в том числе и CdSe) являются прямозонными полупроводниками, причем экстремумы валентной зоны и зоны проводимости находятся в центре кубической зоны Бриллюэна (для решеток сфалерита). На рис. 1.1

показан закон дисперсии, иллюстрирующий связь между состояниями валентной зоны и зоны проводимости вблизи экстремумов в кристаллах со структурой сфалерита. Валентная зона таких кристаллов в точке $k = 0$ без учёта спин-орбитального взаимодействия шестикратно вырождена. Однако благодаря спин-орбитальному взаимодействию зона расщепляется в точке $k = 0$ на двукратно и четырёхкратно вырожденные подзоны. Энергетическое расстояние между ними $\Delta_{SO}$ называется энергией спин-орбитального расщепления. При $k \neq 0$ четырёхкратное вырождение снимается, и возникают две двукратно вырожденные зоны, которые называются зонами лёгких (light holes, lh) и тяжёлых (heavy holes, hh) дырок.

В случае квантовых ям движение носителей заряда ограничено только в направлении её толщины $z$ (одномерная потенциальная яма). Электронная структура преобразуется из непрерывных зон в дискретные энергетические уровни. При этом электронно-оптические свойства квантово-размерных структур зависят от размера кристалла в направлении, по которому ограничено движение носителей заряда (квантово-размерный эффект).

Рассмотрим квантовую яму с бесконечно высокими стенками вблизи центра зоны Бриллюэна ($k = 0$). Энергетические уровни электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне могут быть определены из одномерного стационарного уравнения Шредингера:

$$\widehat{H}\psi_n = E_n\psi_n,$$

где $\widehat{H}$ – соответствующий гамильтониан.

Для электронов он имеет вид: $\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\frac{d^2}{dz^2}$, где $m_e^*$ – эффективная масса электрона. Соответствующие энергетические уровни: $E_n = \frac{\hbar^2}{2m_e^*}\left[\frac{n\pi}{L_z}\right]^2$, где $L_z$ – толщина квантовой ямы, $n$ – номер уровня размерного квантования.

Для того, чтобы найти энергии уровней размерного квантования дырок (без учёта спин-отщеплённой зоны), необходимо использовать гамильтониан Латтинжера [36]:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Big[(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2)k^2 - 2\gamma_2(k_x^2J_x^2 + k_y^2J_y^2 + k_z^2J_z^2) - \\ - \gamma_3\left\{k_x \cdot k_y\right\}\left\{J_x \cdot J_y + \ldots\right\}\Big],$$

где символ $\{\cdot\}$ означает антикоммутацию: $\{k_x \cdot k_y\} = k_x \cdot k_y + k_y \cdot k_x$, а $m_0$ – масса свободного электрона, $\gamma_1$, $\gamma_2$, $\gamma_3$ – параметры Латтинжера, $J_x$, $J_y$, $J_z$ – соответствующие угловые моменты, $k_x$, $k_y$, $k_z$ – проекции волнового вектора. В сферическом приближении ($\gamma_2 = \gamma_3 = \bar{\gamma}$), пренебрегая искривлением валентной зоны, в направлении оси $z$ для лёгких и тяжёлых дырок получим [37]: $E^n_{(l,h)h} = n^2 \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_0 L_z^2}(\gamma_1 \pm \bar{\gamma})$.

В простейшем приближении поглощение в объёмном полупроводнике можно представить как «вертикальный» переход электрона из некоторого состояния в валентной зоне в некоторое состояние в зоне проводимости при поглощении фотона с выполнением закона сохранения импульса. Поэтому форма спектра поглощения непосредственно следует из плотности энергетических состояний, которая в 3D случае имеет вид [38]:

$$\rho^{3D}(\omega) = \frac{1}{2\pi^2}(2m)^{3/2}(\omega - E_g)^{1/2}.$$

В квантовых ямах вместо закона сохранения импульса в направлении толщины вступает в силу правило отбора (возможны лишь переходы между состояниями в валентной зоне и зоне проводимости, имеющими одинаковое квантовое число *n*). Тем не менее, движение электрона и дырки имеет две степени свободы в плоскости квантовой ямы, поэтому вместо дискретных энергетических состояний для них возникают некие «подзоны», в которых плотность состояний постоянна для любых разрешённых переходов $n_z^e = n_z^h$. Тем не менее, при оптических переходах также необходимо выполнение закона сохранения импульса и, следовательно, оптическое поглощение также подчиняется плотности состояний и представляет собой серию «ступенек», каждая из которых соответствует своему значению $n$ [39]:

$$\rho^{2D}(\omega) = \frac{m}{\pi}\sum_{n_z}\theta(\omega - E_g - E^e_{n_z} - E^h_{n_z}),$$

где $\theta(E) = 0$ при $E < 0$ и $\theta(E) = 1$ при $E > 0$. При этом углы «ступенек» касаются кривой, соответствующей 3D плотности энергетических состояний [40] (см. рис. 1.2), поэтому при увеличении толщины квантовой ямы, а, следовательно, уменьшении расстояния между «ступеньками» произойдёт очевидный предельный переход от 2D плотности состояний к 3D [41].

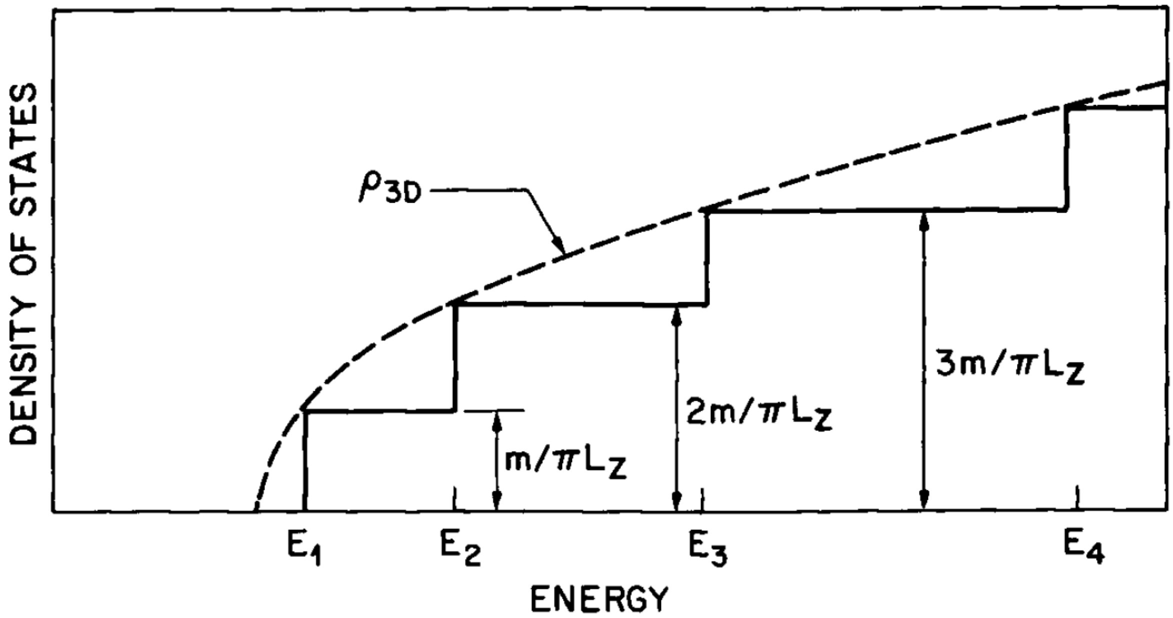


Рисунок 1.2 — Сравнение плотности энергетических состояний для объёмного полупроводника (3D) и квантовой ямы (2D) [40].

Тем не менее, было бы ошибочным рассматривать оптические свойства, руководствуясь лишь одночастичным представлением, поскольку такой подход не учитывает кулоновское взаимодействие между разноимённо заряженными электроном и дыркой [42]. Кулоновское притяжение приводит к возникновению связанного состояния (экситона), в котором электрон и дырка пространственно ограничены эффективным боровским радиусом $a_B^*$, а энергия связи, подобно атому водорода, определяется величиной эффективной ридберговской энергии $Ry^*$. В случае объёмного материала эти величины задаются следующим образом [43]:

$$\begin{aligned} Ry^* &= \tfrac{2\mu e^4}{\hbar^2(8\pi\varepsilon)^2} &&= \tfrac{\mu}{m_0}\tfrac{1}{\varepsilon_r^2}Ry; \\ a_B^* &= \tfrac{4\pi\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2} &&= \varepsilon_r\tfrac{m_0}{\mu}a_B, \end{aligned}$$

где $\mu$ – приведённая масса электрона и дырки ($\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$), $\varepsilon_r$ – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводникового материала, $Ry$ =13.6 эВ, $a_B$ = 5.29 нм.

В 2D случае, когда $L_z \ll a_B$ задача о двумерном экситоне в квантовой яме с бесконечно высокими стенками также имеет точное решение [44] и энергетический спектр двумерного экситона имеет вид [45]:

$$E_n^{2D} = \frac{Ry^*}{(n-1/2)^2},\ n = 1,2,3...$$

Следовательно, в случае двумерных экситонов для n = 1 их энергия вчетверо превышает соответствующую величину для объёмного материала, а эффективный боровский радиус, наоборот, в четыре раза меньше [46].

Таким образом, характерный спектр поглощения квантовых ям (см. рис. 1.3) представляет собой набор «ступенек», соответствующий разрешённым по $n$ переходам, дополненный парами экситонных максимумов, обусловленных экситонами, образованными электронами и лёгкими и тяжёлыми дырками, с энергиями связи $E_n^{2D} > E > Ry^*$ [47–50].

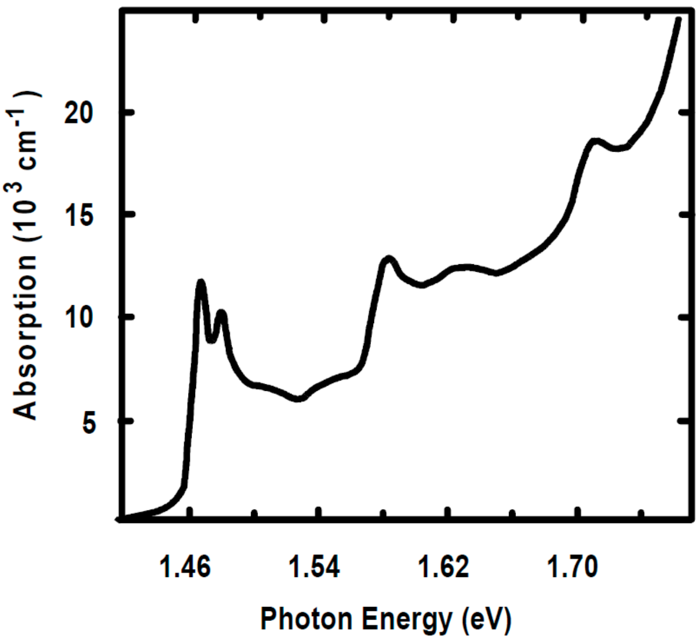


Рисунок 1.3 — Характерный спектр поглощения для квантовых ям GaAs/AlGaAs при комнатной температуре [50].

Увеличение энергии связи при переходе от объёмных полупроводников (3D) к двумерным системам (2D) оказывает огромный эффект на свойства квантовых ям. Так, в отличие от объёмных полупроводников, наблюдение ярко выраженных экситонных резонансов в поглощении возможно при комнатных температурах [51; 52]. Кроме того, при криогенных температурах, времена жизни возбуждённых состояний в квантовых ямах значительно снижаются при одновременном росте интенсивности их люминесценции [53], что не свойственно, например, объёмным полупроводникам и квантово-размерным структурам с 3D-конфайнментом [54–56].

## 1.2 Методы создания квантовых ям

### 1.2.1 Эпитаксиальные методы

Подходы к созданию тонких полупроводниковых слоёв посредством нанесения из газовой фазы можно грубо разделить на два типа, в зависимости от природы переноса вещества от его источника на подложку: физической или химической.

При «физическом» подходе наносимое на подложку вещество или химическое соединение испаряется из поликристаллической или аморфной фазы внутри вакуумного реактора (камера, внутри которой происходит рост) при высоких локальных температурах и в форме пара или пучка частиц попадает на подложку без каких-либо изменений химического состава, где осаждается, формируя тонкую плёнку.

При «химическом» подходе летучие соединения, содержащие в себе атомы (группы) элементов, необходимых для роста плёнки заданного состава, получают вне реактора либо внутри него, после чего происходит их инжекция в область реакции около подложки в парообразном состоянии либо в виде направленных пучков вещества. После этого в реакционной области эти соединения реагируют между собой либо происходит их термическая диссоциация, в результате чего получаются вещества, которые впоследствии образуют плёнку на поверхности подложки.

Последовательное получение на подложке тонких полупроводниковых плёнок различного состава с различной шириной запрещённой зоны позволяет создать гетероструктуры (как правило, состоящие из двух различных полупроводников, слои которых чередуются), в которых носители заряда пространственно ограничены внутри внутри слоёв с меньшей шириной запрещённой зоны в направлении толщины плёнки. Таким образом, образуется массив из квантовых ям или сверхрешётка.

Далее будут рассмотрены два характерных метода нанесения: молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и осаждение металлорганических соединений из газовой фазы (МОС-гидридная эпитаксия). При этом для МЛЭ могут быть использованы оба подхода, описанных выше [57–59], в то время как для МОС-эпитаксии используется лишь «химический» подход [60; 61].

**Молекулярно-лучевая эпитаксия.**

Молекулярно-лучевая эпитаксия реализуется в условиях сверхвысокого вакуума ($10^{-8}$–$10^{-12}$ Торр) при температурах до $\sim 2000$ K; тонкие плёнки при этом наносятся на поверхность нагретой подложки с атомарно гладкой поверхностью, а скорость их нанесения составляет порядка 1 мкм/ч. Наиболее важными факторами, оказывающими влияние на процесс являются адсорбция атомов или молекул на поверхности подложки, миграция и диссоциация молекул адсорбированного вещества на поверхности подложки, возможность встраивания атомов вещества в кристаллическую решётку уже нанесённых эпитаксиальных слоёв, термическая десорбция избыточного вещества, не образовавшего связей в составе кристаллической решётки и чистота наносимых веществ (99.999999%) [62; 63].

Во время процесса нанесения в системе одновременно сосуществуют три фазы: кристаллическая, газовая и переходная, в которой происходит постепенный переход от твёрдого тела к газу. При этом геометрические параметры переходного слоя и происходящие в нём процессы определяют характер роста эпитаксиальных слоёв и дают возможность управлять процессом эпитаксии. Для того, чтобы получить образцы с совершенной кристаллической решёткой, переходный слой должен иметь минимальную толщину (один монослой адсорбируемых атомов) [64].

В процессе роста толщина плёнок контролируется при помощи метода дифракции быстрых электронов. Система контроля также включает автоматизированные модули управления нагревательными элементами, при помощи которых, в том числе, может осуществляться прерывание роста и нанесение в импульсном режиме, что позволяет получать атомарно гладкие поверхности плёнок с точностью до одного атомного слоя [65; 66].

**Осаждение металлорганических соединений из газовой фазы.**

В процессе МОС-гидридной эпитаксии [67] образование плёнки на поверхности нагретой подложки (кристаллизация) происходит при пропускании над подложкой однородной газовой смеси, состоящей из исходных веществ и газов-носителей, внутри реактора. При этом необходим строгий контроль температуры подложки, а также контроль парциальных давлений газовых составляющих смеси, что позволяет достичь высокой точности толщин наносимой плёнки, а также воспроизводимости процессов нанесения.

Для эпитаксии могут использоваться вещества, содержащие метал-углеродные, а также метал-кислород-углеродные связи, координационные соединения металлов и органические молекулы. Обычно это жидкости, находящиеся при нормальных условиях, либо, в более редких случаях, вещества находятся в твёрдом состоянии. Как правило, после перехода в парообразное состояние эти вещества находятся под высоким давлением и доставляются в область реакции, посредством прокачивания через жидкий или твёрдый источник вещества газа-носителя (например, водорода). Полученная в результате смесь газообразных веществ и их гидридов участвует в реакции пиролиза в проточной атмосфере водорода внутри реактора при атмосферном или пониженном давлении ($\sim 10$ Торр). Температуры во время реакции составляют 600–800 °C. Для нагревания подложки используются высокомощные ВЧ индукторы (частота $\sim 450$ Гц) или ламповые нагреватели, при этом также нагревается и газовая смесь вблизи поверхности подложки, в то время, как стенки камеры реактора остаются относительно холодными, что приводит к осаждению вещества преимущественно на подложке, а не на стенках реактора.

МОС-гидридная эпитаксия пригодна для выращивания полупроводников групп $\mathrm{A}^{III}\mathrm{B}^{V}$, $\mathrm{A}^{II}\mathrm{B}^{VI}$ и $\mathrm{A}^{IV}\mathrm{B}^{VI}$ [68–70], толщины полученных плёнок могут составлять $\sim 1$ нм.

### 1.2.2 Коллоидный синтез

#### Основные принципы

Основная идея метода коллоидного синтеза заключается в гомогенном зародышеобразовании новой фазы в присутствии стабилизатора. В горячую, непрерывно перемешиваемую дисперсионную среду инжектируется смесь прекурсоров (источников) элементов нужных групп. В результате быстрой реакции и образования пересыщенного раствора появляются зародыши твердой фазы, происходит нуклеация. По мере снижения степени пересыщения, нуклеация прекращается, сформировавшиеся зародыши продолжают расти.

Метод коллоидного синтеза обладает рядом несомненных преимуществ [71]:

1. дает возможность контролировать процесс роста наночастиц;
2. можно получить наночастицы с очень узким распределением по размеру (около 5% для полупроводников $A^{II}B^{VI}$ и около 10% для $A^{III}B^{V}$);
3. есть возможность последующего выделения и очистки наночастиц (отсутствие матрицы);
4. не требуются высокие температуры.

Следует отметить, что метод коллоидного синтеза позволяет получать нанокристаллы различной формы – от простых сферических наночастиц до более сложных – одномерных (наностержней, нанонитей), разветвленных (тетраподы, октаподы) и квазидвумерных структур (нанодиски, нанопластины, наноленты, нанолисты, наносвитки).

В 1940-х годах Ла Мер положил начало исследованиям в области получения монодисперсных коллоидных частиц и предложил концепцию «взрывной нуклеации» [72]. В ходе такого процесса одновременно появляется большое количество зародышей, которые затем начинают расти, причем дополнительная нуклеация не происходит. Поскольку все частицы зарождаются в один момент времени, то и процесс их роста протекает одинаково, а значит, распределение частиц по размеру возникает именно на стадии нуклеации и не меняется в процессе роста образовавшихся зародышей.

Хорошо известно, что для того, чтобы получить монодисперсные частицы, необходимо разнести во времени процессы нуклеации и роста. Взрывная гомогенная нуклеация позволяет разделить стадии зародышеобразования и роста. Этот процесс является активационным, так как происходит спонтанное образование новой фазы [73].

**Анизотропный рост**

Как правило, форма кристалла определяется различием в скоростях роста его граней. Под скоростью роста грани понимают скорость, с которой возрастает расстояние между соответствующей плоскостью в кристалле и центром исходного зародыша.

Для некоторых материалов можно подобрать стабилизаторы, склонные к селективному присоединению [74]. Эти стабилизаторы по-разному пассивируют различные грани нанокристалла, тем самым ускоряют или замедляют их рост (рис. 1.4). В присутствии таких молекул при высокой концентрации мономера нанокристаллы могут эволюционировать в сильно анизотропные формы, так как происходит удлинение вдоль тех кристаллографических направлений, которые растут быстрее. Для реализации такого механизма роста нанокристалл должен кристаллизоваться в фазе, обладающей выделенным направлением (например, структура вюрцита для CdS, CdSe, и в некоторых случаях для ZnSe), которое будет расти быстрее остальных или наоборот медленнее, что в результате приведет к образованию наностержней или нанодисков и пластин, соответственно.

Важно отметить, что анизотропный рост нанокристаллов является кинетически контролируемым, то есть происходит при высокой концентрацией мономера. В таких условиях нестабильные грани, которые пассивированы менее эффективно, растут с большей скоростью. При низкой концентрации мономера рост контролируется термодинамически, а значит, ситуация будет обратной – стабильные грани растут за счет растворения нестабильных. Если процесс роста достаточно долгий, то форма нанокристалла меняется таким образом, чтобы минимизировать поверхностную энергию, то есть стремится к сферической.

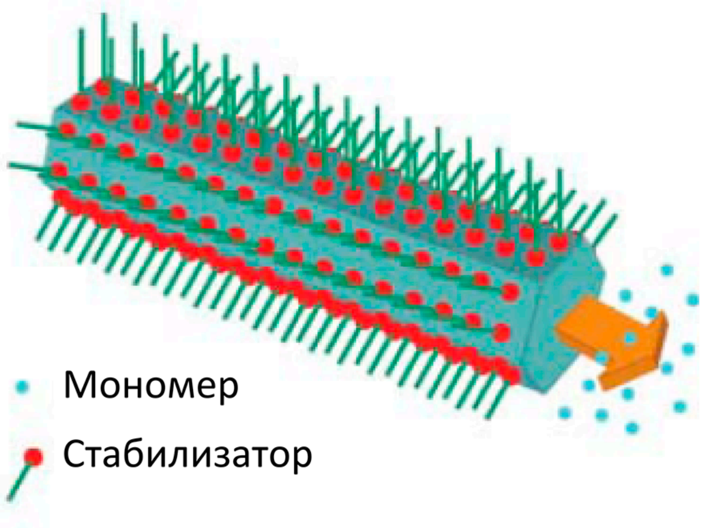


Рисунок 1.4 — Рост граней в результате селективного присоединения стабилизатора [74].

Основное требование, предъявляемое к материалам для синтеза анизотропных наночастиц, – это наличие выделенного направления [75; 76]. В соединениях $A^{II}B^{VI}$ со структурой сфалерита или вюрцита в качестве выделенного направления выступает полярная ось [111] или [0001], соответственно. При достаточно высокой концентрации мономера в реакционной смеси наблюдается одномерный рост, приводящий к формированию наностержней.

Для формирования нанодисков или нанопластин необходимо подавить одномерный рост. Чтобы значительно снизить реакционную способность полярных граней в сравнении с другими гранями нанокристалла, нужно полностью пассивировать полярные грани дополнительными (комплементарными) зарядами. В [77] было показано, что в случае нанопластин CdSe кристаллическая фаза непрерывно формируется в ходе синтеза. Такой непрерывный рост можно объяснить непрерывным формированием в системе кластеров диаметром меньше 2 нм. Введение ацетата кадмия подавляет рост формирующихся кластеров в направлении [001] (или [111]), дальнейшая ассоциация кластеров или рост плоскостей 220 за счет осаждения мономера из раствора приводит к формированию нанопластин.

**Коллоидные гетероструктуры**

Наращивание на полупроводниковых нанокристаллах оболочки из другого полупроводника является альтернативой их пассивации органическими лигандами и позволяет улучшить эмиссионные свойства наночастиц, в частности, их квантовый выход [78; 79], а также стабильность под воздействием света [80–82]. Кроме того, при создании полупроводниковой оболочки из материала с шириной запрещённой зоны, позволяющей получить гетероструктуру II типа за счёт взаимной ориентации краёв валентной зоны и зоны проводимости материалов ядра и оболочки, возможно создание структур с пространственным разделением носителей заряда [83; 84], в которых электрон и дырка локализуются в различных полупроводниках. Подобные нанокристаллы весьма перспективны для фотовольтаики [85; 86].

В случае коллоидных полупроводниковых 2D нанокристаллов получение наночастиц типа ядро/оболочка также возможно. Их синтез происходит при перераспределении катионных и анионных монослоёв [87]. Как известно, две грани этих нанокристаллов пассивированы производными олеионовой кислоты и при помощи таких соединений как $(TMS)_2S$ (бис(триметилсилил) сульфид), $(NH_4)_2S$ (сульфид аммония), $Na_2S$ (сульфид натрия) или NaSH (сульфгидрат натрия) на их поверхности можно получить монослой атомов серы, после чего поверх него наращивается следующий слой Cd под воздействием соответствующей соли этого элемента [88]. Помимо этого, существует подход, при котором синтез проходит в одну стадию при локальном образовании гидросульфида в реакции с участием смеси тиоацетамида и октиламина [89].

Кроме того, на основе полупроводниковых нанопластин был получен такой экзотический тип наночастиц как ядро/корона. Материалом ядра при этом являлся CdSe, вокруг которого в латеральном направлении наращивалась «корона» из CdS [90; 91]. Такая структура синтезируется при участии коротко- и длинноцепочечных карбоксилатных лигандов (ацетат и олеат) за счёт латерального разращивания планарных зародышей CdSe, синтезированных отдельно по стандартной методике [92], при быстрой инжекции прекурсора серы. Таким образом, получаются 2D нанокристаллы, у которых ядро и корона имеют одинаковую толщину. Описанные структуры имеют гетеропереход I типа, однако были синтезированы и структуры II типа, где в качестве материала «короны» выступал CdTe [93], а также инвертированные структуры, где CdSe и CdTe менялись местами [94].

## 1.3 Некоторые свойства и характеристики коллоидных 2D нанокристаллов CdSe

### 1.3.1 Первые успешно синтезированные образцы

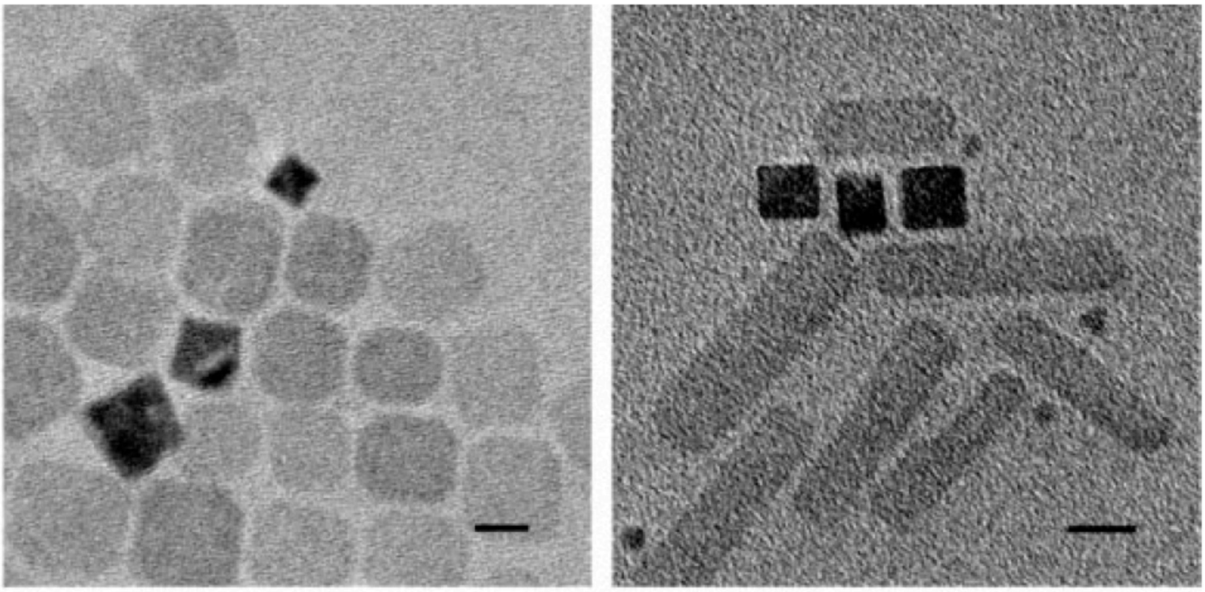

Рисунок 1.5 — Характерные TEM-изображения нанопластин, синтезированных в [92]. Масштаб на рисунке соответствует 10 нм.

Впервые квазидвумерные коллоидные нанокристаллы халькогенидов кадмия были синтезированы группой Б. Дюбертре [92]. Исследования при помощи просвечивающего электронного микроскопа (TEM) показали, что были синтезированы нанокристаллы планарной геометрии с латеральными размерами от 6 до 40 нм (рис. 1.5). По изменению градации серого на микрофотографиях было сделано предположение о том, что синтезированные наночастицы имели разные толщины и толщина нанопластин изменяется на один монослой CdSe в зависимости от условий синтеза и их можно синтезировать с точностью до одного атомного монослоя (под монослоем здесь понимается совокупность, включающая в себя атомную плоскость, состоящую из атомов Cd и следующую за ней атомную плоскость, состоящую из атомов Se). Впоследствии данное предположение было подтверждено результатами малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) [95] и темнопольной просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HAADF) стеков нанопластин [89].

### 1.3.2 Поверхностные состояния и люминесценция дефектов

Практика показывает, что спектры фотолюминесценции полупроводниковых нанокристаллов определяются не только линией излучения, обусловленной межзонным переходом, – в них также часто присутствуют широкие полосы, связанные с поверхностными состояниями в наночастицах. Так, в работе [96] для планарных нанокристаллов CdSe было произведено исследование природы таких полос. При использовании модифицированного метода термостимулированной люминесценции была получена энергетическая плотность дефектных состояний для планарных нанокристаллов с максимумами 100 и 280 мэВ. В результате был обнаружен специфический тип ловушек с каскадным типом опустошения, который ранее не наблюдался для нанокристаллов иной геометрии.

### 1.3.3 Мерцание флуоресценции

Впервые эффект мерцания флуоресценции был исследован для коллоидных квантовых точек группой М. Бавенди [97] методом спектроскопии одиночных частиц. Суть явления состоит в том, что наночастица в процессе наблюдения при непрерывном освещении в течение некоторых временных интервалов может находиться в одном из двух состояний: излучающем (ON-интервал) или неизлучающем (OFF-интервал). Проявление ON- или OFF- состояний носит случайный характер. При этом мерцание подчиняется степенному закону, а длительности интервалов могут составлять $10^{-6}$–$10^{1}$ с [98]. Детального понимания данного эффекта до сих пор нет, а наиболее часто используемая для его объяснения гипотеза заключается в том, что поверхностные дефекты нанокристаллов (незамещённая непассивированная лигандом связь атома Cd) способна захватывать носители заряда (электроны), что приводит к приобретению наночастицей избыточного заряда, в результате чего до момента восстановления электрической нейтральности через некоторый интервал времени (OFF-интервал) она становится неизлучающей.

Для планарных нанокристаллов CdSe эффект мерцания флуоресценции был впервые описан в [99]. Было продемонстрировано, что поведение интенсивности люминесценции одиночных нанопластин имеет схожий со сферическими квантовыми точками характер, а распределение OFF-интервалов также подчиняется степенному закону. При этом характерные длительности этих интервалов составили десятки миллисекунд. Был сделан вывод о том, что характер эффекта мерцания флуоресценции не зависит от геометрии нанокристаллов [98; 100].

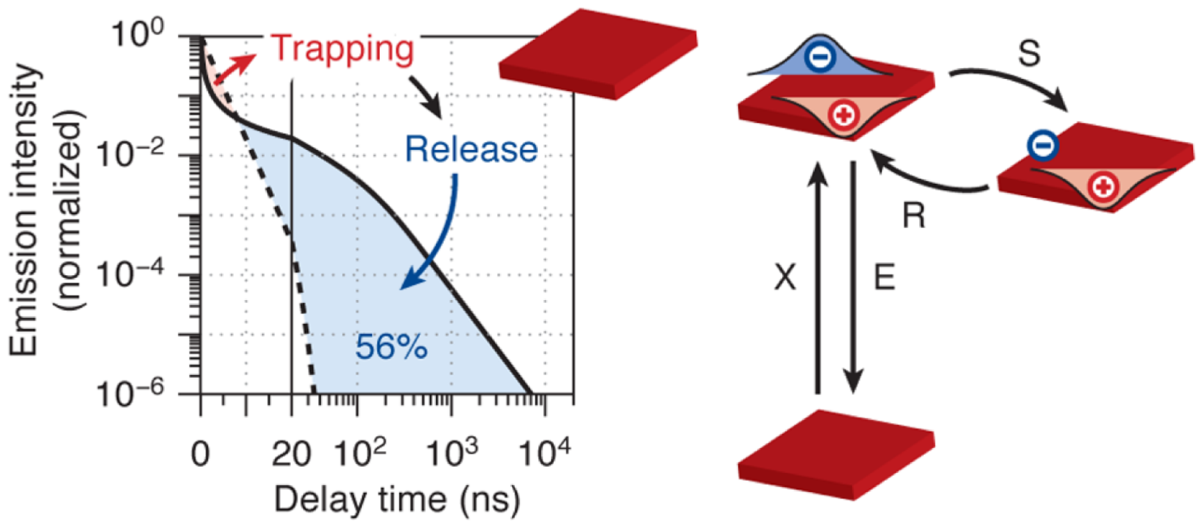


Рисунок 1.6 — Слева – кривая затухания фотолюминесценции для нанопластин CdSe; Справа – модель, отражающая пространственное разделение носителей зарядов, их захват ловушками (S) и возвращение (R), X и E – процессы возбуждения и излучательной релаксации, соответственно [101].

В пользу гипотезы о влиянии захвата носителей заряда на динамику излучения нанопластин CdSe говорят также исследования, проведённые в [101], где было продемонстрировано, что после импульсного возбуждения помимо быстрого затухания интенсивности люминесценции с характерными временами порядка единиц/десятков наносекунд, на временных интервалах порядка микро-миллисекунд также наблюдается ненулевой сигнал фотолюминесценции. Более того, оказалось, что свыше 50% фотонов, зарегистрированных в ходе эксперимента приходилось именно на микро- и миллисекундную области. Была построена модель, описывавшая экспериментальные данные, в рамках которой происходило разделение носителей заряда и обратимый захват одного из них ловушку с последующим высвобождением, восстановлением экситона и его излучательной рекомбинацией. Таким образом, из-за своеобразной «задержки» рекомбинации экситонов, связанной с захватом носителей заряда, в области 5–20 нс на кривой затухания фотолюминесценции возникал провал и она имела существенно неэкспоненциальный вид. Схематически описанный процесс проиллюстрирован на рис. 1.6. Кроме того, подобное поведение люминесценции было обнаружено и для сферических кристаллов CdSe [102], что также подтверждает независимость от геометрии процессов, связанных с захватом носителей заряда в поверхностные ловушки.

В заключение, следует отметить, что с прикладной точки зрения эффект мерцания флуоресценции стоит считать скорее «паразитным», поскольку он приводит к снижению квантового выхода люминесценции нанокристаллов и явления захвата носителей зарядов также снижают потенциал использования подобных наночастиц в фотовольтаике; кроме того, проявление обратимого захвата с возникновением микро- и миллисекундной кинетики излучения могут воспрепятствовать созданию быстродействующих устройств с оптической связью. Поэтому существенные усилия направлены на то, чтобы подавить эффект мерцания флуоресценции наночастиц. В этой связи, как правило, применяется наращивание одной [103] или нескольких [104] оболочек на поверхности нанокристаллов, чтобы избавиться от влияния поверхностных явлений.

### 1.3.4 Наноструктуры винтовой формы

Образование наносвитков при росте коллоидных нанопластин с большими латеральными размерами было обнаружено ещё в 2008-м году [92], однако сперва это направление не получило дальнейшего развития. Исследование роста и морфологии наносвитков было проведено лишь через пять лет в [95]. Как и в [92] были синтезированы нанокристаллы трёх различных толщин. Было обнаружено, что нанокристаллы с большими латеральными размерами ($\sim$700 нм) могут быть получены в процессе одноступенчатого синтеза (непрерывная инжекция прекурсоров) только в случае самой тонкой популяции; для синтеза более толстых наночастиц требуется рост на затравках. Было показано, что образуют наносвитки лишь самые тонкие наночастицы, причём этот процесс обратим за счёт наращивания на поверхности таких нанокристаллов слоя серы и формирования монослоя CdS (рис. 1.7).

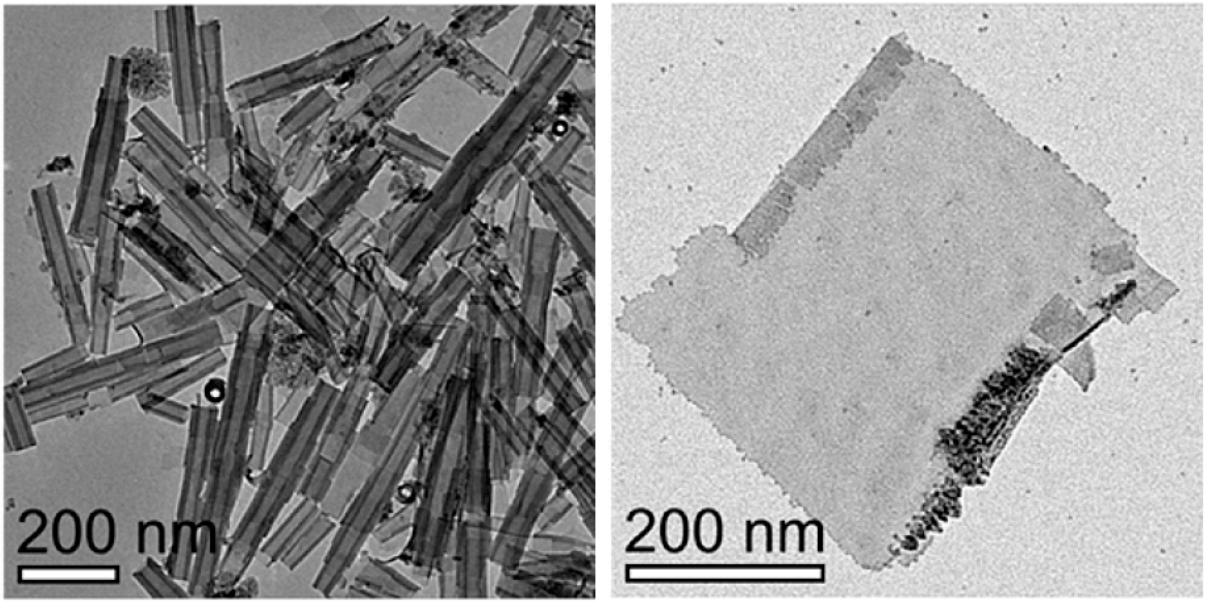


Рисунок 1.7 — TEM-изображения наносвитков CdSe, синтезированных в [95] (слева) и результат наращивания на их поверхности монослоя серы (справа). Масштаб на рисунке соответствует 200 нм.

Продемонстрировано, что процесс формирования наносвитков является пороговым и сворачивание планарных нанокристаллов начинается приблизительно с характерных латеральных размеров 130 нм, при этом нанокристаллы сворачиваются вдоль кристаллографического направления [110]. Выдвинуто предположение, что полученный эффект объясняется асимметрическим влиянием механических напряжений, связанным с неравномерным присоединением лигандов (пассиватора) к поверхностным атомам кадмия в нанопластинах.

Описанные морфологические исследования проводились для нанопластин и наносвитков, высаженных из раствора в гексане на специальные сетки-подложки для просвечивающей электронной микроскопии. Тем не менее, оставалось неясным, образуются ли свитки в процессе синтеза в растворе или же сворачивание нанопластин является следствием их высаживания на подложку.

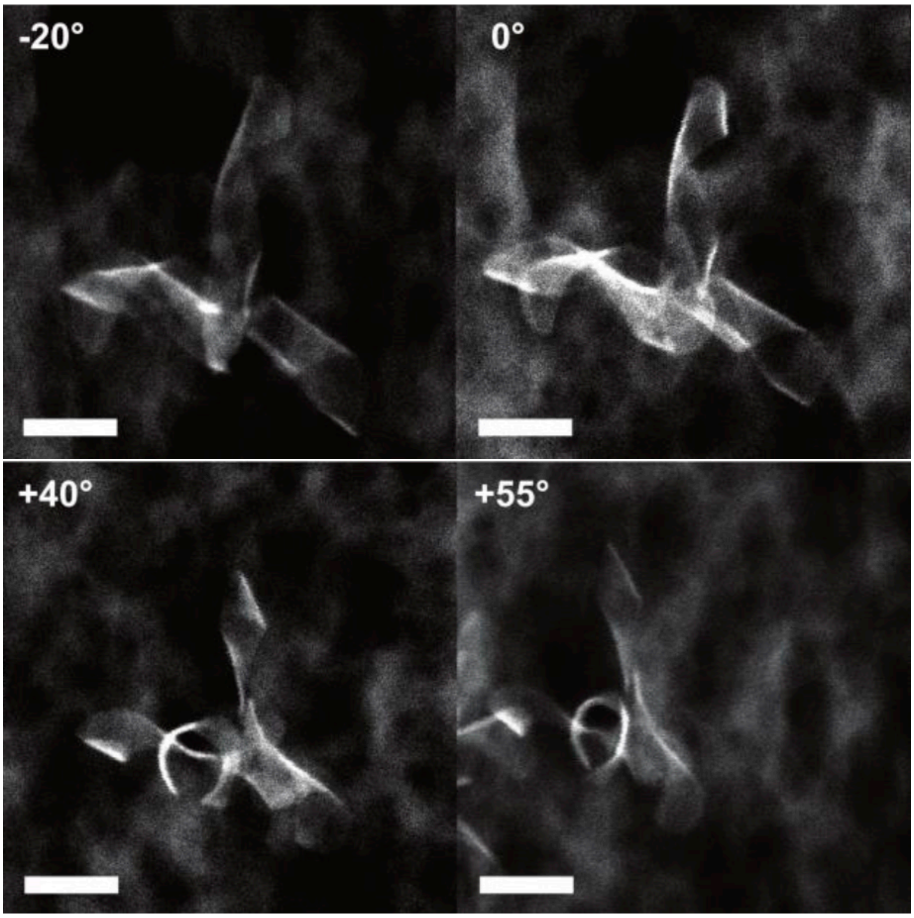


Рисунок 1.8 — Cryo-TEM-изображения ансамбля наносвитков в циклогексане, полученные под различными углами наклона (выражены в градусах) TEM-сетки с образцом по отношению к детектору [105]. Масштаб на рисунке соответствует 50 нм.

Этот вопрос был рассмотрен в [105]. Для того чтобы наблюдать естественную морфологию наночастиц в растворе, коллоидный раствор быстро замораживали и исследовали при помощи просвечивающего электронного микроскопа (метод cryo-TEM). В результате было обнаружено, что форма больших нанопластин (характерные латеральные размеры: $28 \pm 7$ на 80–140 нм) в растворе действительно напоминает спираль (см. рис. 1.8).

Кроме того, модификация процесса синтеза позволила авторам вырастить равномерные кремниевые оболочки различных толщин вокруг наночастиц, следовательно, на поверхности нанопластин были расположены преимущественно атомы кадмия, способные присоединять кремний.

Оболочки препятствовали «раскручиванию» свитков при высаживании из раствора и позволили изучить их морфологию при помощи темнопольной ска-

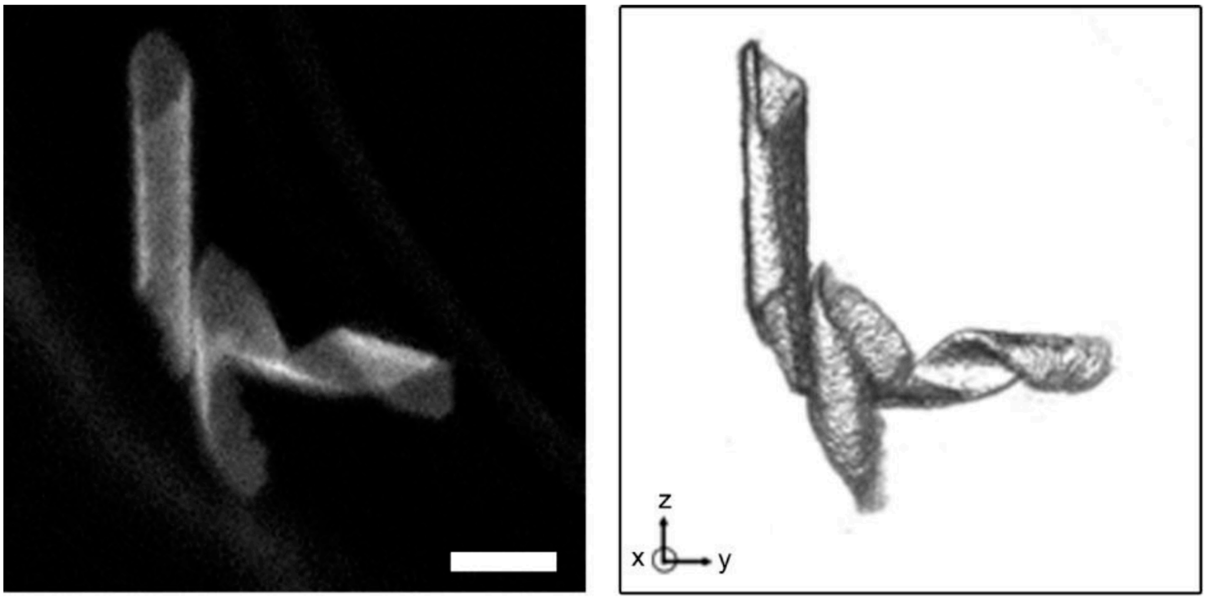


Рисунок 1.9 — HAADF-STEM-изображение наносвитков CdSe, покрытых оболочкой серы (слева), и его 3D томографическая реконструкция (справа). Масштаб на рисунке соответствует 20 нм [105].

нирующей просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HAADF-STEM) и электронной томографии.

В результате было обнаружено, что наносвитки могут соединяться между собой под углом $90^{\circ}$, а диаметр свитков составлял $\sim$ 25 нм при среднем числе оборотов в свитке 1-1.5 (см. рис. 1.9). Было показано, что винтовые структуры могут быть закрученными как вправо, так и влево, без выделенного тренда. Нанокристаллы имели кристаллическую структуру сфалерита и сворачивались вдоль направления [110] также, как и в [95] (рис. 1.10), а их толщина соответствовала четырём монослоям CdSe.

Все рассмотренные в данном разделе работы в той или иной мере содержат результаты спектроскопических исследований (поглощение и фотолюминесценция) синтезированных образцов, однако они в основном сконцентрированы на свойствах гетероструктур и динамике их изменения в процессе роста оболочки. Систематическое исследование оптических свойств наносвитков CdSe до сих пор проведено не было.

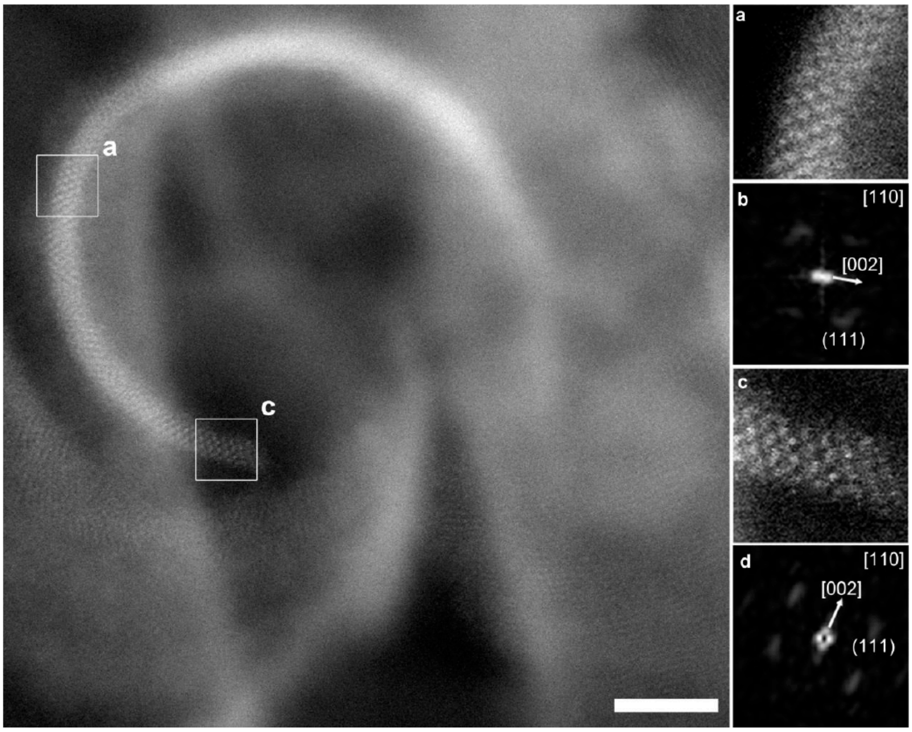


Рисунок 1.10 — HAADF-STEM-изображение высокого разрешения, полученное вдоль направления [110] [105]. На врезках a и c показаны увеличенные области свитка, где отчётливо видно, что в направлении толщины он состоит из четырёх элементарных ячеек CdSe (белые точки соответствуют атомам Cd). Масштаб на рисунке соответствует 5 нм. Врезки b и d – преобразование Фурье от областей a и b, подтверждающие, что наносвитки сворачиваются вдоль направления [110]. Нормаль к поверхности свитка всегда указывает в направлении [002].

## 1.4 Излучающие устройства на основе полупроводниковых 2D нанокристаллов

### 1.4.1 Гибридные органо-неорганические светоизлучающие диоды

Поскольку нанопластины имеют узкие линии излучения и достаточно высокий квантовый выход люминесценции [20; 79], было бы логичным применить их в качестве эмиттеров в составе активного излучающего слоя в гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодах, чтобы получить электролюминесценцию с чистым цветом, необходимую для дисплейных приложений. Так в работе [16] был изготовлен гибридный ОСИД на основе нанопластин

$CdSe/Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$, в котором в качестве слоя, инжектирующего дырки использовался PEDOT:PSS, в качестве дырочно-транспортного слоя служил PVK, а транспорт электронов осуществлялся через слой ZnO, нанесённый поверх слоя нанопластин. Полученное устройство излучало в красной области видимого спектра, при этом максимум электролюминесценции находился на длине волны $\sim 590$ нм, а ширина линии на полувысоте составила $\sim 30$ нм. Светодиод имел внешнюю квантовую эффективность порядка 0.6% при максимальной яркости излучения 4500 кд/м$^2$. Кроме того, в работе [17] была продемонстрирована электролюминесценция нанопластин $CdSe_{1-x}S_x$. Было показано, что за счёт варьирования соотношения Se/S можно изменять положение максимумов люминесценции таких планарных нанокристаллов с достаточно малым шагом. В результате было получено несколько устройств, электролюминесценция которых находилась в интервале 481–513 нм. Самая узкая из полученных линий электролюминесценции имела ширину 12.5 нм, а её максимум находился на длине волны 512 нм. При изготовлении светоизлучающих диодов в качестве материалов с дырочной проводимостью выступали CBP и $MoO_3$, а для создания электронно-проводящего слоя служил ZnO.

### 1.4.2 Усиление спонтанного излучения и лазеры

Появление планарных нанокристаллов с их уникальными оптоэлектронными свойствами привело к попыткам использовать их в качестве активных сред лазеров. Впервые усиление спонтанного излучения было продемонстрировано для нанопластин CdSe в работе [106]. Были получены рекордно низкий порог накачки в 6 мкДж$\cdot$см$^{-2}$ и коэффициент усиления 600 см$^{-1}$, что как минимум в 4 раза превышает значения, полученные для нанокристаллов других форм [107; 108]. Авторы объяснили данные результаты высоким сечением поглощения, медленными характерными скоростями Оже-процессов и узкими линиями люминесценции, свойственными использованным 2D нанообъектам. Дальнейшие исследования в этом направлении привели к созданию поверхностно-излучающего лазера с вертикальным резонатором с использованием двухфотонного поглощения на основе более сложных нанопластин CdSe/CdS типа ядро/оболочка [109]. Для этих нанообъектов порог накачки составил 41 мкДж$\cdot$см$^{-2}$ для однофотонного поглощения и 4.48 мДж$\cdot$см$^{-2}$, а коэффициент усиления – 650 см$^{-1}$, при этом порог генерации для изготовленного лазера равнялся 2.49 мДж$\cdot$см$^{-2}$.

## Выводы из главы 1

В первой главе приводится общий обзор теоретических подходов к описанию свойств квантовых ям. Кроме того, изложены основы наиболее распространённых методов создания этих структур, таких как молекулярно-лучевая эпитаксия, осаждение металлорганических соединений из газовой фазы и коллоидный синтез, для которого, в частности, были рассмотрены особенности роста анизотропных структур и результаты, касающиеся синтеза 2D наноструктур различного состава. В отношении методов синтеза стоит сказать, что каждый из них обладает определёнными преимуществами. Так, эпитаксиальные методы на сегодняшний день хорошо изучены и отработаны для широкого класса полупроводниковых материалов, излучающих как в области видимого спектра, так и в УФ и ИК областях, и могут успешно применяться для создания светоизлучающих диодов, о чём, например, свидетельствует тот факт, что в 2000 и 2014 годах Нобелевская премия по физике была вручена именно учёным, достигшим прорывных результатов в области создания гетероструктур и источников света на основе эпитаксиально выращенных эмиттеров. Тем не менее, эпитаксиальные методы обладают рядом недостатков, таких как сложность и высокая стоимость реализации технологии создания структур. Коллоидные методы, в свою очередь, этих недостатков лишены и также масштабируемы до уровня промышленной технологии. Однако в случае коллоидных методов круг материалов, которые возможно создать, пока довольно ограничен. Так, например, на данный момент существенные трудности возникают в отношении синтеза нанокристаллов широкозонных полупроводников. Кроме того, в литературном обзоре были изложены результаты ряда экспериментальных работ по тематике диссертации, посвящённых планарным нанокристаллам CdSe и нанокристаллам CdSe винтовой формы, а также достижения, связанные с созданием источников света (лазеров и гибридных органо-неорганических светоизлучающих светодиодов) на основе 2D нанокристаллов. Необходимо отметить, что не смотря на прошествие уже почти десяти лет с момента первого успешного синтеза коллоидных полупроводниковых планарных наночастиц, в том числе, на основе халькогенидов кадмия, прикладных работ с их использованием по-прежнему достаточно мало. В заключение, стоит ещё раз сказать, что коллоидные полупроводниковые 2D нанокристаллы являются исключительно привлекательным как с фундаментальной так и с прикладной точки зрения объектом исследования, и существует надежда на то, что успешные исследования в этой области приведут к созданию источников света нового класса, которые займут достойное место на потребительском рынке.

# Глава 2. Техника проведения экспериментов и методы обработки экспериментальных данных

## 2.1 Синтез 2D нанокристаллов CdSe и наносвитков CdSe

Квазидвумерные нанокристаллы CdSe были получены по методике, изложенной в [20; 95; 110]. Синтез проходил в среде некоординирующего растворителя (октадецена), в условиях инертной атмосферы, олеиновая кислота была использована как стабилизатор. Источником кадмия в реакции был заранее полученный из ацетата кадмия и олеиновой кислоты олеат кадмия, а источником селена выступал раствор селена в октадецене Se-ODE с молярной концентрацией селена 0.1 моль/л, полученный при растворении порошка селена в октадецене при температуре 220 °C, выступал в реакции в качестве источника селена. При синтезе 2D нанокристаллов CdSe смесь олеата кадмия и Se-ODE (молярное соотношение кадмия и селена 4:1) помещалась в предварительно дегазированный октадецен. Затем полученная реакционная смесь доводилась до температуры 210 °C, при которой к ней дополнительно добавлялся ацетат кадмия, чтобы создать его избыток. После этого раствор нагревали до температуры 250 °C, при которой в течении 15 мин происходил рост планарных нанокристаллов, а далее в реакционный объём приливали 1 мл олеиновой кислоты и охлаждали полученную смесь до комнатной температуры. Продукт реакции осаждался при добавлении ацетона, растворитель удалялся и наночастицы редеспергировались в гексане.

При синтезе наносвитков использовалась схожая схема с тем лишь различием, что источником служил раствор селена в триоктилфосфине (TOP-Se) с молярной концентрацией селена 1 моль/л, а не Se-ODE. Подобная замена реагента позволяла получить плоские наночастицы CdSe с гораздо большими латеральными размерами (см. [92; 95]), которые сворачивались, образуя наносвитки.

## 2.2 Морфологическая и структурная характеризация 2D нанокристаллов CdSe

Кристаллическая структура 2D нанокристаллов CdSe была охарактеризована посредством рентгенофазового анализа. Эксперименты проводились в МГУ им. М.В. Ломоносова с использованием дифрактометра ДРОН-4-07 (производства НПП «Буревестник») на K$\alpha$ линии медного излучения. Экспериментальный образец представлял собой полированную кремниевую подложку, ориентированную в направлении [100], с нанесёнными на неё из раствора методом накапывания (drop-casting) наночастицами. Дифрактограммы были получены в диапазоне углов 10-65 $2\theta$.

Исследование морфологии наночастиц было выполнено при помощи просвечивающего электронного микроскопа LEO 912 AB Omega производства Carl Zeiss (ускоряющее напряжение 100 кэВ, разрешение 0,37 нм) в МГУ им. М.В. Ломоносова. Экспериментальными образцами являлись медные сетки для микроскопии размером $\sim$3 мм, на которые методом накапывания из раствора были нанесены наночастицы CdSe (концентрация раствора $\sim$10-100 мкг/мл). Для улучшения контраста получаемых микрофотографий съёмка осуществлялась в областях с наименьшей толщиной плёнок.

Дополнительные результаты по морфологии планарных нанокристаллов были получены методом атомно-силовой микроскопии. Эксперименты проводились в МГУ им. М.В. Ломоносова с использованием микроскопа ИНТЕГРА Аура производства НТ-МДТ. Экспериментальными образцами служили подложки из слюды с нанесёнными на них из раствора методом центрифугирования (spin-coating, скорость вращения 1500 об/мин) нанокристаллами CdSe. Съемка образцов велась в полуконтактном режиме.

## 2.3 Регистрация спектральных характеристик образцов

Спектры оптического поглощения в области длин волн от 350 нм (3.60 эВ) до 800 нм (1.55 эВ) для коллоидных растворов планарных нанокристаллов CdSe и наносвитков CdSe в гексане были получены при комнатной температуре с использованием спектрофотометра Lambda 45 производства PerkinElmer. Для измерений использовалась кварцевая кювета с длиной оптического пути 5 мм.

Измерения спектров фотолюминесценции производились для образцов в твёрдой фазе. Экспериментальные образцы представляли собой покровные стёкла с нанесёнными на них из раствора в гексане наночастицами. Частицы наносились при помощи специального дозатора. Объём нанесённого раствора составлял $\sim 60$ мкл, а концентрация раствора приблизительно $10^{16}$ см$^{-3}$.

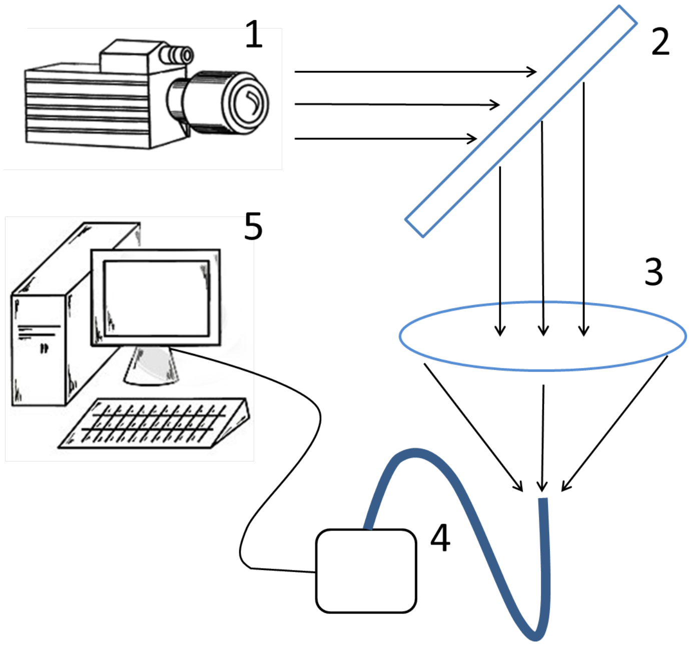


Рисунок 2.1 — Схема установки для регистрации спектров фотолюминесценции: 1-лазер, 2-образец, 3-собирающая линза, 4-спектрометр с ПЗС-матрицей, 5-управляющий компьютер.

Регистрация спектров фотолюминесценции при комнатной температуре была реализована при помощи следующей установки (рис. 2.1): источником возбуждения служил полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant 800-B 1 с длиной волны излучения $\lambda$=405 нм (соответствующей энергии излучения 3.06 эВ), частотой повторения импульсов $\nu$ = 40 МГц и длительностью импульса $\Delta\tau$ = 75 пс. Излучение образца 2 фокусировали с помощью линзы 3 с фокусным расстоянием $f$ = 25 см на входной торец волокна (диаметр световода 100 мкм) спектрометра 4 Ocean Optics Maya 2000 Pro с ПЗС-матрицей Hamamatsu S10420. Спектрометр был подключен к управляющему компьютеру 5 по интерфейсу USB 2.0. Спектры регистрировались в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм (что соответствует диапазону энергий 3.09-1.24 эВ) время накопления задавалось посредством программного обеспечения спектрометра в интервале от 20 мс до 2 с в зависимости от интенсивности регистрируемого излучения. Спектральное разрешение в экспериментах составляло приблизительно 2 нм. Поскольку чувствительность детектора в различных спектральных областях отличается, была произведена его калибровка при помощи лампы СИРШ-6-100-1 с температурой 2840 K.

## 2.4 Времяразрешённые измерения затухания интенсивности фотолюминесценции

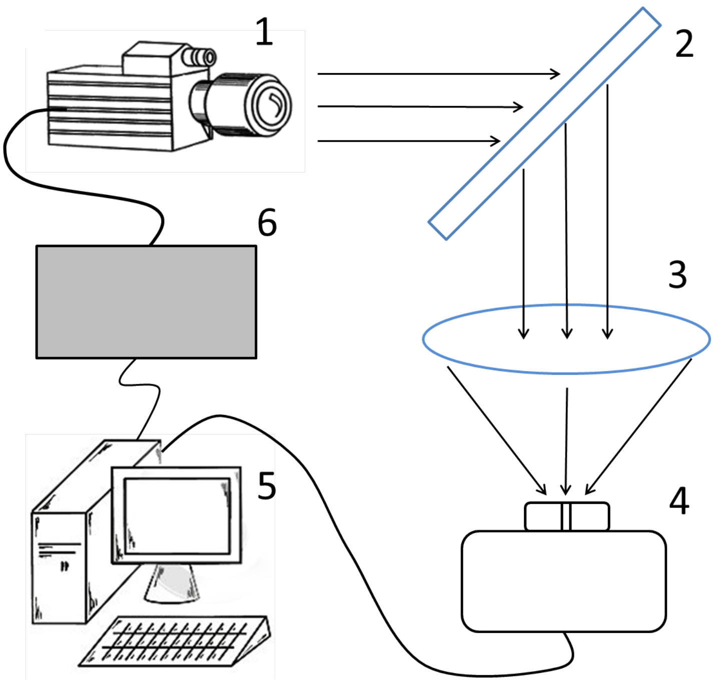


Рисунок 2.2 — Схема установки для времяразрешённых измерений затухания интенсивности фотолюминесценции: 1-лазер, 2-образец, 3-собирающая линза, 4-фотоэлектронный умножитель, 5-управляющий компьютер, 6-внешний генератор импульсов и линия задержки сигнала.

Кривые затухания интенсивности фотолюминесценции были получены при комнатной температуре при использовании метода времякоррелированного счёта одиночных фотонов [111]. Для проведения измерений была видоизменена установка, описанная в подразделе 2.3 (см. рис. 2.2). В качестве детектора был использован фотоэлектронный умножитель 4 PicoQuant PMA-C 192-N-M с монохроматором и плата счёта фотонов PicoQuant TimeHarp 100, установленная внутри персонального компьютера 5. Источником возбуждения фотолюминесценции служил лазер PicoQuant 800-B 1, подключённый к внешнему генератору импульсов 6, оснащённому линией задержки. Частота следования лазерных импульсов была снижена до $\nu$ = 100 кГц. Остальные параметры возбуждающего лазерного излучения оставались неизменными.

## 2.5 Оценка хроматических координат

Характеризация цветовых характеристик люминофоров, а также органических светоизлучающих диодов проводилась в рамках модели МКО XYZ 1931 [112] (МКО – Международная комиссия по освещению) для двухградусного поля зрения (стандартный наблюдатель). В данной модели цветовые координаты задаются соотношениями:

$$\begin{aligned} X &= \int_{380}^{780} I(\lambda)\overline{x}(\lambda)d\lambda; \\ Y &= \int_{380}^{780} I(\lambda)\overline{y}(\lambda)d\lambda; \\ Z &= \int_{380}^{780} I(\lambda)\overline{z}(\lambda)d\lambda, \end{aligned}$$

где $\overline{x}(\lambda)$, $\overline{y}(\lambda)$ и $\overline{z}(\lambda)$ – табулированные функции цветового соответствия, определённые в интервале длин волн 380–780 нм (они доступны на сайте МКО), $I(\lambda)$ – спектр излучения изучаемого источника света. При этом $Y$ определена таким образом, что она соответствует визуальной яркости источника (светлоте).

Поскольку трёхмерное представление цвета в координатах XYZ является не достаточно удобным и информативным, на практике, как правило, пользуются сечением пространства XYZ плоскостью $X + Y + Z = 1$, которое называют графиком цветности МКО (хроматической диаграммой, рис. 2.3), координаты цветности (хроматические координаты) при этом задаются соотношениями:

$$\begin{aligned} x &= \tfrac{X}{X+Y+Z}; \\ y &= \tfrac{Y}{X+Y+Z}. \end{aligned}$$

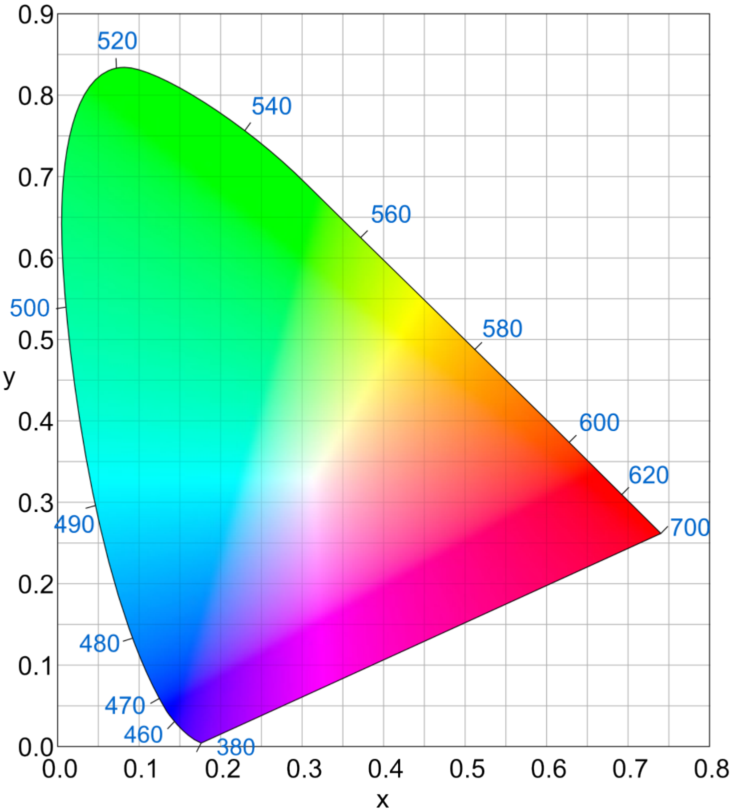


Рисунок 2.3 — Хроматическая диаграмма для модели МКО XYZ 1931.

Соответствующее данному представлению цветовое пространство – xyY. Выпуклая кривая, ограничивающая хроматическую диаграмму (спектральный локус) является геометрическим местом точек, соответствующих чистым цветам (монохроматическим источникам видимого излучения). Замкнутой фигура получается в результате соединения крайних точек локуса, отвечающих синим и красным цветам (линия пурпурных цветов, которые получаются линейной комбинацией синего и красного).

## 2.6 Измерение нелинейно-оптического отклика

Измерения нелинейно-оптического отклика коллоидных растворов наночастиц производились методом аберрационного самовоздействия [113]; схема эксперимента изображена на рис. 2.4а. Пучок непрерывного твердотельного лазера 1, имевшего длину волны 473 нм, среднюю мощность 15 мВт и распределение интенсивности, близкое к гауссовому, при помощи собирающей линзы 2 с фокус-

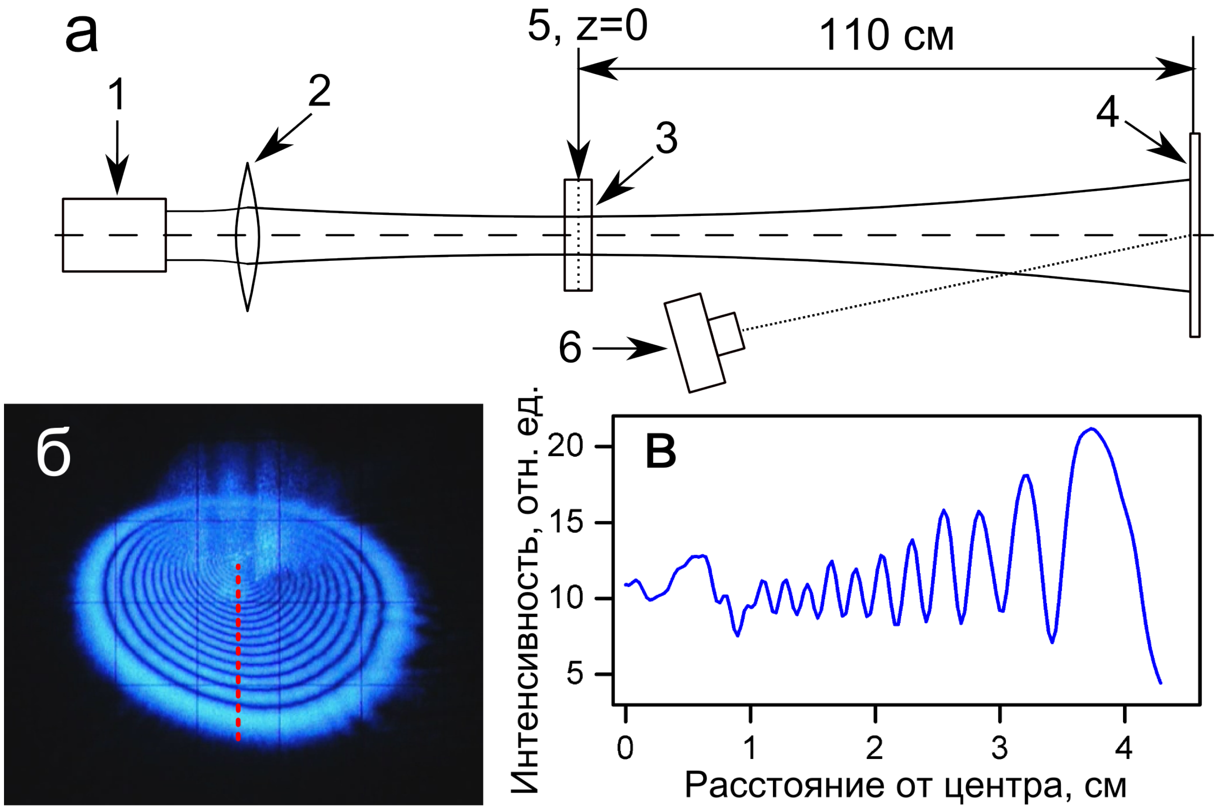


Рисунок 2.4 — а – схема эксперимента: 1 - лазер, 2 - собирающая линза, 3 - кювета с коллоидным раствором наночастиц, 4 - экран, 5 - перетяжка лазерного пучка (её положение обозначено $z$=0), 6 - цифровой фотоаппарат; б – характерный след лазерного пучка на экране в виде набора концентрических колец, шаг сетки на экране - 20 мм; в – характерное распределение интенсивности, полученное по горизонтальному срезу следа пучка на экране от центра к периферии (показано пунктиром на рис. б).

ным расстоянием 15 см был сфокусирован на исследуемый образец 3 (кювету с длиной оптического пути $\ell$ = 5 мм, содержавшую коллоидный раствор полупроводниковых наночастиц). Прошедшее через кювету излучение лазера попадало на экран 4 с нанесённой на него сеткой с шагом 2 см; экран был помещён на расстоянии $z$ = 110 см от перетяжки лазерного пучка 5 ($z$ = 0 на рис. 2.4а). В результате на экране формировался след пучка в виде системы концентрических колец, который регистрировался при помощи цифрового фотоаппарата Nikon 1 J1 6 в режиме видеосъемки с частотой 60 кадров/с. Затем производилась раскадровка видеофайлов и полученные изображения обрабатывались при помощи специального программного обеспечения, позволявшего построить распределение интенсивности (рис. 2.4в) по вертикальному срезу следа пучка на экране от его центра к периферии (показано красным пунктиром на рис. 2.4б), а также определить соответствующее число локальных максимумов интенсивности, то есть число колец, а, следовательно, и величину нелинейного фазового сдвига [113].

С использованием известных соотношений [114] по радиусу пучка на экране в отсутствие кюветы, полученному в эксперименте, были рассчитаны угол расходимости пучка, радиус перетяжки и дифракционная длина, которые составили: $\theta\ = 3.2 \cdot 10^{-3}$ рад., $\omega_0$ = 45 мкм и $z_0$ = 13 мм, соответственно. При этом считалось,что лазерное пятно на экране имеет гауссово распределение интенсивности. Поскольку дифракционная длина превышала толщину оптического пути кюветы, пучок, проходивший сквозь коллоидный раствор, можно было рассматривать как плоскопараллельный.

Схематически механизм формирования следа пучка на экране изображён на рис. 2.5. Так как фотоиндуцированная волновая поверхность нелинейного показателя преломления имеет точку перегиба, то из этой точки (геометрического места точек) лучи выходят под наибольшим углом к оси. Именно эти лучи и формируют широкое внешнее кольцо. Из других точек контура всегда идут два луча под одним и тем же углом. Эти лучи имеют разность фаз $\Delta\Phi$ и поэтому интерферируют.

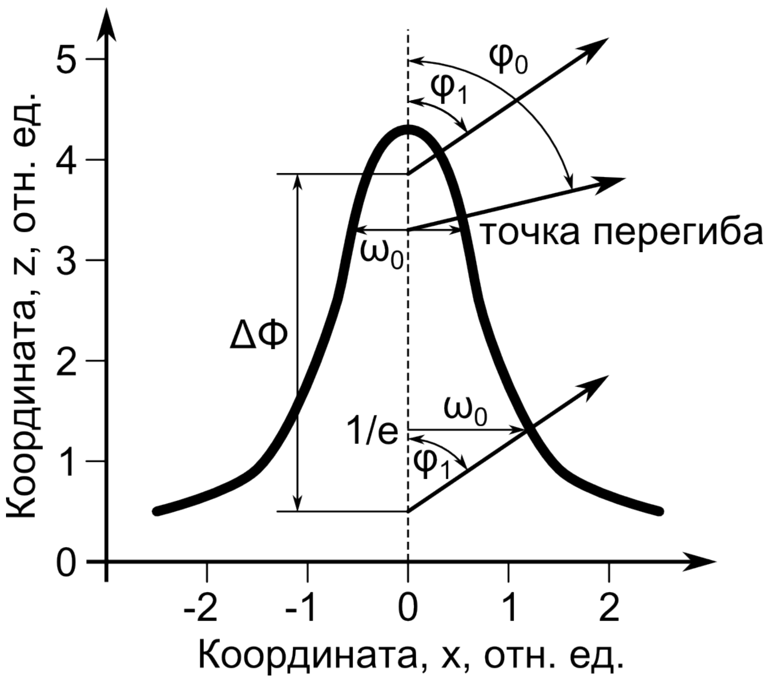


Рисунок 2.5 — Механизм формирования следа пучка (системы концентрических колец) на экране. $\Delta\Phi$ - разность фаз, $\omega_0$ - радиус пучка, $\varphi_0$, $\varphi_1$ - углы между лучами и осью пучка.

## 2.7 Изготовление органических светоизлучающих диодов

### 2.7.1 Подготовка подложек

Для изготовления органических светоизлучающих диодов использовались подложи размером 20x20 мм$^2$ с предварительно нанесённым на них слоем ITO (смесь оксидов индия и олова). Исходные подложки проходили несколько этапов очистки: сначала промывались в растворе гидроокиси натрия, а затем несколько раз в бидистиллированной деионизованной воде. Для интенсификации процесса очистки процедура проводилась в ультразвуковой ванне. После этого подложки высушивались под струёй сжатого воздуха и отжигались в печи в течение 20 минут.

### 2.7.2 Нанесение тонких плёнок

Методы нанесения низкомолекулярных органических соединений для изготовления светоизлучающих устройств можно разделить на два типа [115]: (А) методы термического напыления и (Б) методы нанесения из раствора.

**(А)**. Метод термического напыления в вакууме применяется для нанесения нерастворимых/плохо растворимых в органических растворителях веществ (установка схематически изображена на рис. 2.6а). Напыление производилось в специальной вакуумной камере, установленной в боксе с инертной аргоновой атмосферой. Откачка камеры осуществлялась в два этапа: сначала с помощью форвакуумного насоса достигались давления порядка $10^{-2}$–$10^{-3}$ Торр, после чего включался турбомолекулярный насос, позволявший довести степень откачки до $\sim 10^{-6}$ Торр. Столь низкие значения давления необходимы для того, чтобы минимизировать столкновения молекул наносимого вещества с молекулами газа. Необходимое количество напыляемого вещества ($\sim 1$ мг) помещалось в специальную испарительную печь (танталовую «лодочку») внутри вакуумной камеры. Сама «лодочка» устанавливалась в кварцевый стакан для предотвращения загрязнения камеры молекулами низкомолекулярного соединения. При пропускании через «лодочку» электрического тока происходил её нагрев и, соответственно, нагрев находившегося в ней вещества, которое при достижении необходимой температуры возгонялось на подложку, помещённую в специальном держателе в верхней части кварцевого стакана. Режим нанесения плёнки (скорость роста и итоговую толщину) можно было варьировать, изменяя напряжение, приложенное к «лодочке», при этом мониторинг температуры испарителя производился при помощи отградуированной термопары. Контроль толщины плёнки осуществлялся in situ при помощи отградуированного микрокварцевого резонатора Inficon-IC 6000.

В работе метод термического напыления в вакууме использовался для нанесения электронно-проводящих слоёв органического светоизлучающего диода (TAZ [3-(бифенил-4-ил)-5-(4-терт-бутилфенил)-4-фенил-4H-1,2,4-триазол] и $Alq_3$ [трис(8-гидроксихинолинат)алюминия]), толщина которых составила $\sim 40$ нм. Температура печи при напылении TAZ составляла 130 °C, а при напылении $Alq_3$ – 150 °C. Скорость напыления при этом находилась в пределах 0.5–2 Å/с. Кроме того, методом термического напыления в вакууме были созданы алюминиевые катоды, которые последними наносились поверх готовых гибридных органо-неорганических слоистых структур через специальные маски, в результате чего формировались четыре активных пикселя площадью 16 мм$^2$. Температура печи при напылении металла составляла 600–800 °C, скорость нанесения была ограничена величиной 50 Å/с, а итоговая толщина алюминиевого катода после 2 минут напыления составила 100 нм.

**(Б)**. Нанесение тонких плёнок из раствора осуществлялось методом центрифугирования в боксе с инертной аргоновой атмосферой. Суть метода заключается в следующем (см. рис. 2.6б): раствор вещества накапывается на подложку, закреплённую при помощи вакуумной присоски на подвижной части центрифуги, подложка при этом может находиться как в статичном положении и раскручиваться после накапывания вещества, так и вращаться во время его накапывания. Характеристики полученной плёнки зависят от концентрации раствора, скорости вращения центрифуги и способа накапывания. Следует отметить, что при последовательном нанесении нескольких слоёв светодиода необходимо уделить особое внимание подбору растворителей: уже нанесённые плёнки не должны растворяться в растворителе, используемом на текущем шаге создания слоистой структуры.

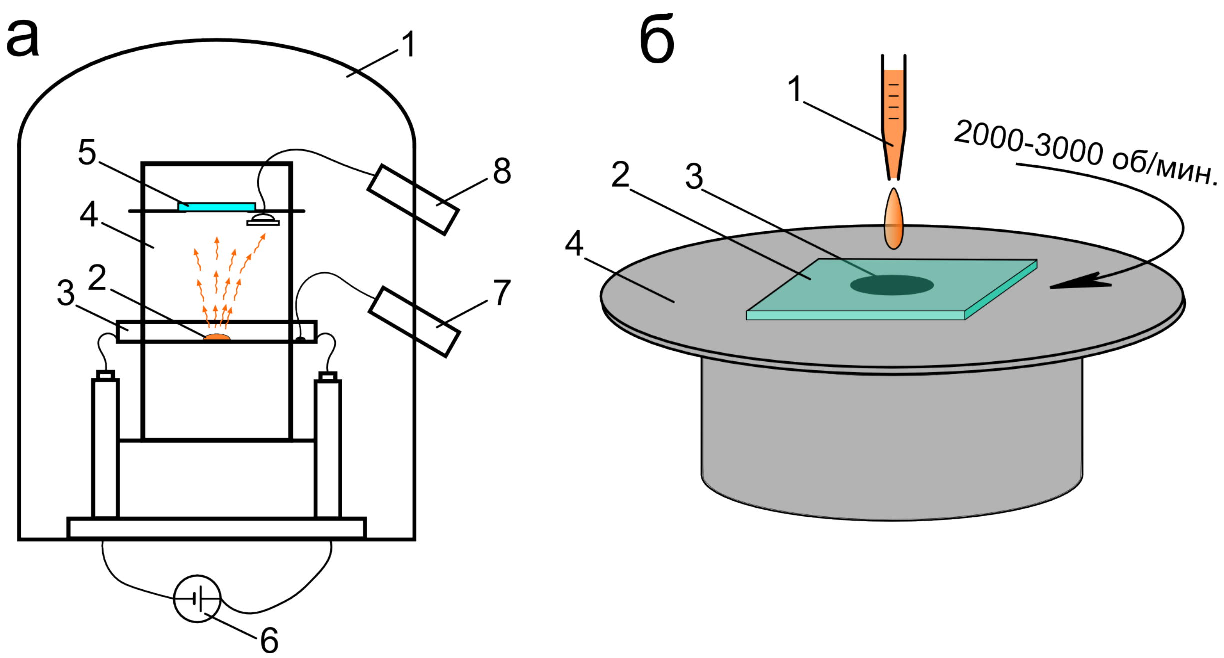


Рисунок 2.6 — Схемы установок для нанесения тонких плёнок. а – термическое напыление в вакууме: 1 - вакуумная камера, 2 - напыляемое вещество, 3 - испарительная печь (танталовая «лодочка»), 4 - кварцевый стакан, 5 - подложка, 6 - источник питания, 7 - система мониторинга температуры печи, 8 - система мониторинга толщины плёнки; б – центрифугирование: 1 - раствор наносимого вещества, 2 - подложка, 3 - вакуумная присоска, 4 - центрифуга.

Кроме того, существенную роль при нанесении из раствора играет смачивание поверхностей – чем лучше растворитель смачивает поверхность, на которую наносится плёнка, тем выше будет качество полученного в результате слоя.

В работе методом центрифугирования наносился буферный дырочный слой PEDOT:PSS [поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат)], а также композитный слой, состоявший из дырко-проводящего материала TPD [N,N’-бис(3-метилфенил)-N,N’-бис(фенил)-бензидин] и планарных нанокристаллов CdSe. PEDOT:PSS наносился на статичные подложки ITO из водного раствора (массовая доля 2.6%). Затем подложки раскручивались на скорости 3000 об/мин и после этого отжигались при температуре 90 °C в течение 20 минут. При таких условиях нанесения толщина плёнок PEDOT:PSS составляла $\sim$ 50 нм. Композитный активный излучающий слой устройств был создан при накапывании смеси растворов TPD в толуоле (концентрация 5 г/л) и нанопластин CdSe в толуоле (концентрация $10^{18}$ 1/см$^3$) на подложки с нанесённым слоем PEDOT:PSS, раскрученные до скорости 2000 об/мин. Объём смеси TPD и нанопластин CdSe, накапанной при центрифугировании, составлял 60 мкл. Далее подложки высушивались в аргоновой атмосфере при температуре 60 °C в течение 20 минут. В результате образовывался композитный активный излучающий слой толщиной ∼ 10 нм.

Структурные формулы веществ, использованных при создании транспортных слоёв органических светоизлучающих диодов, представлены на рис. 2.7.

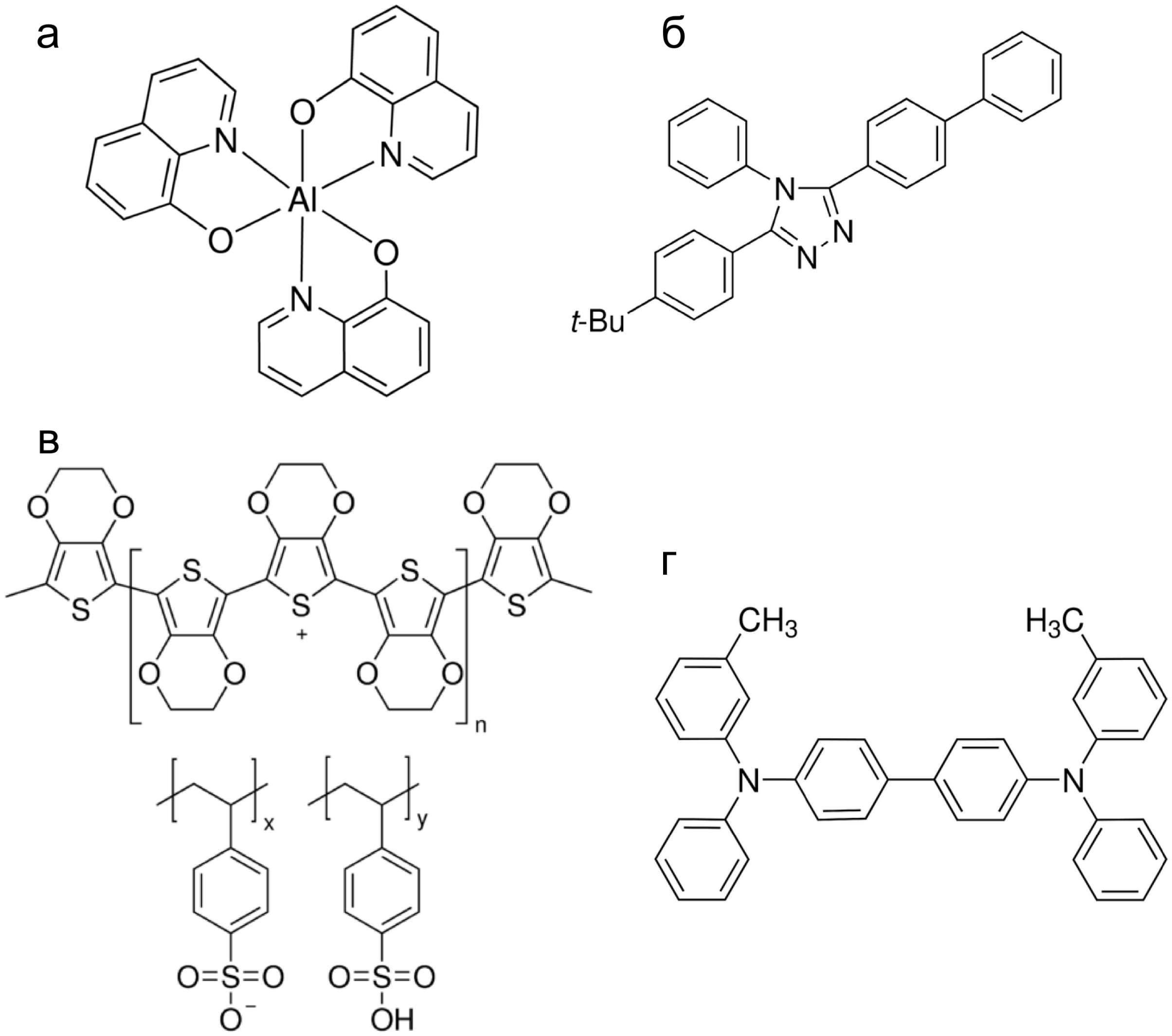


Рисунок 2.7 — Структурные формулы веществ, использованных при создании транспортных слоёв органических светоизлучающих диодов: а – $Alq_3$, б – TAZ, в – PEDOT:PSS, г – TPD.

### 2.7.3 Изготовление контактов и инкапсуляция

На финальной стадии изготовления устройства к ITO-аноду и Al-катодам с помощью серебряной пасты на основе диметил-бутилкетона присоединялись контакты из тонкой металлической проволоки. Затем полученная структура заливалась фотоотверждаемой эпоксидной смолой UVE4050 (Star Technology Inc.) для предотвращения диффузии кислорода в поры в слое металлического катода (инкапсуляция) [116]. Фотоотверждение эпоксида производилось под излучением УФ-лампы с длинами волн 200–360 нм.

## Выводы из главы 2

Во второй главе приводится описание экспериментальных методов (оптическая и времяразрешённая спектроскопия, колориметрия и метод аберрационного самовоздействия), применявшихся в рамках исследований, а также техник синтеза и использованных технологических подходов к изготовлению гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодов, в частности, методов создания тонких плёнок (центрифугирование и термическое напыление в вакууме), применявшихся для создания слоистой структуры устройств. В работе была использована современная измерительная аппаратура, а также актуальные методы и подходы к обработке экспериментальных данных, в то время как технологическая часть исследований была реализована в условиях чистой комнаты, что позволило достичь успешных результатов при изготовлении светоизлучающих устройств.

# Глава 3. Экспериментальное исследование оптических свойств 2D нанокристаллов CdSe

## 3.1 Морфологическая и структурная характеризация

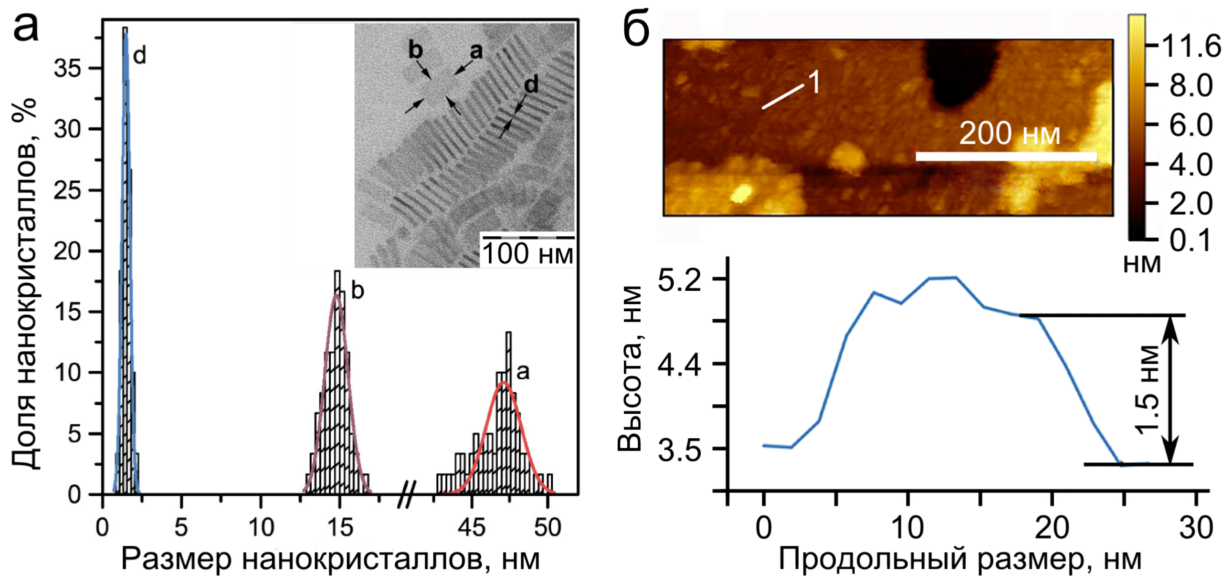


Рисунок 3.1 — а – статистические распределения размеров: толщины ($d$), а также продольных размеров ($a$ и $b$) – для одной из синтезированных популяций планарных нанокристаллов, полученные при обработке фотографии с просвечивающего электронного микроскопа (на врезке) [21]; каждое из распределений нормировано соотношением $\int f(x)dx = 1$, где $x$ – соответствующая размерность нанокристалла и б – дифрактограмма для той же популяции планарных нанокристаллов: в нижней части рисунка штрихами показаны положения рефлексов, свойственных объёмному CdSe с кубической структурой, в верхней – с гексагональной [20].

Морфологический анализ синтезированных планарных нанокристаллов показывает, что были получены прямоугольные пластины (см. фотографию с просвечивающего электронного микроскопа на врезке к рис. 3.1а). В результате статистической обработки фотографий нанопластин [21] для геометрических размеров 2D нанокристаллов (толщины и латеральных размеров) были построены соответствующие распределения (рис. 3.1а), при этом среднее значение толщины составило $d = 1.5$ нм, а средние латеральные размеры оказались равны $a = 15$ нм и $b = 47$ нм. Полученные результаты были дополнительно проверены при помощи атомно-силового микроскопа, который также показал значение толщины 1.5 нм и один из латеральных размеров $\sim 20$ нм [20].

Кристаллическая структура нанопластин CdSe была исследована при помощи рентгеновского анализа, характерная рентгенограмма изображена на рис. 3.1б. Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтезированные 2D нанокристаллы имели кристаллическую решётку типа сфалерита (кубическую), поскольку наблюдавшиеся в эксперименте дифракционные максимумы $2\theta = 25.3°$, $41.5°$, $49.5°$ и $60.1°$ достаточно точно соответствовали положениям рефлексов (111), (220), (311) и (400) для объёмного CdSe с кристаллической структурой сфалерита, что было проверено при помощи базы Международного центра по дифракционным данным (файл №19-0191 для кубического CdSe). В картине дифракции также наблюдаются пики с $2\theta = 20°$и $33°$, которые не характерны для кубического CdSe. По-видимому, эти пики обязаны своим происхождением дефектам кристаллической структуры в нанопластинах.

На самом деле, в рамках данной работы были получены три популяции нанопластин CdSe с различными толщинами, тем не менее, для их идентификации достаточно в полной мере охарактеризовать морфологию лишь одной из них, поскольку из-за ярко выраженных особенностей эффекта размерного квантования в этих объектах остальным популяциям можно приписать значения толщины, руководствуясь данными спектроскопии, так как пластины синтезируются с точностью до одной атомной плоскости и их толщины различаются на половину постоянной решётки объёмного CdSe $a/2 \sim 0.3$ нм [92]. Как правило, так и поступают [89]. В дополнительной структурной характеризации всех образцов также не возникает необходимости, поскольку главные параметры, изменяемые во время синтеза наночастиц, – момент инжекции прекурсоров и время роста – никак не влияют на кристаллическую структуру образцов [92]. Таким образом, в следующем разделе данной главы будут рассмотрены оптические свойства планарных нанокристаллов CdSe толщиной 1.2, 1.5 и 1.8 нм, соответствующей 3–5 монослоям (МС) CdSe, и латеральными размерами 20–70 нм.

## 3.2 Спектрально-люминесцентные свойства

Приступая к изучению оптических свойств какого-либо люминофора, как правило, в первую очередь обращаются к оптическому поглощению, поскольку оно способно дать первичную информацию об электронной структуре вещества. Не отступая от традиций, рассмотрим спектры оптического поглощения трёх образцов нанопластин CdSe [20], растворённых в гексане, представленные на рис. 3.2.

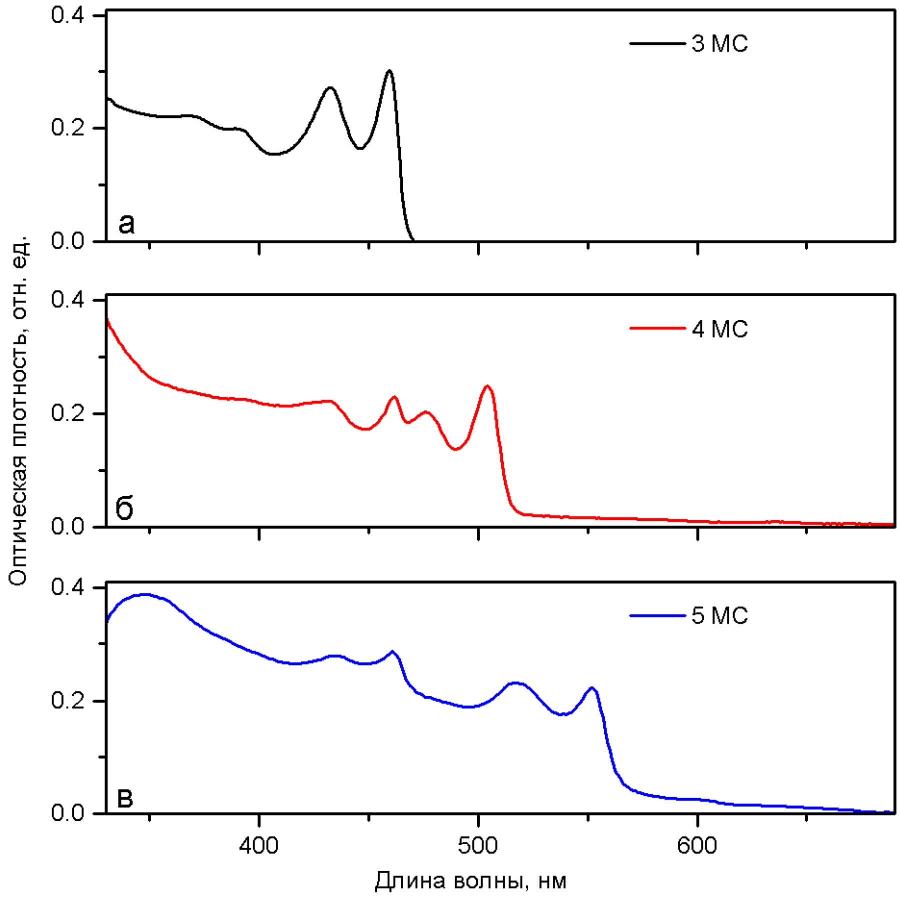


Рисунок 3.2 — Спектры оптического поглощения для нанопластин толщиной 3, 4 и 5 монослоёв (МС) CdSe (панели а, б и в, соответственно) [20].

Как несложно убедиться из рисунка, в спектрах поглощения коллоидных 2D нанокристаллов CdSe проявляются свойственные квантовым ямам (см. раздел 1.1) характерные экситонные особенности (пары пиков), связанные с $1S_{lh}$-$1S_e$ и $1S_{hh}$-$1S_e$ переходами между подзонами лёгких и тяжёлых дырок в валентной зоне и зоной проводимости. Тем не менее, можно видеть, что в каждом из спектров присутствуют дополнительные пики, которые также соответствуют межзонным переходам, но для нанопластин другой толщины, небольшое количество которых неизбежно присутствует в растворе с доминирующей популяцией из-за сложности и не абсолютной эффективности процесса очистки при селективном осаждении. Кроме того, спектры наглядно демонстрируют проявление эффекта размерного квантования, так как положения экситонных пиков меняются строго дискретно в зависимости от толщины нанопластин. Положения пиков поглощения, соответствующие им типы переходов и толщины нанопластин сведены в таблицу 1.

Таблица 1 — Характеризация спектров поглощения нанопластин CdSe.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Образец а** | | | | | |
| Длина волны, нм | 459 | 432 | 390 | 368 | - |
| Толщина, монослои | 3 | 3 | 2 | 2 | - |
| Соответствующий переход | hh-e | lh-e | hh-e | lh-e | - |
| **Образец б** | | | | | |
| Длина волны, нм | 504 | 477 | 461 | 431 | 393 |
| Толщина, монослои | 4 | 4 | 3 | 3 | 2 |
| Соответствующий переход | hh-e | lh-e | hh-e | lh-e | hh-e |
| **Образец в** | | | | | |
| Длина волны, нм | 552 | 517 | 461 | 435 | - |
| Толщина, монослои | 5 | 5 | 3 | 3 | - |
| Соответствующий переход | hh-e | lh-e | hh-e | lh-e | - |

Кроме того, при сравнении спектров поглощения для раствора 2D нанокристаллов CdSe толщиной 4 монослоя и тонкой плёнки этих нанокристаллов, полученной при накапывании раствора на стеклянную подложку [20] (рис. 3.3), обнаружено, что в случае твёрдого образца экситонные особенности, связанные с переходами $1S_{lh}$-$1S_e$ и $1S_{hh}$-$1S_e$, в спектрах поглощения выражены гораздо слабее. Данное явление может быть связано с образованием нанопластинами стеков при их высаживании на подложку [117; 118].

Действительно, как показывает фотография с просвечивающего электронного микроскопа на рис. 3.3, при высаживании нанопластины формируют упорядоченные структуры, «пакуясь» в столбики. Таким образом, получаются структуры, схожие с массивами эпитаксиально выращенных квантовых ям и сверхрешётками [39], в которых из-за малого (порядка толщины ямы) расстояния между соседними квантовыми ямами носители заряда могут перемещаться (туннелировать) между ними на достаточно большие по меркам таких систем расстояния, так как высота стенок ям конечна и волновые функции частиц в соседних ямах перекрываются (см. рис. 3.3), что приводит к образованию энергетических подзон, в которых поведение носителей заряда скорее напоминает объёмный полупроводник [52]. Тем не менее, следует отметить, что ступенчатая структура спектра поглощения, свойственная 2D системам (см. раздел 1.1) для твёрдых образцов сохранилась.

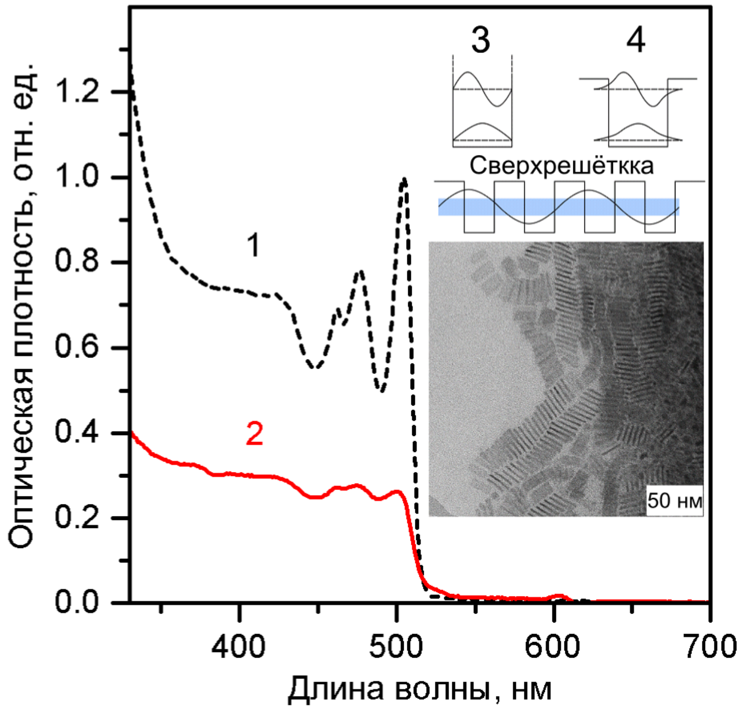


Рисунок 3.3 — Спектры поглощения нанопластин CdSe толщиной 4 монослоя 1-в растворе в гексане, 2-высаженных из раствора на стеклянную подложку [20]; 3 и 4-схематические изображения квантовых ям с бесконечными стенками и конечной глубины, соответственно.

Для трёх популяций нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв были получены спектры фотолюминесценции [20], изображённые на рис. 3.4а (кривые 1, 2 и 3, соответственно). Как можно видеть, положения максимумов фотолюминесценции также в зависимости от толщины нанопластин варьируются дискретным образом благодаря эффекту размерного квантования по данному направлению. При этом максимумы фотолюминесценции соответствуют длинам волн $\lambda = 461, 508$ и 558 нм, а ширины полос люминесценции на полувысоте ($FWHM$) имеют значения 11, 12 и 16 нм, соответственно. Таким образом, ширина линий излучения нанопластин растёт с увеличением толщины, что может быть объяснено, например, увеличением взаимодействия с колебаниями решётки при увеличении объёма нанокристалла. Значения стоксовского сдвига (между максимумом экситонного пика на краю поглощения $1S_{hh}$-$1S_e$ и максимумом полосы излучения, обусловленной межзонной люминесценцией) для трёх популяций нанопластин составили соответственно $\Delta\lambda\ = 2$, 5 и 6 нм в порядке возрастания их толщины, что значительно меньше, чем характерные значения стоксовских сдвигов для сферических коллоидных нанокристаллов [119]. Это обусловлено меньшей величиной энергетического расщепления между «тёмным» и «светлым» экситонными состояниями в нанопластинах [120].

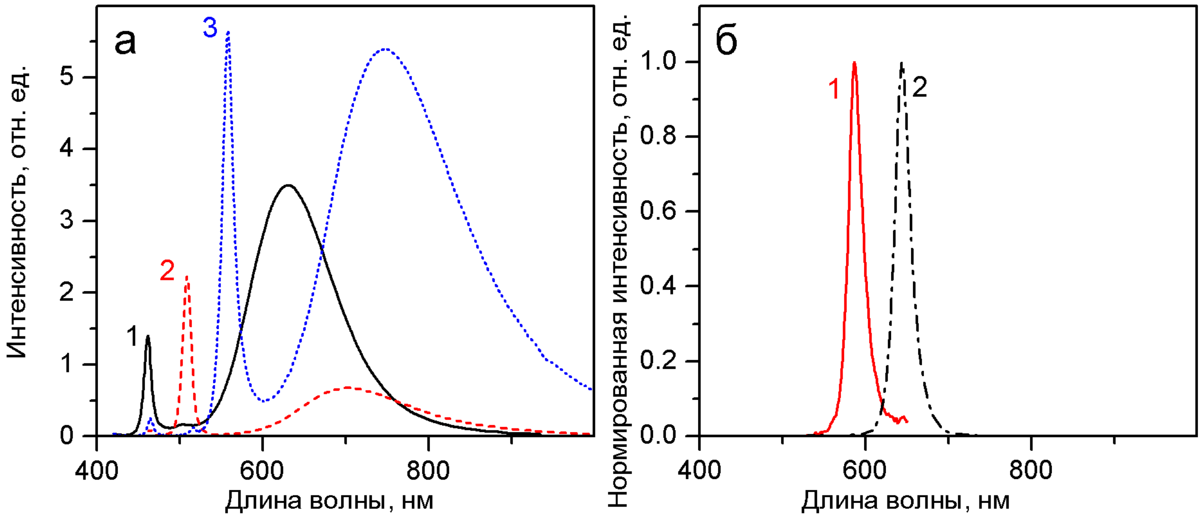


Рисунок 3.4 — а – спектры фотолюминесценции нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв (кривые 1, 2 и 3 на панели а, соответственно) [20] и б – спектры фотолюминесценции нанопластин CdSe/CdS [89] и CdSe/CdZnS [16] (кривые 1 и 2 на панели б, соответственно).

В дополнение к линиям излучения, связанным с межзонным переходом, в низкоэнергетической области спектров для всех трёх популяций нанопластин присутствуют широкие полосы, обусловленные люминесценцией дефектных состояний. Параметры этих полос следующие: для нанопластин толщиной 3 монослоя $\lambda_{\text{max}} = 630$ нм, $FWHM = 118$ нм, при увеличении толщины пластин на один монослой $\lambda_{\text{max}} = 704$ нм, $FWHM = 159$ нм, и для самых толстых нанопластин $\lambda_{\text{max}} = 748$ нм, $FWHM = 173$ нм.

Поскольку одной из основных целей работы является изготовление гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодов на основе 2D нанокристаллов, в рамках изучения люминесценции будет полезно провести сравнение спектральных характеристик, полученных в работе, со спектральными характеристиками нанопластин типа ядро/оболочка, на основе которых в [16] было изготовлено подобное устройство. Для этого на рис. 3.4б представлены спектры фотолюминесценции планарных нанокристаллов CdSe/CdS и CdSe/CdZnS типа ядро/оболочка, полученные в работах [89] и [16], соответственно. В первую очередь стоит отметить, что одной из главных особенностей люминесценции нанопластин типа ядро/оболочка является внушительный красный сдвиг полос люминесценции таких нанокристаллов относительно полос люминесценции исходных ядер. Так, при росте всего лишь одного монослоя CdS поверх ядер CdSe с толщиной 1.5 нм, излучающих на длине волны $\lambda = 512$ нм, красный сдвиг составляет $\sim 55$ нм. А при наращивании на ядре CdSe толщиной 1.2 нм, излучающем на длине волны $\lambda = 462$ нм толстой (2 нм) оболочки CdZnS, красный сдвиг оказывается $\sim 180$ нм. Ширины полос люминесценции 2D нанокристаллов CdSe/CdS и CdSe/CdZnS типа ядро/оболочка составили 20 и 22 нм, соответственно. Таким образом, при применении подходов к стабилизации нанокристаллов CdSe, связанных с ростом на их поверхности полупроводниковых оболочек подходит лишь для получения красных эмиттеров, поскольку значительные механические напряжения, возникающие на гетерогранице, приводят к существенному красному сдвигу и заметному уширению полос люминесценции 2D нанокристаллов CdSe.

С использованием полученных спектральных данных, а также данных из [89] и [16] были произведены некоторые колориметрические оценки (детали см. в разделе 2.5), а именно были оценены хроматические координаты (x; y) (см. таблицу 2), которые были отмечены на хроматической диаграмме (рис. 3.5), на диаграмме также ограничено стандартное цветовое пространство sRGB с вершинами: $R$(0.64; 0.33), $G$(0.33; 0.6) и $B$(0.15; 0.06) – показаны на рис. 3.5 маркерами 1. Для 2D нанокристаллов хроматические координаты были рассчитаны по составляющим их спектров фотолюминесценции, соответствующим межзонному переходу, и на рис. 3.5 для нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв они отмечены маркерами 2, для нанопластин CdSe/CdS из работы [89] – маркером 3, а для нанопластин CdSe/CdZnS из [16] – маркером 4.

Таким образом, из хроматической диаграммы можно убедиться, что 2D нанокристаллы (как простые, так и составные – типа ядро/оболочка) являются перспективными эмиттерами с чистым цветом, которые могут увеличить цветовой охват дисплеев при использовании светодиодов с такими эмиттерами в качестве источников базовых цветов (синего, зелёного, красного). Тем не менее, из хро-

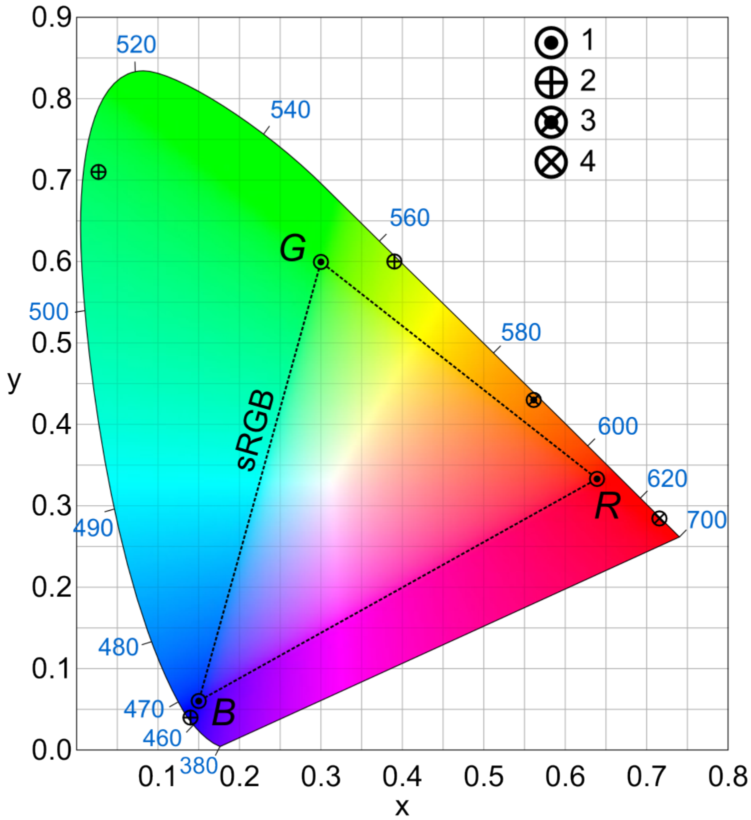


Рисунок 3.5 — Хроматическая диаграмма: 1-вершины пространства sRGB (пространство ограничено пунктирной линией); 2-фотолюминесценция нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв; 3-фотолюминесценция нанопластин CdSe/CdS [89]; 4-фотолюминесценция нанопластин CdSe/CdZnS [16] (эта точка соответствует также и электролюминесценции этих образцов).

матической диаграммы очевидно также, что ни один треугольник, построенный на основе всех перечисленных эмиттеров, не будет полностью содержать в себе пространство sRGB, а, следовательно, не будут воспроизводиться все его цвета, поэтому необходим поиск дополнительных планарных полупроводниковых эмиттеров, например, легированных [104].

Наконец, в рамках спектроскопической части работы для популяций нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв в максимумах их полос излучения ($\lambda = 461$, 508 и 558 нм) были получены кривые затухания фотолюминесценции [20], представленные на рис. 3.6. Все три кривые могут быть аппроксимированы трёхэкспоненициальной зависимостью: $I(t) = \sum_{i=1}^{3} C_i \exp{(-t/\tau_i)}$. Параметры фитинга представлены в таблице 3. Анализ полученных результатов показывает, что релаксация для всех трёх популяций планарных нанокристаллов CdSe

Таблица 2 — Цветовые координаты в пространстве МКО xyY (1931) (координата Y не приводится, поскольку она соответствует визуальной яркости сигнала) [20].

| | x | y |
|---|---|---|
| CdSe (3 МС) | 0.14 | 0.04 |
| CdSe (4 МС) | 0.03 | 0.71 |
| CdSe (5 МС) | 0.39 | 0.6 |
| CdSe/CdS [89] | 0.57 | 0.43 |
| CdSe/CdZnS [16] | 0.71 | 0.28 |

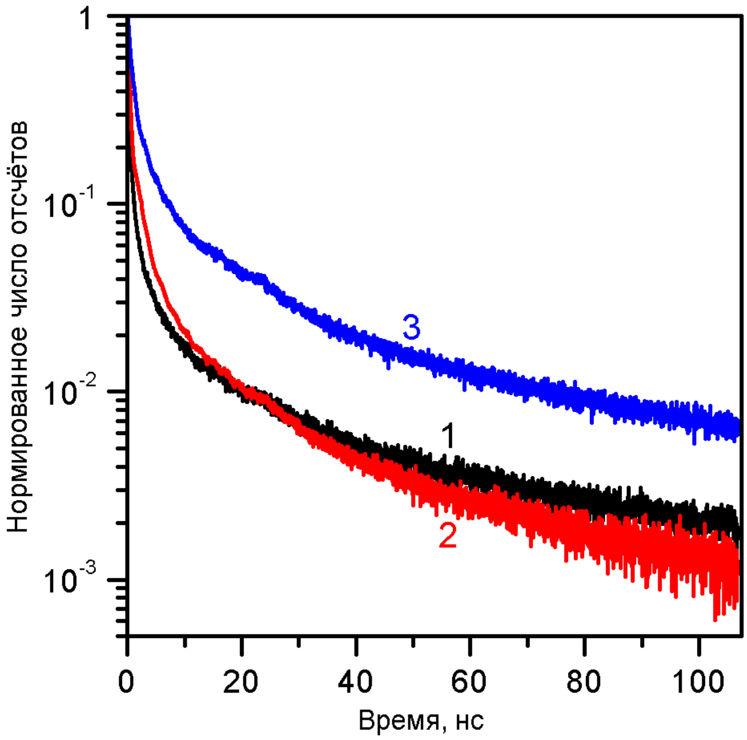


Рисунок 3.6 — Кривые затухания интенсивности фотолюминесценции для нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв (кривые 1, 2 и 3, соответственно) [20].

происходит быстрее, чем для наночастиц других форм [8; 9; 19; 102; 121]. Тем не менее, на рис. 3.6 обращает на себя внимание тот факт, что для самых толстых из исследованных нанопластин CdSe релаксация происходит медленнее, чем для других образцов. По-видимому, это связано с существенным влиянием дефектов на эмиссионные свойства этого образца (см. рис. 3.4а)

Таблица 3 — Параметры трёхэкспоненциального разложения кривых затухания интенсивности люминесценции для нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв.

| | **3 МС (461 нм)** | | **4 МС (508 нм)** | | **5 МС (558 нм)** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $i$ | $C_i$ | $\tau_i$ *(нс)* | $C_i$ | $\tau_i$ *(нс)* | $C_i$ | $\tau_i$ *(нс)* |
| 1 | 0.112 | 1.65 | 0.247 | 1.78 | 0.388 | 2.19 |
| 2 | 0.026 | 10.76 | 0.036 | 11.03 | 0.105 | 14.66 |
| 3 | 0.008 | 71.82 | 0.007 | 60.37 | 0.014 | 69.95 |

### 3.3 Изучение нанокристаллов CdSe винтовой формы

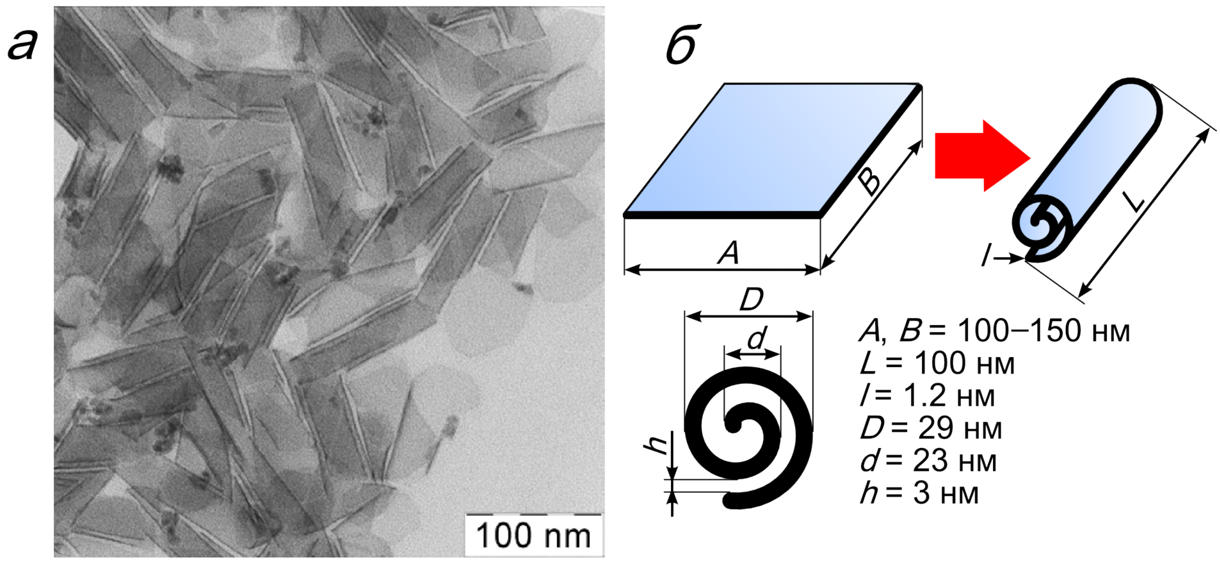


Рисунок 3.7 — а – изображение синтезированных наносвитков, полученное при помощи просвечивающего электронного микроскопа; б – схематическое изображение механизма сворачивания нанопластин в наносвитки и их геометрические параметры [19].

Замена селенового прекурсора при синтезе квазидвумерных наноструктур CdSe, описанном в разделе 2.1, приводит к существенному увеличению их продольных размеров (до 150 нм, в отличие от нанопластин с продольным размером 50–70 нм, см. [92; 95]). Для планарных структур толщиной всего несколько атомных слоёв ($\sim$ 1.5 нм) столь значительное увеличение латеральных размеров приводит к их скручиваю, в результате чего они образуют наносвитки CdSe. Подобное поведение, по-видимому, вызвано стремлением структур к минимизации поверхностной энергии. В свою очередь, в работе [95] было высказано предположение о том, что к скручиванию приводит неполная и неравномерная пассивация больших граней плоских нанокристаллов.

Фотография полученных наноструктур винтовой формы приведена на рис. 3.7а. Их морфологию можно охарактеризовать следующим набором геометрических параметров (см. рис. 3.7б): внешний и внутренний диаметры свитка $D$ = 29 нм и $d$ = 23 нм, соответственно, длина свитка $L$ = 100 нм, расстояние между соседними слоями свитка $h$ = 3 нм; латеральные размеры исходных нанопластин A = 100–150 нм и B = 100–150 нм, а также толщина исходных пластин $l$ = 1.2 нм. В результате обработки изображений было получено, что среднее число оборотов в свитке составляет $\sim 2.5$.

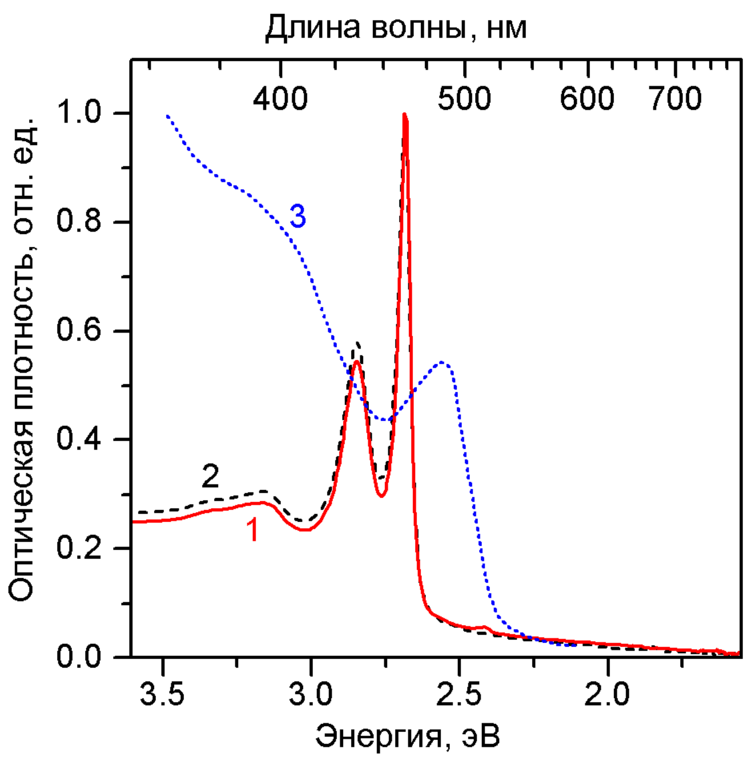


Рисунок 3.8 — Спектры оптического поглощения, полученные для растворов 1-наносвитков CdSe и 2-нанопластин CdSe в гексане [19], а также 3-спектр поглощения сферических квантовых точек CdSe ($r$ = 2.1 нм), полученный в работе [122].

В спектрах оптического поглощения коллоидных растворов наносвитков CdSe (кривая 1 на рис. 3.8) и исходных нанопластин (кривая 2 на рис. 3.8) в гексане были обнаружены экситонные пики с энергиями 2.85 эВ ($\lambda$ = 435 нм) и 2.69 эВ ($\lambda$ = 462 нм), соответствующие переходам из подзон лёгких дырок (lh –

light holes) и тяжёлых дырок (hh – heavy holes) в валентной зоне в зону проводимости [19]. Таким образом, структура поглощения, свойственная квантовым ямам (см. раздел 1.1), при сворачивании нанопластин с характерными латеральными размерами $\sim$ 20–70 нм в наносвитки существенным образом не меняется, что объясняется неизменностью характера размерного квантования в направлении поперечного размера структур (толщины). Также показательно было бы сравнить полученные спектры со спектром поглощения сферических квантовых точек из того же материала, имеющих соответствующий размер (такой, что пик поглощения приходится на тот же интервал длин волн, что и у исследуемых образцов). С этой целью на рис. 3.8 представлен спектр поглощения, полученный в работе [122] для сферических коллоидных нанокристаллов CdSe радиусом $r = 2.1$ нм. Как можно убедиться, ширина экситонных особенностей в поглощении как для нанопластин так и для наносвитков CdSe, оказывается значительно меньше, чем для квантовых точек CdSe.

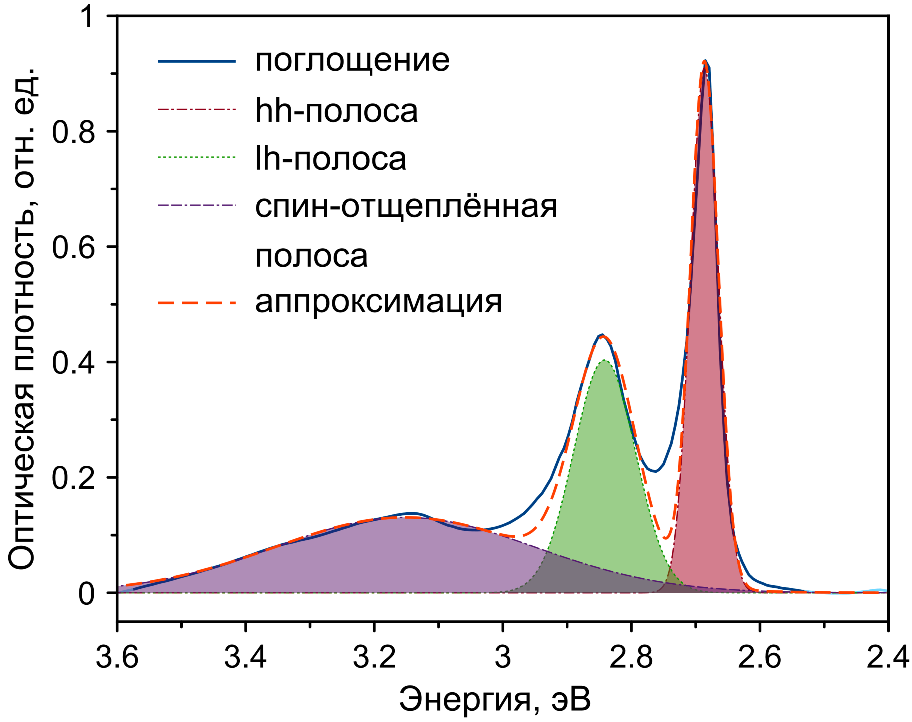


Рисунок 3.9 — Моделирование спектра поглощения наносвитков CdSe.

Тем не менее, необходимо отметить, что наблюдается небольшое уменьшение амплитуды поглощения для lh-пика ($\approx$ 5.5%), а площадь под кривой для этого пика изменяется приблизительно на 10%. В этом не сложно убедиться, произведя аппроксимацию спектров поглощения (на рис. 3.9 изображён результат такой аппроксимации в случае наносвитков). В модели были использованы 3 кривых

Гаусса, которые соответствовали lh-полосе, hh-полосе и спин-отщеплённой полосе, отчётливо проявлявшейся после вычитания из исходных спектров поправки $D_n(\lambda) \ = a/\lambda^4 + b$, где $a$ и $b$ – некоторые коэффициенты, связанной с релеевским рассеянием, отражением и фоном. Такой подход к обработке спектров поглощения даёт довольно грубое приближение, но, тем не менее, он неплохо работает в высокоэнергетической части спектра исследуемых нанокристаллов и уже успешно использовался для аппроксимации спектров поглощения коллоидных наночастиц, например в [123]. Наблюдение для наносвитков данного явления может являться свидетельством уменьшения силы осциллятора перехода, соответствующего lh-экситонам. Причиной же возникновения подобного поведения может служить воздействие внутреннего кристаллического поля, которое появляется в планарном нанокристалле в результате его сворачивания, и связанно со смещением атомов из своих «нормальных» положений в узлах . Правильность данной интерпретации подтверждается и тем, что для квантовых ям во внешнем электрическом поле в спектрах их поглощения также наблюдалось сглаживание экситонных особенностей вплоть до их полного исчезновения [50] при величинах приложенного электрического поля порядка $10^4$–$10^5$ В/см. В нашем случае, по-видимому, внутреннее кристаллическое поле имеет тот же порядок.

В спектрах фотолюминесценции наносвитков CdSe (кривая 1 на рис. 3.10а) и нанопластин CdSe (кривая 2 на рис. 3.10а) наблюдаются полосы межзонной люминесценции [19], которые имеют максимумы при энергии $2.601$ эВ ($\lambda \ = 477$ нм) и $2.634$ эВ ($\lambda \ = 471$ нм), соответственно. При этом оценочные значения для ширин этих полос (FWHM) составляют: $\Delta E \ \ \approx 140$ мэВ ($\Delta\lambda \approx 25$ нм) для наносвитков и $\Delta E \ \ \approx 110$ мэВ ($\Delta\lambda \approx 20$ нм) для нанопластин. Отсюда следует, что максимум межзонной люминесценции наносвитков сдвинут в длинноволновую область спектра относительно соответствующего максимума межзонной люминесценции нанопластин на величину $\Delta E \approx 33$ мэВ ($\Delta\lambda \approx 6$ нм). Данный сдвиг, как и поведение спектров поглощения нанопластин и наносвитков, можно также объяснить влиянием внутреннего кристаллического поля, возникающего в образовавшихся из нанопластин наносвитках. Схематически механизм возникновения красного сдвига изображён на рис. 3.10б. Физическая суть процесса заключается в следующем. При $E \ \ = 0$ одномерная потенциальная яма с бесконечно высокими стенками ведёт себя так, как было описано в разделе 1.1, при этом волновые функции электронов и дырок представляют собой синусы и косинусы. Во

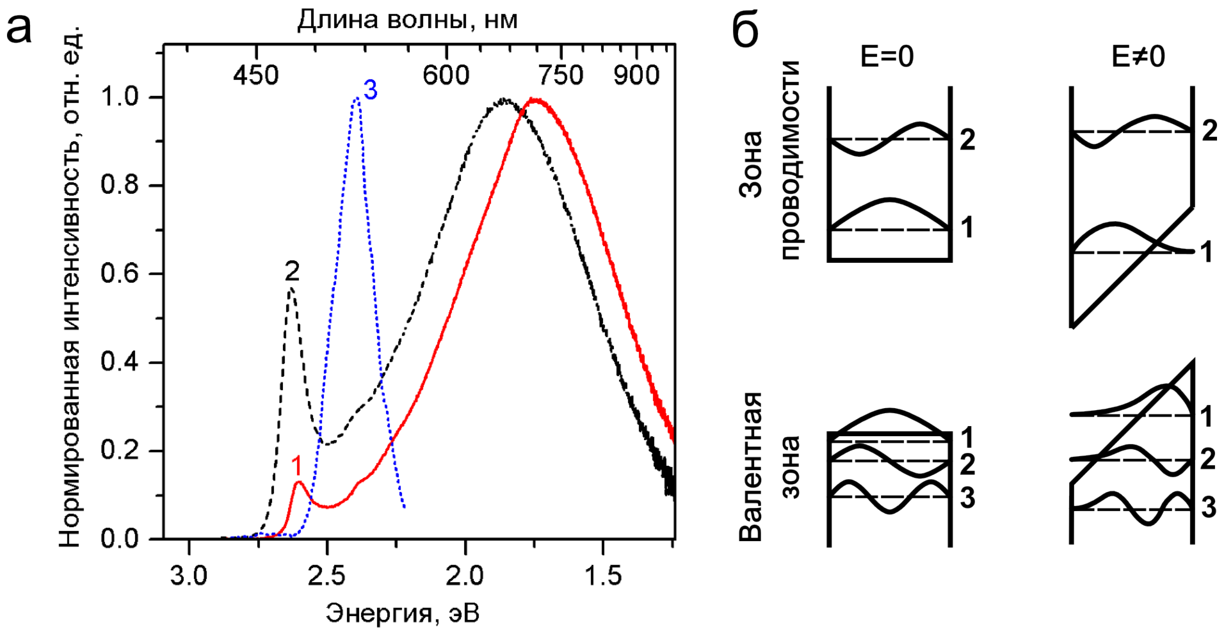


Рисунок 3.10 — а – Спектры фотолюминесценции 1-нанопластин и 2-наносвитков CdSe [19], а также 3-квантовых точек CdSe, данные для квантовых точек были взяты из работы [122]; б – поведение уровней размерного квантования и волновых функций частиц в квантовой яме во внешнем поле $E = 0$ (слева) и $E \neq 0$ (справа).

внешнем электрическом поле $E \neq 0$ картина меняется – возникает пространственное разделение носителей зарядов, электрон и дырка смещаются к противоположным стенкам квантовой ямы, а их волновые функции представляют собой функции Эйри. При этом края валентной зоны и зоны проводимости деформируются и смещаются уровни размерного квантования, таким образом, изменяется эффективная ширина запрещённой зоны (она уменьшается). В дополнение к вышесказанному, само по себе изменение геометрии квазидвумерной структуры с плоской на винтовую может приводить к определённой модификации положения энергетических уровней в потенциальной яме и, соответственно, к красному сдвигу люминесценции. Кроме того, наблюдаемое уширение полосы межзонной люминесценции наносвитков CdSe по сравнению с нанопластинами CdSe можно объяснить как неоднородное, поскольку в отличие от нанопластин, толщина которых, определяющая положение линии люминесценции, абсолютно одинакова [92; 95], в наносвитках величины внутренних кристаллических полей могут немного разниться, приводя к небольшой отстройке по частоте излучения между отдельными наносвитками; кроме того, полоса межзонной люминесценции наносвитков в большей степени перекрывается с полосой люминесценции дефектов, нежели в случае нанопластин, что также очевидным образом вносит определённый вклад в наблюдаемое уширение.

Как и при изучении поглощения, для наносвитков и нанопластин CdSe будет полезно сравнить характеристики их межзонной люминесценции с соответствующими характеристиками сферических квантовых точек CdSe. Для этого на рис. 3.10а (кривая 3) приведен спектр фотолюминесценции тех же квантовых точек, что упоминались при обсуждении поглощения, радиусом $r = 2.1$ нм из работы [122]. Для этих объектов максимум межзонной люминесценции наблюдается при энергии $E = 2.4$ эВ ($\lambda = 517$ нм), а ширина полосы межзонной люминесценции составляет $\Delta E = 170$ мэВ ($\Delta\lambda = 40$ нм). Сравнение показывает, что для нанопластин и наносвитков CdSe полосы межзонной люминесценции оказываются заметно уже, нежели чем у сферических нанокристаллов, что даёт планарным нанокристаллам и нанокристаллам винтовой формы определённые преимущества по сравнению со сферическими квантовыми точками для ряда прикладных задач [19; 21; 106]

Кроме того, как следует из рис. 3.10а, наблюдается ощутимое снижение интенсивности межзонной люминесценции наносвитков CdSe по сравнению с нанопластинами. Как видно из рис. 3.10б, причиной этого может служить пространственное разделение носителей заряда и, соответственно, уменьшение интегралов перекрытия для волновых функций электрона и дырки, а, следовательно, уменьшение вероятности их излучательной рекомбинации. Помимо этого, при сворачивании нанопластин может происходить перераспределение заряда на противоположных гранях слоя свитка за счёт изменения расстояния между соседними атомами, результатом этого также может являться тушение люминесценции. В дополнение к сказанному, на поверхности нанокристаллов из-за скручивания возможно образование различного рода дефектов – дислокаций и отрыва лигандов с возникновением незамещённых связей кадмия, которые служат ловушками для носителей зарядов. О существенном росте количества дефектов свидетельствует значительное увеличение относительной доли их люминесценции, полосы которой наблюдаются при энергии фотонов $E \approx 1.4 - 2.6$ эВ (см. рис. 3.10а). При этом для наносвитков максимум люминесценции дефектов наблюдается при $E = 1.74$ эВ ($\lambda = 694$ нм) с шириной на полувысоте $\Delta E = 660$ мэВ ($\Delta\lambda = 254$ нм), а для нанопластин соответствующие значения составляют $\Delta E = 690$ мэВ ($\Delta\lambda = 242$ нм). Следовательно, для наносвитков CdSe полоса люминесценции дефектов также сдвинута в длинноволновую область спектра относительно нанопластин.

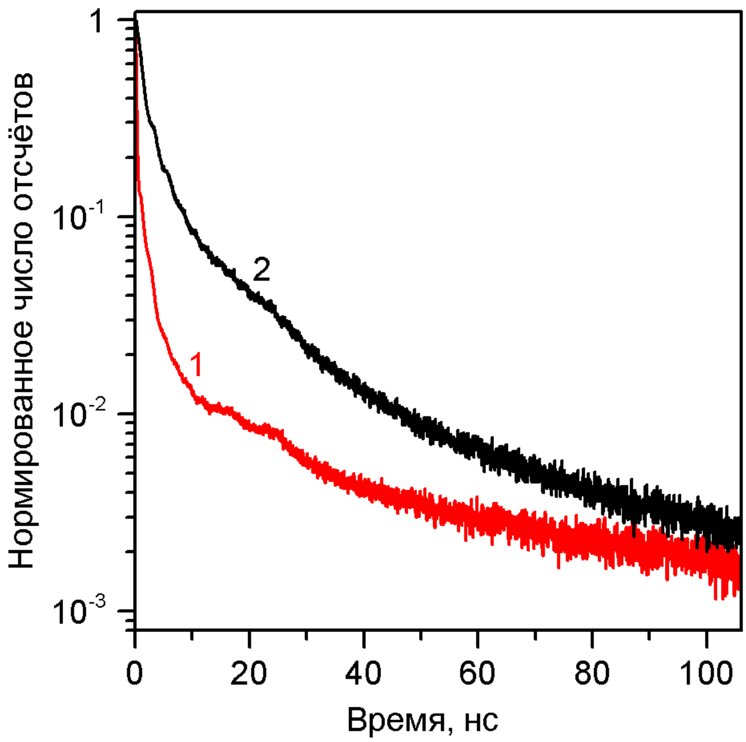


Рисунок 3.11 — Кривые затухания фотолюминесценции для 1-наносвитков и 2-квантовых точек CdSe, полученные в соответствующих максимумах межзонной люминесценции [19]. Для нанопластин и наносвитков кривые затухания совпадают.

Для наносвитков CdSe с латеральными размерами 100–150 нм и нанопластин CdSe с латеральными размерами 50–70 нм в максимумах их межзонной люминесценции ($\lambda = 477$ и $471$ нм, соответственно) были зарегистрированы кривые затухания интенсивности $I(t)$ фотолюминесценции (рис. 3.11) [19]. Было обнаружено, что интенсивности фотолюминесценции наносвитков и нанопластин CdSe имеют фактически идентичный характер затухания [19], поэтому на рис. 3.11 полученные результаты отображает общая кривая 1. Таким образом, можно заключить, что образование из нанопластин структур винтовой формы заметно не отражается на характере релаксации возбуждённых состояний.

Кроме того, в рамках общей линии исследования было проведено сравнение затухания интенсивности люминесценции наносвитков CdSe и сферических квантовых точек CdSe – им на рис. 3.11 соответствует кривая 2, полученная в максимуме их межзонной люминесценции на длине волны $\lambda = 586$ нм. Как можно видеть, затухание интенсивности фотолюминесценции у наносвитков происходит стремительнее, чем у квантовых точек и для качественного объяснения данного наблюдения здесь имеет смысл обратиться к эффекту «отложенной» вследствие захвата носителей заряда люминесценции, описанному в разделе 1.3.3. В нанокристаллах экситоны со стандартными наносекудными временами релаксации рекомбинируют в микросекундном диапазоне, после того, как захваченный носитель заряда покидает ловушку и экситон восстанавливается. Доля таких экситонов в нанопластинах составляет порядка 50%, что приводит к значительному провалу в кривой затухания интенсивности фотолюминесценции на временных масштабах порядка единиц/десятков наносекунд. В свою очередь, для квантовых точек этот эффект выражен в гораздо меньшей степени и доля «запасённых» экситонов оказывается порядка 10-25%, что связано с гораздо меньшей площадью поверхности квантовых точек по сравнению с нанопластинами [101; 102]. Таким образом, на временных масштабах порядка десятков/сотен наносекунд, кривая затухания для квантовых точек оказывается выше, чем кривая затухания для наносвитков. Если же попытаться дать количественную оценку наблюдаемым различиям, то на временном интервале $t \in [0; 20\ \text{нс}]$, на котором между кривыми затухания для наносвитков и квантовых точек наблюдается наибольшее различие, их вполне достоверно можно приблизить, используя простое соотношение $I(t)/I_0 \propto \exp(-t/\tau)$. Полученные временные константы: $\tau_{\text{свит}} = 1.6$ нс и $\tau_{\text{КТ}} = 3.5$ нс для наносвитков и квантовых точек CdSe, соответственно. Величины $\tau_{\text{свит}}$ и $\tau_{\text{КТ}}$ различаются более чем в два раза, что демонстрирует значительное различие характерных времён затухания интенсивности фотолюминесценции наносвитков и квантовых точек на начальной стадии релаксации. Более того, из анализа результатов следует, что планарные нанокристаллы CdSe обладают наименьшими временными константами, определяющими ход кривых затухания интенсивности фотолюминесценции, среди других коллоидных полупроводниковых нанокристаллов: сферических квантовых точек [19; 121], наностержней [9] и тетраподов [8; 9].

## 3.4 Нелинейно-оптический отклик

Как правило, нелинейные фотоиндуцированные эффекты изучаются в прозрачных керровских средах [124]. Однако такие эффекты можно наблюдать лишь освещая нелинейную среду пучками с высокой интенсивностью, полученными при помощи импульсных фемто- и пикосекундных лазеров. Таким образом, круг нелинейных явлений, доступных для изучения при таком подходе, ограничивается лишь быстропротекающими процессами с характерными временами того же порядка, что и длительности лазерных импульсов. При этом медленные процессы, обусловленные, например, диффузией, обсуждаться не могут. Эти процессы относятся к поглощающим средам и обусловлены накоплением нелинейности при медленном изменении показателя преломления $n_2$ [125], и в этом заключается их ключевое отличие от быстрых нелинейных эффектов. Таким образом, в случае медленных процессов при длительном накоплении нелинейности её высокие значения могут быть получены при помощи лазерных источников с достаточно низкой мощностью, в том числе непрерывных лазеров.

Накопление нелинейности уже изучалось для коллоидных растворов полупроводниковых нанокристаллов, но лишь для сферических наночастиц CdSe/ZnS типа ядро/оболочка [125]. В этой связи было бы интересно узнать, влияет ли геометрия нанокристаллов на эффект накопления нелинейности, проведя сравнительное исследование для сферических и планарных нанокристаллов из одного материала, которым в нашем случае был CdSe.

Исследование нелинейно-оптического отклика проводилось для коллоидных растворов квантовых точек и нанопластин CdSe в гексане [22] с использованием методики, описанной в разделе 2.6. При этом концентрации растворов были подобраны таким образом, чтобы коэффициент поглощения для них на длине волны использованного в эксперименте лазера ($\lambda = 473$ нм) был одинаков. В результате была получена зависимость числа колец на экране, а, следовательно, и набега фазы (так как одно кольцо соответствует набегу фазы в $2\pi$), от времени, которая аналогично [126] была трансформирована в зависимость нелинейной добавки к показателю преломления $\Delta n$ от времени (рис. 3.12).

Схожие возрастающие зависимости $\Delta n$ от времени показывают, что как в системе с нанопластинами, так и в системе с квантовыми точками CdSe проис-

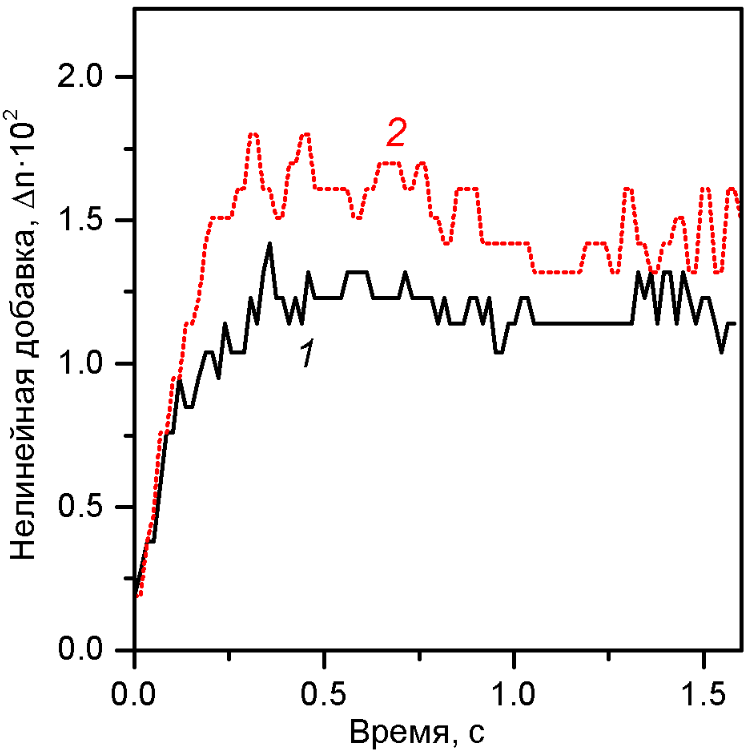


Рисунок 3.12 — Зависимости нелинейной добавки к показателю преломления $\Delta n$ от времени с момента начала освещения кюветы лазерным пучком, полученные для растворов 1-нанопластин и 2-квантовых точек CdSe в гексане [22].

ходит накопление нелинейности с примерно равными характерными временами $\tau = 300$ мс, после чего коллоидные системы приходят в состояние равновесия и нелинейная добавка к показателю преломления в них достигает $\Delta n_{2D} = -1.2 \cdot 10^{-2}$ в случае 2D нанокристаллов и $\Delta n_{0D} = -1.4 \cdot 10^{-2}$ в случае 0D нанокристаллов. Знак нелинейности был определён способом, описанным в [127]: кювета с коллоидным раствором быстро смещалась относительно лазерного пучка в вертикальном направлении. В результате такого смещения на экране пропадала верхняя часть следа пучка, что свидетельствовало о самодефокусировке пучка в среде, а, следовательно, полученная нелинейность имела отрицательный знак.

В уже существующих исследованиях, посвящённых нелинейно-оптическому отклику коллоидных растворов полупроводниковых наночастиц [125; 126], возникающий эффект определяют как нетепловой и рассматривают его связь с мерцанием флуоресценции. Действительно, как следует из Литературного обзора, эффекты мерцания флуоресценции и обратимого захвата носителей заряда, обусловленные влиянием дефектов, в 2D и 0D нанокристаллах CdSe имеют схожий характер и характерные времена порядка сотен миллисекунд, что соответствует временам установления нелинейности в наших экспериментах; при этом, как было показано в разделе 3.2, в нанокристаллах в силу большой площади их поверхности присутствует значительное количество дефектов (локализованных состояний), поэтому весьма вероятно, что эти дефекты могут оказать влияние на нелинейно-оптический отклик, поскольку переход наночастиц в неизлучающее состояние уменьшает в системе количество частиц, способных поглощать свет [128], а согласно соотношениям Крамерса-Кронига [129], устанавливающим взаимосвязь между поглощением и преломлением, при убыли первого должно уменьшаться и второе.

Кроме того, чтобы подтвердить нетепловую природу наблюдаемого явления, можно сравнить полученные времена установления нелинейности с характерным временем возникновения нелинейных эффектов тепловой природы, а именно с временем установления стационарной тепловой линзы: $t_c = \pi\omega_0^2\rho c_p/(4k)$, где $c_p = 2.263$ кДж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$ – теплоёмкость, $k = 0.126$ Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$ – теплопроводность, $\rho = 655$ кг/м$^3$ – плотность гексана, а $\omega_0 = 45$ мкм – радиус перетяжки пучка. При данных параметрах значение $t_c$ составит 20 мс, что значительно меньше полученного в эксперименте времени $\tau = 300$ мс.

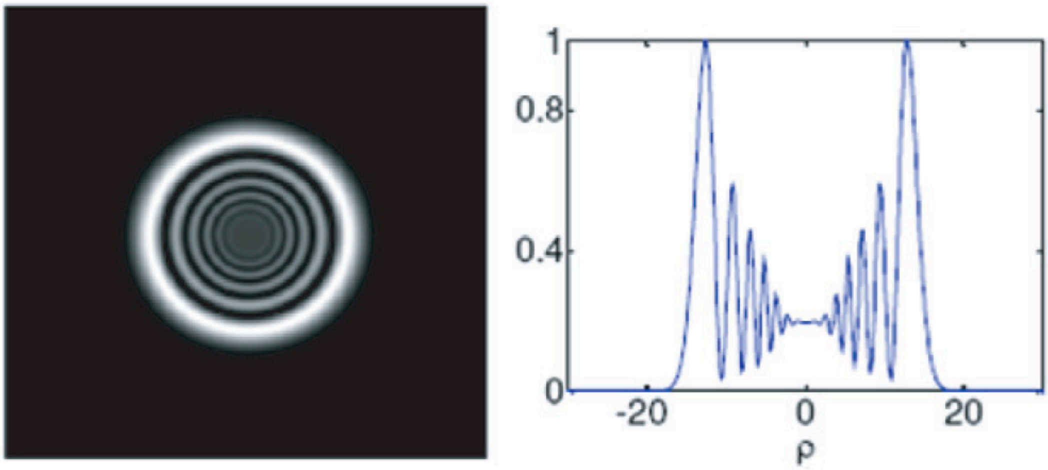


Рисунок 3.13 — Распределение интенсивности в дальней зоне для гауссова пучка, прошедшего через тонкую нелинейную среду, (слева) и соответствующий профиль интенсивности (справа) [130].

Наконец, в качестве аргумента в пользу нетепловой природы наблюдаемой нелинейности можно привести результаты расчётов распределения интенсивности в дальней зоне для гауссова пучка, прошедшего через тонкую нелинейную среду, полученные с использованием интеграла Френеля-Кирхгофа в [130]. На рис. 3.13 приведена картина, рассчитанная для гауссова пучка и гауссова распределения нелинейной добавки к показателю преломления в среде. Именно такие условия должны выполняться в случае, когда нелинейность в среде является нетепловой, поскольку профиль распределения температуры в случае тепловой нелинейности определяется граничными условиями, которые удовлетворяются на границах образца, и, соответственно, не может иметь такое же распределение, как интенсивность в пучке – распределение будет более широким, в случае же нетепловой нелинейности распределение фотоиндуцированных носителей заряда определяется граничными условиями, которые удовлетворяются на границах лазерного пучка, и по этой причине оно должно совпадать с распределение интенсивности. Изображённое на рис. 3.13распределение наилучшим образом качественно (поскольку получено для значения набега фазы $12\pi$) соответствует картине, наблюдаемой в нашем эксперименте (см. раздел 2.6): имеет отчётливые внешние кольца и смазанную сливающуюся картину в центре распределения. В случае же использования распределений нелинейной добавки к показателю преломления, симулирующих тепловое, картина внутренних колец получается чёткой с тёмным пятном в центре [125; 130].

Стоит всё же отметить, что при выходе в стационарный режим между значениями нелинейности нанопластин и квантовых точек CdSe существует небольшое различие. Его можно объяснить установлением равновесия между числом наночастиц, в которых происходит фотогенерация носителей заряда, и числом частиц, за счёт диффузии покидающих объём, освещаемый лазером. Но скорость диффузии зависит от размера частиц и температуры среды [131]. Температуру для растворов нанопластин и квантовых точек можно считать приблизительно одинаковой, так как коэффициенты их поглощения были подобраны равными, следовательно, различие обусловлено меньшей скоростью диффузии нанопалстин в растворе из-за их больших размеров.

## Выводы из главы 3

В Главе 3 были рассмотрены оптические свойства планарных нанокристаллов CdSe: поглощение, фотолюминесценция и нелинейно-оптический отклик.

Для трёх популяций планарных нанокристаллов CdSe с характерными латеральными размерами 20–70 нм было показано, что они обладают самыми узкими линиями межзонной люминесценции ($\Delta\lambda_{FWHM} = 10$ нм), положение максимумов которых ($\lambda = 461$, 508, 558 нм) варьируется строго в зависимости от толщины нанокристаллов (3, 4 и 5 монослоёв CdSe), а так же наименьшими временами релаксации возбуждённого состояния ($\tau < 2$ нс) среди всех коллоидных нанокристаллов различных форм и строения. При изучении поглощения коллоидных растворов 2D нанокристаллов CdSe со структурой сфалерита различной толщины (3, 4 и 5 монослоёв CdSe) было обнаружено, что в спектрах поглощения, в соответствии с законом дисперсии вблизи центра зоны Бриллюэна, проявляются пары пиков, обусловленные переходами из подзон лёгких и тяжёлых дырок валентной зоны в зону проводимости. При этом максимумы этих пар имеют значения 2.87 и 2.71 эВ, 2.61 и 2.46 эВ, 2.41 и 2.25 эВ, которые также строго зависят от толщины нанокристаллов. Проведён анализ цветовых характеристик изученных люминофоров. В результате, по совокупности полученных данных для изготовления органических светоизлучающих диодов были выбраны нанопластины CdSe толщиной 4 монослoz (длина волны излучения $\lambda = 508$ нм), поскольку данные образцы обладали наименьшей зависимостью от влияния дефектов на их свойства.

При изучении более крупных нанопластин CdSe с большими латеральными размерами ($\sim 150$ нм) было показано, что при сворачивании этих объектов в структуры винтовой формы происходит красный сдвиг максимума их фотолюминесценции $\Delta E \approx 33$ мэВ ($\sim 6$ nm), который был объяснён возникновением внутренних полей, связанных с механическими напряжениями при скручивании. Кроме того, при изучении спектров поглощения было показано, что происходит небольшое уменьшение площади и амплитуды lh-пика, которое свидетельствует об уменьшении силы осциллятора соответствующего перехода. При этом, как для поглощения, так и для затухания интенсивности фотолюминесценции было отмечено, что основное влияние на эти характеристики оказывает эффект размерного квантование и принципиальная их неизменность при сворачивании нанопластин CdSe в наносвитки свидетельствует о сохранении характера данного эффекта.

Для коллоидного раствора планарных нанокристаллов CdSe методом аберрационного самовоздействия был исследован нелинейно-оптический отклик. Для раствора нанопластин была получена величина фотоиндуцированной добавки к показателю преломления $\Delta n_{2D} = -1.2 \cdot 10^{-2}$ и было показано, что это значение сопоставимо с соответствующей величиной для сферических нанокристаллов CdSe $\Delta n_{0D} = -1.4 \cdot 10^{-2}$, для которых также были проведены измерения. В пользу нетепловой природы эффекта были выдвинуты три аргумента: соответствие характерных времён $\tau \sim 300$ мс, полученных в эксперименте, характерным временам в процессе мерцания флуоресценции, предположительно приводящей к возникновению нелинейности; несоответствие между характерными временами процессов в экспериментах и оцененным для экспериментальных условий характерным временем $t_c \sim 20$ мс установления нелинейной тепловой линзы; наконец, были рассмотрены результаты моделирования картин интенсивности в дальней зоне для гауссовых пучков, прошедших через тонкую нелинейную среду с различным распределением нелинейности, были проведены параллели с экспериментами и сделан вывод о том, что экспериментальные результаты соответствуют профилю распределения нелинейности, имеющему место в случае нетепловой нелинейности.

## Глава 4. Гибридные органо-неорганические светоизлучающие диоды на основе 2D-нанокристалов CdSe в качестве активного излучающего слоя

С использованием методик, материалов и технологических подходов, описанных в разделе 2.7, в рамках работы было изготовлено три прототипа ОСИД [21] со структурами:

1. ITO/PEDOT:PSS/TPD/CdSe/$Alq_3$/Al;
2. ITO/PEDOT:PSS/TPD/CdSe/TAZ/Al;
3. ITO/PEDOT:PSS/TPD/TAZ/Al.

При этом использовались 2D нанокристаллы CdSe с толщиной 1.5 нм, латеральными размерами 15–50 нм и длиной волны люминесценции $\lambda = 508$ нм, описанные в Главе 3.

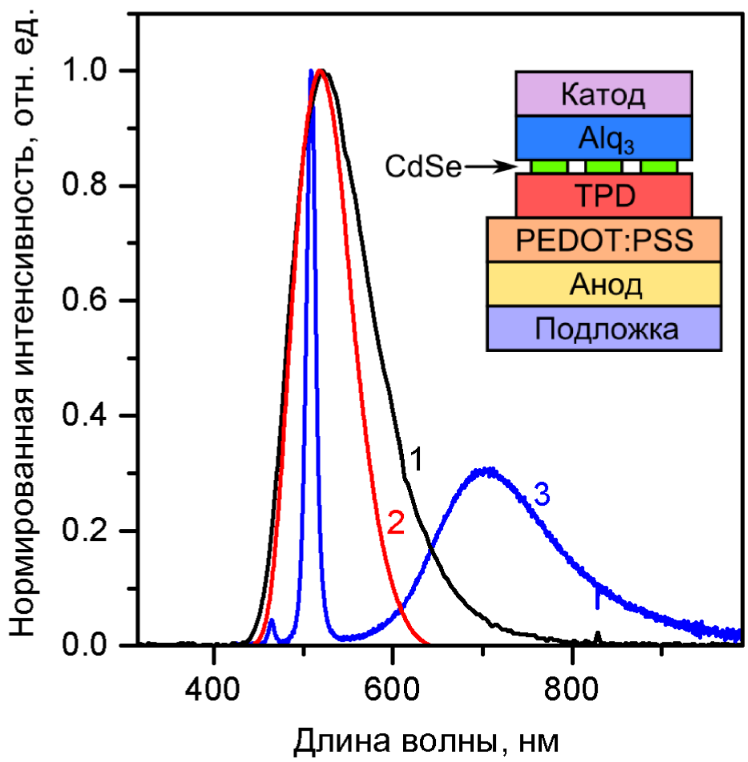


Рисунок 4.1 — Образец 1: 1-спектр электролюминесценции гибридного ОСИД с $Alq_3$ в качестве материала электронно-транспортного слоя, 2-спектр фотолюминесценции $Alq_3$ и 3-спектр фотолюминесценции нанопластин CdSe [21]. На врезке схематически изображена структура образца 1.

Рассмотрим сначала образец 1. При его изготовлении использовался канонический материал электронно-проводящего слоя – $Alq_3$. Спектр его электролюминесценции представлен на рис. 4.1 вместе со спектром фотолюминесценции

$Alq_3$ и нанопластин CdSe. Максимум электролюминесценции созданного устройства приходился на длину волны $\lambda = 522$ нм, а ширина линии излучения на полувысоте составила $\Delta\lambda_{FWHM} = 107$ нм. При этом максимумы фотолюминесценции материалов слоёв: нанопластин CdSe и $Alq_3$ находились на длинах волн 508 и 518 нм, соответственно, а линии их фотолюминесценции имели ширину 10 и 77 нм. Основываясь на изложенных спектральных данных, можно прийти к выводу, что в спектре электролюминесценции созданного гибридного ОСИД основным источником излучения является $Alq_3$, который, как известно, очень хорошо люминесцирует под воздействием электрического возбуждения. Таким образом, в образце 1 излучение $Alq_3$ перекрывает люминесценцию нанопластин CdSe. Возможно, причина такого режима работы устройства кроется в сквозном протекании носителей зарядов через слой нанокристаллов, так как он достаточно тонкий и неоднородный – слишком увеличивать концентрацию нанопластин в слое нельзя, поскольку из-за малого значения стоксовсого сдвига (см. раздел 3.2) при больших концентрациях нанопластины способны поглощать своё собственное излучение.

Решением возникшей проблемы стала замена материала электронно-проводящего слоя с $Alq_3$ на TAZ; структура устройства имела вид: ITO/PEDOT:PSS/TPD/CdSe/TAZ/Al. Кроме того, для того, чтобы удостовериться в том, что в изготовленном светодиоде излучают именно нанопластины CdSe, а также получить дополнительную информацию о его электролюминесценции, было изготовлено контрольное устройство со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/TAZ/Al, не имевшее в своём составе полупроводниковых нанокристаллов. На рис. 4.2 изображены спектры электролюминесценции этих устройств (панели а и б, соответственно), а также представлены спектры фотолюминесценции веществ, входивших в структуру светодиодов (панель в).

Сравнив спектры электролюминесценции на рис. 4.2а,б, можно сделать вывод, что источником электролюминесценции в образце 2 являются именно нанопластины CdSe, поскольку контрольный образец 3 без нанопластин не проявляет пиков электролюминесценции на длинах волн, сколь-либо близких к максимуму излучения устройства 2, расположенному на длине волны 515 нм. В свою очередь, максимумы фотолюминесценции TAZ и TPD также находятся вдалеке от пика электролюминесценции образца 2: на длинах волн 384 и 422 нм, соответственно. С другой стороны, максимум фотолюминесценции нанопластин CdSe приходится

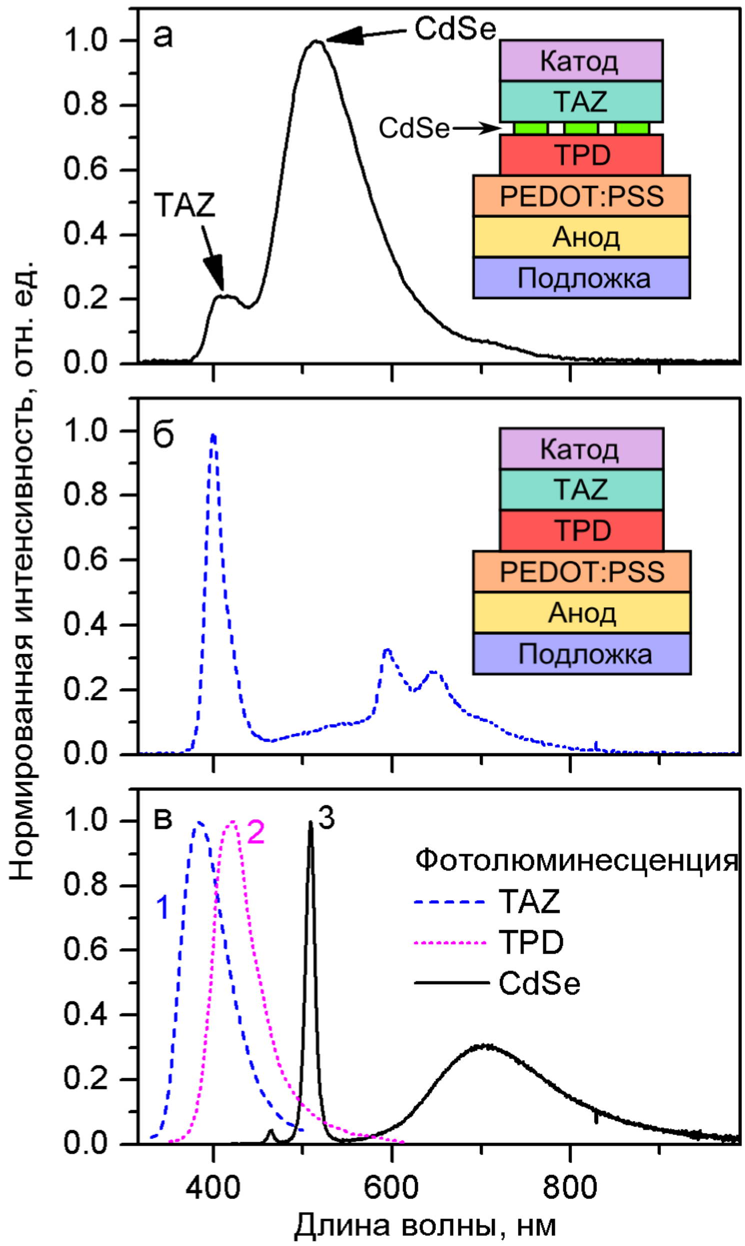


Рисунок 4.2 — Образцы 2 и 3 [21]: а – спектр электролюминесценции образца 2 с нанопластинами CdSe и электронно-проводящим слоем TAZ; б – спектр электролюминесценции контрольного устройства без нанопластин CdSe; в – спектры фотолюминесценции веществ слоёв: 1-TAZ, 2-TPD и 3-нанопластины CdSe. На врезках схематически изображены соответствующие структуры светодиодов.

на длину волны 508 нм. Таким образом, наблюдается красный сдвиг электролюминесценции нанопластин CdSe относительно их фотолюминесценции величиной $\Delta\lambda = 7$ нм ($\Delta E = 30$ мэВ), который объясняется проявлением эффекта Штарка для квантовых объектов [16]. Тем не менее, в спектре электролюминесценции устройства 2 дополнительная полоса на длине волны 414 нм, которая, вероятнее всего, возникает из-за сквозного протекания носителей заряда через активный слой из нанопластин CdSe, и это приводит к возникновению электролюминесценции в одном из транспортных слоёв. Скорее всего, это слой TAZ, поскольку для электролюминесценции характерны сдвиги в область длинных волн относительно фотолюминесценции [132], а наблюдаемый дополнительный пик электролюминесценции сдвинут в красную область спектра относительно максимума фотолюминесценции TAZ (348 нм), в то время, как максимум фотолюминесценции TPD (422 нм) находится в области более длинных волн, нежели наблюдаемый дополнительный максимум электролюминесценции.

В дополнение к красному сдвигу электролюминесценции нанопластин CdSe относительно их фотолюминесценции наблюдается существенное уширение первой относительно второй. Одной из возможных причин этого уширения может являться различный характер взаимодействия полупроводниковых пластин, расположенных на границах транспортных слоёв с материалами этих слоёв: TAZ и TPD, – что приводит к различию максимумов излучения этих пластин на границах слоёв и, следовательно, уширению общего спектра электролюминесценции. Подобный эффект наблюдался, например, в работе [133], в которой изучалось использование сферических нанокристаллов CdSe/ZnCdS в составе гибридного ОСИД. Возможно, в нашем случае (нанопластины) этот эффект гораздо более выражен из-за больших размеров квантовых объектов по сравнению с 0D нанокристаллами. Кроме того, дополнительный вклад в наблюдаемое уширение, вероятно, вносит влияние электрического поле внутри ОСИД [134]. И, наконец, из спектра электролюминесценции образца 3 без нанопластин можно сделать вывод, что в крыльях спектра электролюминесценции образца 2 в областях длин волн $\lambda = 380$–$440$ нм и $\lambda = 570$–$700$ нм также может сказываться вклад от электролюминесценции транспортных слоёв.

На хроматической диаграмме (рис. 4.3) изображено соответствующее поведение нанопластин CdSe толщиной 4 монослоя при переходе от их фотолюминесценции (1) к электролюминесценции (2). Как можно видеть, из-за существенного уширения спектра электролюминесценции нанопластин по сравнению с их фотолюминесценцией соответствующая точка на хроматической диаграмме сместилась (показано стрелкой) от её периферии (область монохроматических цветов) ближе к центру (область немонохроматических цветов). Точка 3 на рис. 4.3 соответствует гипотетическому случаю, в котором электролюминесценция TAZ не

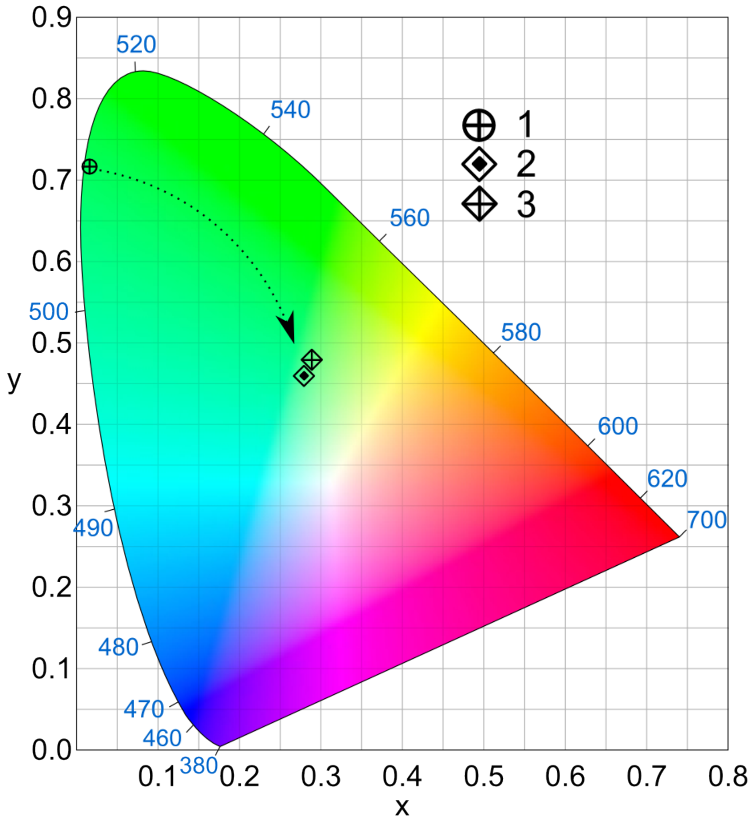


Рисунок 4.3 — Хроматическая диаграмма, иллюстрирующая фото- и электролюминесценцию нанопластин CdSe толщиной 4 монослоя: 1-фотолюминесценция нанопластин, 2-электролюминесценция светодиода со структурой TPD/CdSe/TAZ (образец 2), 3-то же, что и 2 без электролюминесценции TAZ [21].

наблюдалась бы. Тем не менее, как можно убедиться, это не привело бы к существенному изменению положения на хроматической диаграмме точки, соответствующей электролюминесценции устройства с нанопластинами.

Вольт-амперные характеристики, полученные для всех трёх образцов светодиодов, изготовленных в работе, представлены на рис. 4.4. Напряжение включения (видимое проявление свечения) для гибридного ОСИД, в котором источником излучения являлись именно нанопластины CdSe (образец 2), составило 5.5 В, что соответствует типовым значениям для такого класса устройств, использующих в качестве эмиттеров полупроводниковые нанокристаллы [10–12]. Как видно из рис. 4.4, изготовленные устройства с нанокристаллами демонстрируют большие токи, нежели образец 3, в котором нанокристаллов не было. Можно предположить, что это связано с ориентацией нанопластин CdSe в активном излучающем слое, поскольку сам этот слой имеет тоолщину порядка 10 нм, в то время как ла-

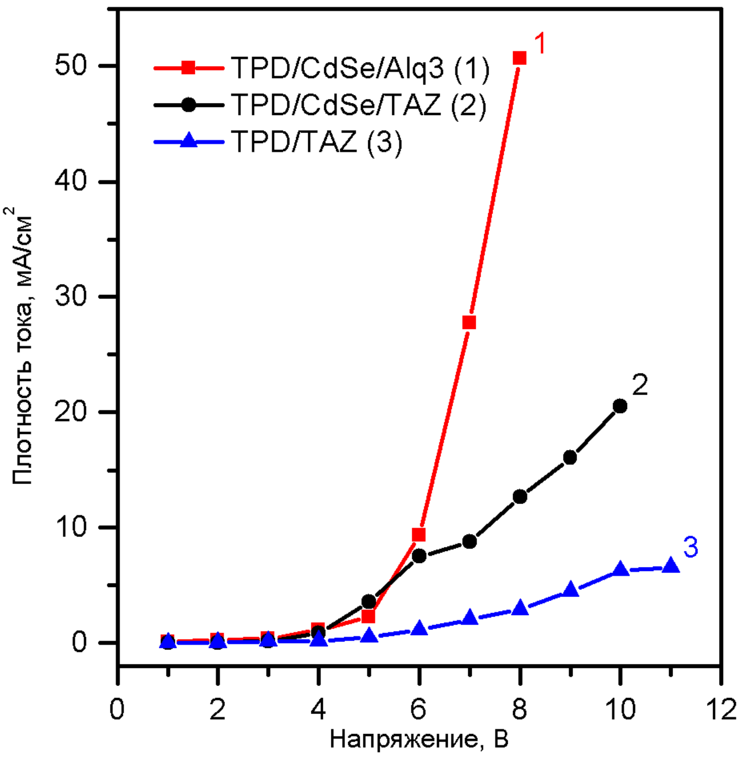


Рисунок 4.4 — Вольт-амперные характеристики для образцов 1, 2 и 3 со структурами TPD/CdSe/$Alq_3$, TPD/CdSe/TAZ и TPD/TAZ (без нанопластин) [21], соответственно.

теральные размеры нанопластин составляют 15–50 нм. Таким образом, лежащие наклонно пластины могут замыкать транспортные слои между собой.

## Выводы из Главы 4

В Главе 4 изложено исследование электролюминесценции нанопластин CdSe толщиной 4 монослоя (1.5 нм) с латеральными размерами 15–50 нм, излучающими при оптическом возбуждении на длине волны 508 нм. Первый созданный светодиод со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/CdSe/$Alq_3$/Al не позволил зарегистрировать излучение нанопластин CdSe из-за доминирующего вклада электролюминесценции $Alq_3$. В результате структура светодиода была модернизирована за счёт замены электронно транспортного слоя с $Alq_3$ на TAZ. Подобная оптимизация позволила получить устройство в котором излучали именно нанопластины CdSe, что подтвердилось сравнением с контрольным устройством с той же структурой, но без нанопластин, а также сравнением со спектрами фотолюминесценции материалов, составлявших структуру диодов. Для электролюминесценции ($\lambda = 515$ нм) был обнаружен красный сдвиг относительно фотолюминесценции ($\lambda = 508$ нм) величиной $\Delta\lambda = 7$ нм ($\Delta E = 30$ мэВ), который был объяснён влиянием эффекта Штарка во внешнем поле. Кроме того, произошло существенное уширение спектра электролюминесценции по сравнению с фотолюминесценцией, которое было объяснено влиянием приповерхностных эффектов в окрестности границ разделов слоёв, а также электрического поля на эмиссионные свойства нанопластин CdSe и, кроме того, спектры электролюминесценции устройства без нанопластин свидетельствовали о том, что в крыльях в электролюминесценцию вносят вклад транспортные слои. При помощи хроматической диаграммы было продемонстрировано, что наблюдаемое уширение электролюминесценции оказывает существенное влияние на цветность устройства. В рамках изучения электрофизических характеристик для устройства с нанопластинами было получено напряжение включения 5.5 В; также для всех устройств были получены вольт-амперные характеристики. Было показано, что присутствие нанопластин в структуре устройства приводит к увеличению токов через него из-за непосредственного замыкания транспортных слоёв через отдельные нанопластины.

Подводя итог, стоит отметить, что в рамках исследований, изложенных в данной главе, был впервые продемонстрирован функциональный гибридный ОСИД, основанный на однокомпонентных нанопластинах CdSe.

## Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Для нового класса полупроводниковых наночастиц – нанопластин CdSe – проведено исследование спектрально-кинетических свойств. В результате было продемонстрировано, что 2D нанокристаллы CdSe обладают самыми узкими линиями межзонной люминесценции ($\Delta\lambda_{FWHM} \sim 10$ нм), положение максимумов ($\lambda = 461, 508, 558$ нм) варьируется строго в соответствии с эффектом размерного квантования и зависимости от их толщины, которая варьируется с точностью до одного атомного слоя, и составляет 3, 4 и 5 монослоёв CdSe. Кроме того, было обнаружено, что нанопластины CdSe проявляют наименьшие характерные времена релаксации возбуждённого состояния ($\tau < 2$ нс) среди всех коллоидных нанокристаллов различных форм и композиции. Для спектров оптического поглощения обнаружено, что в случае 2D нанокристаллах CdSe со структурой сфалерита различной толщины (3, 4 и 5 монослоёв CdSe) в соответствии с законом дисперсии вблизи центра зоны Бриллюэна в поглощении проявляются пары пиков, обусловленные переходами из подзон лёгких и тяжёлых дырок валентной зоны в зону проводимости. При этом максимумы этих пар имеют значения 2.87 и 2.71 эВ, 2.61 и 2.46 эВ, 2.41 и 2.25 эВ и также варьируются строго в зависимости от толщины нанопластин CdSe.
2. Проведено систематическое исследование оптических свойств наноструктур CdSe винтовой формы, которые образуются из плоских нанокристаллов при значительном увеличении (до сотен нм) их латеральных размеров. Обнаружено, что при сворачивании нанопластин CdSe в носвитки при фотовозбуждении происходит красный сдвиг максимума их межзонной люминесценции ($\Delta E \approx 33$ мэВ ($\sim 6$ нм), связанный с возникновением внутренних кристаллических полей, обусловленных механическими напряжениями деформации кристаллической решётки.
3. Изучен нелинейно-оптический отклик коллоидного раствора нанопластин CdSe и обнаружено, что величина фотоиндуцированной добавки к показателю преломления составляет $\Delta n_{NPLs} = -1.2 \cdot 10^{-2}$ и сопо-

ставима с соответствующей величиной для сферических нанокристаллов CdSe. Характерные времена накопления нелинейности при этом для обоих типов нанокристаллов составляют $\tau \sim 300$ мс. В пользу нетепловой природы эффекта был приведён ряд доводов: влияние эффекта мерцания флуоресценции, различие между характерными «тепловыми» временами $\tau_c \sim 20$ мс и временами, наблюдаемыми в эксперименте, а также результаты расчётов распределения интенсивности Гауссовых пучков в дальней зоне с использованием интеграла Френеля-Кирхгофа.

4. На основе нанопластин CdSe, выполнявших роль эмиттера, был изготовлен гибридный органо-неорганический светоизлучающий диод со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/2D CdSe/TAZ/Al с рабочим напряжением 5.5 В. Анализ спектральных характеристик электролюминесценции устройства и фотолюминесценции его составляющих показал, что основными центрами люминесценции в данном устройстве являются именно планарные нанокристаллы CdSe. Кроме того, при оптимизации структур светодиодов было продемонстрировано, что на их электролюминесценцию оказывает существенное влияние выбор транспортных слоёв.
5. Для созданного светодиода с нанопластинами CdSe обнаружен красный сдвиг электролюминесценции 2D нанокристаллов относительно их фотолюминесценции на величину $\Delta E_{EL} = 30$ мэВ ($\sim 7$ nm), который был объяснён проявлением эффектом Штарка для квантово-размерных нанообъектов.
6. Для полученного устройства и различных неорганических люминофоров 2D геометрии были проведёны колориметрические исследования. Оценка хроматических координат, основанная на спектральных характеристиках образцов, показывает, что при использовании 2D эмиттеров в светоизлучающих устройствах возможно существенное расширение цветового охвата дисплеев на их основе по сравнению с цветовым пространством sRGB.

Автор выражает сердечную благодарность своим коллегам, без которых было бы невозможно выполнение данной работы: научному руководителю, Ващенко Андрею Александровичу, за плодотворное руководство и обучение технологии изготовления органических светоизлучающих диодов, а также научному консультанту, Витухновскому Алексею Григорьевичу, за плодотворные обсуждения, поддержку и помощь в организации исследований, Васильеву Роману Борисовичу и Соколиковой Марии Сергеевне за синтез и структурную характеризацию планарных нанокристаллов CdSe, Амброзевичу Сергею Александровичу за обучение методикам экспериментальной спектроскопии и неоценимую помощь в работе над текстами статей и диссертации, Кацаба Алексею Викторовичу, за ценные дискуссии в области обработки экспериментальных данных, Лебедеву Владимиру Сергеевичу, вклад которого в становление автора как учёного трудно переоценить, за продуктивное сотрудничество и обсуждения при публикации статей, Исаеву Анатолию Александровичу за обучение и консультации по экспериментальным методам нелинейной оптики, а также студентам Литвак Валерии Леонидовне и Коршунову Владиславу Михайловичу за активное участие в нелинейно-оптических экспериментах. Автор благодарен Российскому фонду фундаментальных исследований, Российскому научному фонду и Совету по грантам при Президенте Российской Федерации за финансовую поддержку.

## Список литературы


1. *Adachi C., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device // *Journal of Applied Physics*. — 2001. — nov. — Vol. 90, no. 10. — Pp. 5048–5051. — URL: https://doi.org/10.1063/1.1409582.

2. *Sun Y., Forrest S.R.* High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers // *Applied Physics Letters*. — 2007. — dec. — Vol. 91, no. 26. — P. 263503. — URL: https://doi.org/10.1063/1.2827178.

3. *Wu C.-C., Lin Y.-T., Wong K.-T. et al.* Efficient Organic Blue-Light-Emitting Devices with Double Confinement on Terfluorenes with Ambipolar Carrier Transport Properties // *Advanced Materials*. — 2004. — jan. — Vol. 16, no. 1. — Pp. 61–65. — URL: https://doi.org/10.1002/adma.200305619.

4. *Tang C.W., VanSlyke S.A.* Organic electroluminescent diodes // *Applied Physics Letters*. — 1987. — sep. — Vol. 51, no. 12. — Pp. 913–915. — URL: https://doi.org/10.1063/1.98799.

5. *Ekimov A.I., Onushchenko A.A.* Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals // *JETP Letters*. — 1981. — Vol. 34. — Pp. 345–349. — URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1517/article_23187.pdf.

6. *Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G.* Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *Journal of the American Chemical Society*. — 1993. — Vol. 115, no. 19. — Pp. 8706–8715. — URL: http://dx.doi.org/10.1021/ja00072a025.

7. *Peng X., Manna L., Yang W. et al.* Shape control of CdSe nanocrystals // *Nature*. — 2000. — Vol. 404, no. 6773. — P. 59.

8. *Vitukhnovsky A.G., Shul'ga A.S., Ambrozevich S.A. et al.* Effect of branching of tetrapod-shaped CdTe/CdSe nanocrystal heterostructures on their luminescence // *Physics Letters A*. — 2009. — jun. — Vol. 373, no. 26. — Pp. 2287–2290. — URL: https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.04.053.

9. *Talapin D.V., Nelson J.H., Shevchenko E.V. andl Aloni S. et al.* Seeded Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Nanoheterostructures with Rod and Tetrapod Morphologies // *Nano Letters*. — 2007. — oct. — Vol. 7, no. 10. — Pp. 2951–2959. — URL: https://doi.org/10.1021/nl072003g.

10. *Anikeeva P.O., Halpert J.E., Bawendi M.G., Bulović V.* Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum // *Nano Letters*. — 2009. — jul. — Vol. 9, no. 7. — Pp. 2532–2536. — URL: https://doi.org/10.1021/nl9002969.

11. *Qian L., Zheng Y., Xue J., Holloway P.H.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures // *Nature Photonics*. — 2011. — aug. — Vol. 5, no. 9. — Pp. 543–548. — URL: https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.171.

12. *Kwak J., Bae W.K., Lee D. et al.* Bright and Efficient Full-Color Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using an Inverted Device Structure // *Nano Letters*. — 2012. — may. — Vol. 12, no. 5. — Pp. 2362–2366. — URL: https://doi.org/10.1021/nl3003254.

13. *Song K.W., Costi R., Bulović V.* Electrophoretic Deposition of CdSe/ZnS Quantum Dots for Light-Emitting Devices // *Advanced Materials*. — 2012. — dec. — Vol. 25, no. 10. — Pp. 1420–1423. — URL: https://doi.org/10.1002/adma.201203079.

14. *Shen H., Cao W., Shewmon N.T. et al.* High-Efficiency, Low Turn-on Voltage Blue-Violet Quantum-Dot-Based Light-Emitting Diodes // *Nano Letters*. — 2015. — feb. — Vol. 15, no. 2. — Pp. 1211–1216. — URL: https://doi.org/10.1021/nl504328f.

15. *Lee K.-H., Han C.-Y., Kang H.-D. et al.* Highly Efficient, Color-Reproducible Full-Color Electroluminescent Devices Based on Red/Green/Blue Quantum Dot-Mixed Multilayer // *ACS Nano*. — 2015. — nov. — Vol. 9, no. 11. — Pp. 10941–10949. — URL: https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05513.

16. *Chen Z., Nadal B., Mahler B. et al.* Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence // *Advanced Functional Materi-*

*als*. — 2013. — jul. — Vol. 24, no. 3. — Pp. 295–302. — URL: https://doi.org/10.1002/adfm.201301711.

17. *Fan F., Kanjanaboos P., Saravanapavanantham M. et al.* Colloidal CdSe1–xSxNanoplatelets with Narrow and Continuously-Tunable Electroluminescence // *Nano Letters*. — 2015. — jul. — Vol. 15, no. 7. — Pp. 4611–4615. — URL: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01233.

18. *Ващенко А.А., Витухновский А.Г., Лебедев В.С. и др.* Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера // *Письма в ЖЭТФ*. — 2014. — сен. — Т. 100, № 2. — С. 94–98. — URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/2049/article_30851.pdf.

19. *Васильев Р.Б., Соколикова М.С., Витухновский А.Г. и др.* Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe // *Квантовая Электроника*. — 2015. — сен. — Т. 45, № 9. — С. 853–857.

20. *Селюков А.С., Витухновский А.Г., Лебедев В.С. и др.* Электролюминесценция коллоидных квазидвумерных полупроводниковых наноструктур CdSe в гибридном светоизлучающем диоде // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 2015. — апр. — Т. 147, № 4. — С. 687–701. — URL: http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/r_147_687.pdf.

21. *Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S. et al.* Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic–inorganic light emitting diode // *Chemical Physics Letters*. — 2015. — jan. — Vol. 619. — Pp. 185–188. — URL: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.002.

22. *Селюков А.С., Исаев А.А., Витухновский А.Г. и др.* Нелинейно-оптический отклик нанокристаллов CdSe планарной и сферической геометрии // *Физика и Техника Полупроводников*. — 2016. — июл. — Т. 50, № 7. — С. 947–950. — URL: http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43299.

23. *Селюков А.С., Кацаба А.В., Амброзевич С.А. и др.* Люминесценция нанопластинок и наносвитков CdSe / А.С. Селюков, А.В. Кацаба, С.А. Амброзевич и др. // Тезисы лекций и докладов XIV Международной молодёжной конфе-

ренции по люминесценции и лазерной физике. — Иркутск: 2014. — С. 119–120.

24. *Селюков А.С., Витухновский А.Г., Лебедев В.С. и др.* Полупроводниковые нанопластины – новый класс низкоразмерных объектов. Фото- и электрофизические свойства / А.С. Селюков, А.Г. Витухновский, В.С. Лебедев и др. // Сборник трудов XV Школы молодых учёных «Актуальные проблемы физики». — Москва: 2014. — С. 220–221.

25. *Селюков А.С., Кацаба А.В., Амброзевич С.А. и др.* Люминесценция нанопластин и наносвитков CdSe / А.С. Селюков, А.В. Кацаба, С.А. Амброзевич и др. // Сборник трудов Восьмой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в физике». — Т. Часть III. — Москва: 2015. — С. 5–6.

26. *Селюков А.С., Витухновский А.Г., Лебедев В.С. и др.* Органический светоизлучающий диод на основе нанопластин CdSe / А.С. Селюков, А.Г. Витухновский, В.С. Лебедев и др. // Сборник трудов Восьмой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в физике». — Т. Часть III. — Москва: 2015. — С. 7–9.

27. *Селюков А.С., Амброзевич С.А., Витухновский А.Г и др.* Оптические свойства наносвитков CdSe / А.С. Селюков, С.А. Амброзевич, А.Г Витухновский и др. // Сборник трудов 18-ой международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». — Ульяновск: 2015. — С. 175–177.

28. *Литвак В.Л., Селюков А.С., Амброзевич С.А., М.С. Соколикова*. Оптические свойства скрученных наноструктур CdSe / В.Л. Литвак, А.С. Селюков, С.А. Амброзевич, Соколикова М.С. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015». — Москва: 2015. — URL: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_27_7101.htm.

29. *Соловей В.Р., Селюков А.С., Ващенко А.А., Соколикова М.С.* Электролюминесценция наноструктур CdSe планарной геометрии / В.Р. Соловей, А.С. Селюков, А.А. Ващенко, М.С. Соколикова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015». — Москва: 2015.

— URL: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_27_7101.htm.

30. *Селюков А.С., Ващенко А.А., Лебедев В.С. и др.* Электролюминесценция планарных наноструктур CdSe / А.С. Селюков, А.А. Ващенко, В.С. Лебедев и др. // Тезисы докладов IV Международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». — Т. Часть I. — Москва: 2015. — С. 175–177.

31. *Федянин В.В., Селюков А.С., Кацаба А.В. и др.* Оптическая спектроскопия наноструктур CdSe, свёрнутых в спираль / В.В. Федянин, А.С. Селюков, А.В. Кацаба и др. // Тезисы докладов IV Международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». — Т. Часть I. — Москва: 2015. — С. 175–177.

32. *Соловей В.Р., Селюков А.С., Ващенко А.А., Амброзевич С.А.* Перспективы использования коллоидных нанокристаллов различной геометрии в органических свеитоизлучающих диодах / В.Р. Соловей, А.С. Селюков, А.А. Ващенко, С.А. Амброзевич // Сборник тезисов докладов Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016». — Т. Том 2. — Москва: 2016. — С. 50–51.

33. *Коршунов В.М., Селюков А.С., Кацаба А.В.* Нелинейно-оптический отклик планарных и сферических нанокристаллов CdSe // Сборник тезисов докладов Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016». — Т. Том 2. — Москва: 2016. — С. 48–49.

34. *Литвак В.Л., Селюков А.С., Ващенко А.А. и др.* Коллоидные нанокристаллы различной геометрии для органических светоизлучающих диодов / В.Л. Литвак, А.С. Селюков, А.А. Ващенко и др. // Тезисы докладов V Международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». — Т. Часть 1. — Москва: 2016. — С. 270–272.

35. *Коршунов В.М., Селюков А.С., Исаев А.А. и др.* Нелинейно-оптический отклик планарных и сферических нанокристаллов CdSe / В.М. Коршунов, А.С. Селюков, А.А. Исаев и др. // Тезисы докладов V Международной мо-

лодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». — Т. Часть 1. — Москва: 2016. — С. 262–264.

36. *Luttinger J.M.* Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors: General Theory // *Physical Review*. — 1956. — may. — Vol. 102, no. 4. — Pp. 1030–1041. — URL: https://doi.org/10.1103/physrev.102.1030.

37. *Chemla D.S.* Quasi-two-dimensional excitons in GaAs/AlXGa1-XAs semiconductor multiple quantum well structures // *Helvetica Physica Acta*. — 1983. — Vol. 56, no. 1-3. — Pp. 607–637.

38. *Рашба Э.И.* Гигантские силы осцилляторов, связанные с экситонными комплексами // *ФТП*. — 1974. — Т. 8, № 7. — С. 1241.

39. *Schmitt-Rink S., Chemla D.S., Miller D.A.B.* Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells // *Advances in Physics*. — 1989. — jan. — Vol. 38, no. 2. — Pp. 89–188. — URL: https://doi.org/10.1080/00018738900101102.

40. *Weisbuch C., Vinter B.* Quantum semiconductor structures: fundamentals and applications. — Academic press, 2014.

41. *Dingle R., Wiegmann W., Henry C.H.* Quantum States of Confined Carriers in Very ThinAlxGa1-xAs-GaAs-AlxGa1-xAsHeterostructures // *Physical Review Letters*. — 1974. — sep. — Vol. 33, no. 14. — Pp. 827–830. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevlett.33.827.

42. *Keldysh L.V.* Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films // *Soviet Physics JETP Letters*. — 1979. — jun. — Vol. 29. — Pp. 658–661. — URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1458/article_22207.pdf.

43. *Baldereschi A., Lipari N.C.* Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands // *Physical Review B*. — 1971. — jan. — Vol. 3, no. 2. — Pp. 439–451. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevb.3.439.

44. *Shinada M., Sugano S.* Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors. I. Bound and Unbound Exciton Absorption // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1966. — oct. — Vol. 21, no. 10. — Pp. 1936–1946. — URL: https://doi.org/10.1143/jpsj.21.1936.

45. *Bastard G., Mendez E.E., Chang L.L., Esaki L.* Exciton binding energy in quantum wells // *Physical Review B*. — 1982. — aug. — Vol. 26, no. 4. — Pp. 1974–1979. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevb.26.1974.

46. *Lozovik Yu.E., Nishanov V.N.* Wannier-Mott Excitons in Layered Structures and Near Interface of Two Media // *Soviet Physics - Solid State*. — 1976. — Vol. 18, no. 11. — Pp. 3267–3272.

47. *Greene R.L., Bajaj K.K.* Binding energies of wannier excitons in GaAs-Ga1-xAlxAs quantum well structures // *Solid State Communications*. — 1983. — mar. — Vol. 45, no. 9. — Pp. 831–835. — URL: https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90810-4.

48. *Greene R.L., Bajaj K.K., Phelps D.E.* Energy levels of Wannier excitons inGaAs-Ga1-xAlxAsquantum-well structures // *Physical Review B*. — 1984. — feb. — Vol. 29, no. 4. — Pp. 1807–1812. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevb.29.1807.

49. *Chemla D., Miller D., Smith P. et al.* Room temperature excitonic nonlinear absorption and refraction in GaAs/AlGaAs multiple quantum well structures // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. — 1984. — mar. — Vol. 20, no. 3. — Pp. 265–275. — URL: https://doi.org/10.1109/jqe.1984.1072393.

50. *Miller D.A.B.* Optical physics of quantum wells // *Quantum Dynamics of Simple Systems," ed. G.-L. Oppo, SM Barnett, E. Riis, and M. Wilkinson (Institute of Physics, London, 1996)*. — 1996. — Pp. 239–266.

51. *Miller D.A.B., Chemla D.S., Smith P.W. et al.* Room-temperature saturation characteristics of GaAs-GaAlAs multiple quantum well structures and of bulk GaAs // *Applied Physics B*. — 1982. — Vol. 28, no. 2-3. — Pp. 96–97.

52. *Ishibashi T., Tarucha S., Okamoto H.* Exciton Associated Optical-Absorption Spectra of AlAs/GaAs Super-Lattices at 300 K // Institute of Physics Conference Series / PLENUM PUBL CORP CONSULTANTS BUREAU, 233 SPRING ST, NEW YORK, NY 10013. — No. 63. — 1982. — Pp. 587–588.

53. *Feldmann J., Peter G., Göbel E.O. et al.* Linewidth dependence of radiative exciton lifetimes in quantum wells // *Physical Review Letters*. — 1987. — nov. —

Vol. 59, no. 20. — Pp. 2337–2340. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevlett.59.2337.

54. *Nirmal M., Norris D.J., Kuno M. et al.* Observation of the ”Dark Exciton”in CdSe Quantum Dots // *Physical Review Letters*. — 1995. — nov. — Vol. 75, no. 20. — Pp. 3728–3731. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevlett.75.3728.

55. *Kuno M., Lee J.K., xDabbousi J.K. et al.* The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state // *The Journal of Chemical Physics*. — 1997. — jun. — Vol. 106, no. 23. — Pp. 9869–9882. — URL: https://doi.org/10.1063/1.473875.

56. *Wehrenberg B.L., Wang C., Guyot-Sionnest P.* Interband and Intraband Optical Studies of PbSe Colloidal Quantum Dots // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2002. — oct. — Vol. 106, no. 41. — Pp. 10634–10640. — URL: https://doi.org/10.1021/jp021187e.

57. *Herman M.A., Sitter H.* Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status. — Springer Science & Business Media, 2012. — Vol. 7.

58. *Tu C.W., Miller R.C., Wilson B.A. et al.* Properties of (Al, Ga)As/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy with growth interruption // *Journal of Crystal Growth*. — 1987. — feb. — Vol. 81, no. 1-4. — Pp. 159–163. — URL: https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90384-8.

59. *Shiraki Y., Mishima T., Morioka M.* Low temperature MBE growth of high quality AlGaAs // *Journal of Crystal Growth*. — 1987. — feb. — Vol. 81, no. 1-4. — Pp. 164–168. — URL: https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90385-x.

60. *Miller L.M., Coleman J.J.* Metalorganic chemical vapor deposition // *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. — 1988. — Vol. 15, no. 1. — Pp. 1–26.

61. *Jones A.M., Osowski M.L., Lammert R.M. et al.* Growth, characterization, and modeling of ternary InGaAs-GaAs quantum wells by selective-area metalorganic chemical vapor deposition // *Journal of Electronic Materials*. — 1995. — nov. — Vol. 24, no. 11. — Pp. 1631–1636. — URL: https://doi.org/10.1007/bf02676823.

62. *Madhukar A.* Far from equilibrium vapour phase growth of lattice matched III–V compound semiconductor interfaces: Some basic concepts and monte-carlo computer simulations // *Surface Science*. — 1983. — sep. — Vol. 132, no. 1-3. — Pp. 344–374. — URL: https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90547-2.

63. *Joyce B.A.* Molecular beam epitaxy // *Reports on Progress in Physics*. — 1985. — dec. — Vol. 48, no. 12. — Pp. 1637–1697. — URL: https://doi.org/10.1088/0034-4885/48/12/002.

64. *Herman M.A.* Near surface transition layer model of MBE growth // *Journal of Crystal Growth*. — 1989. — feb. — Vol. 95, no. 1-4. — Pp. 64–65. — URL: https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90352-7.

65. *Esaki L., Chang L.L.* Semiconductor superfine structures by computer-controlled molecular beam epitaxy // *Thin Solid Films*. — 1976. — aug. — Vol. 36, no. 2. — Pp. 285–298. — URL: https://doi.org/10.1016/0040-6090(76)90023-7.

66. *Tanaka M., Sakaki H., Yoshino J.* Atomic-Scale Structures of Top and Bottom Heterointerfaces in GaAs-AlxGa1-xAs (x=0.2-1) Quantum Wells Prepared by Molecular Beam Epitaxy with Growth Interruption // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1986. — feb. — Vol. 25, no. Part 2, No. 2. — Pp. L155–L158. — URL: https://doi.org/10.1143/jjap.25.l155.

67. *Manasevit H.M.* Single-Crystal Gallium Arsenisde on Insulating Substrates // *Applied Physics Letters*. — 1968. — feb. — Vol. 12, no. 4. — Pp. 156–159. — URL: https://doi.org/10.1063/1.1651934.

68. *Ludowise M.J.* Metalorganic chemical vapor deposition of III-V semiconductors // *Journal of Applied Physics*. — 1985. — oct. — Vol. 58, no. 8. — Pp. R31–R55. — URL: https://doi.org/10.1063/1.336296.

69. *Mullin J.B., Irvine S.J.C., Giess J., Royle A.* Recent developments in the MOVPE of II–VI compounds // *Journal of Crystal Growth*. — 1985. — jul. — Vol. 72, no. 1-2. — Pp. 1–12. — URL: https://doi.org/10.1016/0022-0248(85)90109-5.

70. *Dapkus P.D.* Metalorganic Chemical Vapor Deposition // *Annual Review of Materials Science*. — 1982. — aug. — Vol. 12, no. 1. — Pp. 243–269. — URL: https://doi.org/10.1146/annurev.ms.12.080182.001331.

71. *Steigerwald M.L., Brus L.E.* Synthesis, Stabilization, and Electronic Structure of Quantum Semiconductor Nanoclusters // *Annual Review of Materials Science*. — 1989. — aug. — Vol. 19, no. 1. — Pp. 471–495. — URL: https://doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.002351.

72. *LaMer V.K., Dinegar R.H.* Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols // *Journal of the American Chemical Society*. — 1950. — nov. — Vol. 72, no. 11. — Pp. 4847–4854. — URL: https://doi.org/10.1021/ja01167a001.

73. *Park J., Joo J., Kwon S.G. et al.* Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2007. — jun. — Vol. 46, no. 25. — Pp. 4630–4660. — URL: https://doi.org/10.1002/anie.200603148.

74. *Cozzoli P.D., Pellegrino T., Manna L.* Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures // *Chemical Society Reviews*. — 2006. — Vol. 35, no. 11. — P. 1195. — URL: https://doi.org/10.1039/b517790c.

75. *Yin Y., Alivisatos A.P.* Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface // *Nature*. — 2005. — sep. — Vol. 437, no. 7059. — Pp. 664–670. — URL: https://doi.org/10.1038/nature04165.

76. *Li Z., Peng X.* Size/Shape-Controlled Synthesis of Colloidal CdSe Quantum Disks: Ligand and Temperature Effects // *Journal of the American Chemical Society*. — 2011. — may. — Vol. 133, no. 17. — Pp. 6578–6586. — URL: https://doi.org/10.1021/ja108145c.

77. *Ithurria S., Bousquet G., Dubertret B.* Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. — 2011. — mar. — Vol. 133, no. 9. — Pp. 3070–3077. — URL: https://doi.org/10.1021/ja110046d.

78. *Hines M.A., Guyot-Sionnest P.* Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — jan. — Vol. 100, no. 2. — Pp. 468–471. — URL: https://doi.org/10.1021/jp9530562.

79. *Tessier M.D., Mahler B., Nadal B. et al.* Spectroscopy of Colloidal Semiconductor Core/Shell Nanoplatelets with High Quantum Yield // *Nano Letters*. — 2013. — jul. — Vol. 13, no. 7. — Pp. 3321–3328. — URL: https://doi.org/10.1021/nl401538n.

80. *Mahler B., Spinicelli P., Buil S. et al.* Towards non-blinking colloidal quantum dots // *Nature Materials*. — 2008. — jun. — Vol. 7, no. 8. — Pp. 659–664. — URL: https://doi.org/10.1038/nmat2222.

81. *Reiss P., Bleuse P., Pron A.* Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion // *Nano Letters*. — 2002. — jul. — Vol. 2, no. 7. — Pp. 781–784. — URL: https://doi.org/10.1021/nl025596y.

82. *Li L., Reiss P.* One-pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — sep. — Vol. 130, no. 35. — Pp. 11588–11589. — URL: https://doi.org/10.1021/ja803687e.

83. *Kim S., Fisher B., Eisler H.-J., Bawendi M.* Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — sep. — Vol. 125, no. 38. — Pp. 11466–11467. — URL: https://doi.org/10.1021/ja0361749.

84. *Ivanov S.A., Piryatinski A., Nanda J. et al.* Type-II Core/Shell CdS/ZnSe Nanocrystals: Synthesis, Electronic Structures, and Spectroscopic Properties // *Journal of the American Chemical Society*. — 2007. — sep. — Vol. 129, no. 38. — Pp. 11708–11719. — URL: https://doi.org/10.1021/ja068351m.

85. *Wang K., Chen J., Zhou W. et al.* Direct Growth of Highly Mismatched Type II ZnO/ZnSe Core/Shell Nanowire Arrays on Transparent Conducting Oxide Substrates for Solar Cell Applications // *Advanced Materials*. — 2008. — sep. — Vol. 20, no. 17. — Pp. 3248–3253. — URL: https://doi.org/10.1002/adma.200800145.

86. *Ning Z., Tian H., Yuan C. et al.* Solar cells sensitized with type-II ZnSe–CdS core/shell colloidal quantum dots // *Chemical Communications*. — 2011. — Vol. 47, no. 5. — Pp. 1536–1538. — URL: https://doi.org/10.1039/c0cc03401k.

87. *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 // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — nov. — Vol. 134, no. 45. — Pp. 18585–18590. — URL: https://doi.org/10.1021/ja308088d.

88. *Kovalenko M.V., Scheele M., Talapin D.V.* Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands // *Science*. — 2009. — jun. — Vol. 324, no. 5933. — Pp. 1417–1420. — URL: https://doi.org/10.1126/science.1170524.

89. *Mahler B., Nadal B., Bouet C. et al.* Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — nov. — Vol. 134, no. 45. — Pp. 18591–18598. — URL: https://doi.org/10.1021/ja307944d.

90. *Prudnikau A., Chuvilin A., Artemyev M.* CdSe–CdS Nanoheteroplatelets with Efficient Photoexcitation of Central CdSe Region through Epitaxially Grown CdS Wings // *Journal of the American Chemical Society*. — 2013. — oct. — Vol. 135, no. 39. — Pp. 14476–14479. — URL: https://doi.org/10.1021/ja401737z.

91. *Tessier M.D., Spinicelli P., Dupont D. et al.* Efficient Exciton Concentrators Built from Colloidal Core/Crown CdSe/CdS Semiconductor Nanoplatelets // *Nano Letters*. — 2014. — jan. — Vol. 14, no. 1. — Pp. 207–213. — URL: https://doi.org/10.1021/nl403746p.

92. *Ithurria S., Dubertret B.* Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — dec. — Vol. 130, no. 49. — Pp. 16504–16505. — URL: https://doi.org/10.1021/ja807724e.

93. *Pedetti S., Ithurria S., Heuclin H. et al.* Type-II CdSe/CdTe Core/Crown Semiconductor Nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. — 2014. — nov. — Vol. 136, no. 46. — Pp. 16430–16438. — URL: https://doi.org/10.1021/ja509307m.

94. *Antanovich A.V., Prudnikau A.V., Melnikau D. et al.* Colloidal synthesis and optical properties of type-II CdSe–CdTe and inverted CdTe–CdSe core–wing het-

eronanoplatelets // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7, no. 17. — Pp. 8084–8092. — URL: https://doi.org/10.1039/c4nr07134d.

95. *Bouet C., Mahler B., Nadal B. et al.* Two-Dimensional Growth of CdSe Nanocrystals, from Nanoplatelets to Nanosheets // *Chemistry of Materials*. — 2013. — feb. — Vol. 25, no. 4. — Pp. 639–645. — URL: https://doi.org/10.1021/cm304080q.

96. *Кацаба А.В., Федянин В.В., Амброзевич С.А. и др.* Плотность поверхностных состояний в коллоидных нанопластинах CdSe // *Физика и техника полупроводников*. — 2015. — Т. 49, № 10. — С. 1367.

97. *Nirmal M., Dabbousi B.O., Bawendi M.G. et al.* Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals // *Nature*. — 1996. — oct. — Vol. 383, no. 6603. — Pp. 802–804. — URL: https://doi.org/10.1038/383802a0.

98. *Kuno M., Fromm D.P., Hamann H.F. et al.* Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior // *The Journal of Chemical Physics*. — 2000. — feb. — Vol. 112, no. 7. — Pp. 3117–3120. — URL: https://doi.org/10.1063/1.480896.

99. *Tessier M.D., Javaux C., Maksimovic I. et al.* Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets // *ACS Nano*. — 2012. — aug. — Vol. 6, no. 8. — Pp. 6751–6758. — URL: https://doi.org/10.1021/nn3014855.

100. *Wang S., Querner C., Emmons T. et al.* Fluorescence Blinking Statistics from CdSe Core and Core/Shell Nanorods // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — nov. — Vol. 110, no. 46. — Pp. 23221–23227. — URL: https://doi.org/10.1021/jp064976v.

101. *Rabouw F.T., van der Bok J.C., Spinicelli P. et al.* Temporary Charge Carrier Separation Dominates the Photoluminescence Decay Dynamics of Colloidal CdSe Nanoplatelets // *Nano Letters*. — 2016. — mar. — Vol. 16, no. 3. — Pp. 2047–2053. — URL: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00053.

102. *Rabouw F.T., Kamp M., van Dijk-Moes R.J.A. et al.* Delayed Exciton Emission and Its Relation to Blinking in CdSe Quantum Dots // *Nano Letters*. — 2015. — nov. — Vol. 15, no. 11. — Pp. 7718–7725. — URL: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03818.

103. *Canneson D., Biadala L., Buil S. et al.* Blinking suppression and biexcitonic emission in thick-shell CdSe/CdS nanocrystals at cryogenic temperature // *Physical Review B*. — 2014. — jan. — Vol. 89, no. 3. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevb.89.035303.

104. *Delikanli S., Akgul M.Z., Murphy J.R. et al.* Mn2+-Doped CdSe/CdS Core/Multishell Colloidal Quantum Wells Enabling Tunable Carrier–Dopant Exchange Interactions // *ACS Nano*. — 2015. — dec. — Vol. 9, no. 12. — Pp. 12473–12479. — URL: https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05903.

105. *Hutter E.M., Bladt E., Goris B. et al.* Conformal and Atomic Characterization of Ultrathin CdSe Platelets with a Helical Shape // *Nano Letters*. — 2014. — nov. — Vol. 14, no. 11. — Pp. 6257–6262. — URL: https://doi.org/10.1021/nl5025744.

106. *She C., Fedin I., Dolzhnikov D.S. et al.* Low-Threshold Stimulated Emission Using Colloidal Quantum Wells // *Nano Letters*. — 2014. — may. — Vol. 14, no. 5. — Pp. 2772–2777. — URL: https://doi.org/10.1021/nl500775p.

107. *Malko A.V., Mikhailovsky A.A., Petruska M.A. et al.* From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystal quantum dot solids // *Applied Physics Letters*. — 2002. — aug. — Vol. 81, no. 7. — Pp. 1303–1305. — URL: https://doi.org/10.1063/1.1497708.

108. *Kazes M., Oron D., Shweky I., Banin U.* Temperature Dependence of Optical Gain in CdSe/ZnS Quantum Rods // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2007. — jun. — Vol. 111, no. 22. — Pp. 7898–7905. — URL: https://doi.org/10.1021/jp070075q.

109. *Guzelturk B., Kelestemur Y., Olutas M. et al.* Amplified Spontaneous Emission and Lasing in Colloidal Nanoplatelets // *ACS Nano*. — 2014. — jul. — Vol. 8, no. 7. — Pp. 6599–6605. — URL: https://doi.org/10.1021/nn5022296.

110. *Соколикова М.С., Васильев Р.Б., Гаськов А.М.* Синтез квазидвумерных коллоидных наночастиц селенида кадмия и формирование сульфидного монослоя на их поверхности // *Журнал Неорганической Химии*. — 2014. — Т. 59, № 5. — С. 577–582.

111. *O'Connor D.V., Phillips D.* Time-correlated single photon counting // *Applied Optics*. — 1986. — Vol. 25. — Pp. 460–463.

112. *Schanda J.* Colorimetry: Understanding the CIE System. — John Wiley & Sons, Inc., 2007. — jul. — URL: https://doi.org/10.1002/9780470175637.

113. *Zolot'ko A.S., Kitaeva V.F., Kroo N. et al.* The effect of an optical field on the nematic phase of the liquid crystal OCBP // *JETP Lett*. — 1980. — Vol. 32, no. 2. — Pp. 158–162.

114. *Короленко П.В.* Оптика когерентного излучения // *М.: Изд-во Московского университета*. — 1997.

115. *Forrest S.R.* The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic // *Nature*. — 2004. — apr. — Vol. 428, no. 6986. — Pp. 911–918. — URL: https://doi.org/10.1038/nature02498.

116. *Berntsen A., Croonen Y., Liedenbaum C. et al.* Stability of polymer LEDs // *Optical Materials*. — 1998. — jan. — Vol. 9, no. 1-4. — Pp. 125–133. — URL: https://doi.org/10.1016/s0925-3467(97)00082-7.

117. *Guzelturk B., Erdem O., Olutas M. et al.* Stacking in Colloidal Nanoplatelets: Tuning Excitonic Properties // *ACS Nano*. — 2014. — dec. — Vol. 8, no. 12. — Pp. 12524–12533. — URL: https://doi.org/10.1021/nn5053734.

118. *Jana S., Phan T.N.T., Bouet C. et al.* Stacking and Colloidal Stability of CdSe Nanoplatelets // *Langmuir*. — 2015. — sep. — Vol. 31, no. 38. — Pp. 10532–10539. — URL: https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02152.

119. *Poles E., Selmarten D.C., Mićić O.I., Nozik A.J.* Anti-Stokes photoluminescence in colloidal semiconductor quantum dots // *Applied Physics Letters*. — 1999. — aug. — Vol. 75, no. 7. — Pp. 971–973. — URL: https://doi.org/10.1063/1.124570.

120. *Biadala L., Lium F., Tessier M.D. et al.* Recombination Dynamics of Band Edge Excitons in Quasi-Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets // *Nano Letters*. — 2014. — mar. — Vol. 14, no. 3. — Pp. 1134–1139. — URL: https://doi.org/10.1021/nl403311n.

121. *Lee K.-H., Lee J.-H., Kang H.-D. et al.* Over 40 cd/A Efficient Green Quantum Dot Electroluminescent Device Comprising Uniquely Large-Sized Quantum Dots // *ACS Nano*. — 2014. — may. — Vol. 8, no. 5. — Pp. 4893–4901. — URL: https://doi.org/10.1021/nn500852g.

122. *Ekimov A.I., Kudryavtsev I.A., Efros Al.L. et al.* Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions // *Journal of the Optical Society of America B*. — 1993. — jan. — Vol. 10, no. 1. — P. 100. — URL: https://doi.org/10.1364/josab.10.000100.

123. *Achtstein A.W., Prudnikau A.V., Ermolenko M.V. et al.* Electroabsorption by 0D, 1D, and 2D Nanocrystals: A Comparative Study of CdSe Colloidal Quantum Dots, Nanorods, and Nanoplatelets // *ACS Nano*. — 2014. — aug. — Vol. 8, no. 8. — Pp. 7678–7686. — URL: https://doi.org/10.1021/nn503745u.

124. *Bloembergen N.* Nonlinear optics and spectroscopy // *Reviews of Modern Physics*. — 1982. — jul. — Vol. 54, no. 3. — Pp. 685–695. — URL: https://doi.org/10.1103/revmodphys.54.685.

125. *Isaev A.* Cumulative electronic non-linearity of CdSe/ZnS quantum dots // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2013. — may. — Vol. 46, no. 21. — P. 215301. — URL: https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/21/215301.

126. *Витухновский А.Г., Исаев А.А., Лебедев В.С.* Светоиндуцированная нелинейность квантовых точек CdSe/ZnS с миллисекундным временем релаксации // *Nanotechnologies in Russia*. — 2008. — Dec. — Т. 3, № 11-12. — С. 158–165. — URL: https://doi.org/10.1134/S1995078008110128.

127. *Zolot'ko A. S., Budagovsky I. A., Ochkin V. N. et al.* Light-Induced Director Reorientation in Nematic Liquid Crystals Doped with Azobenzene-Containing Macromolecules of Different Architecture // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. — 2008. — sep. — Vol. 488, no. 1. — Pp. 265–278. — URL: https://doi.org/10.1080/15421400802241126.

128. *Osad'ko I.S.* Blinking fluorescence of single molecules and semiconductor nanocrystals // *Physics-Uspekhi*. — 2006. — Vol. 49, no. 1. — P. 19. — URL: https://doi.org/10.1070/pu2006v049n01abeh002088.

129. *Sheik-Bahae M., Hagan D.J., Van Stryland E.W.* Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption // *Physical Review Letters*. — 1990. — jul. — Vol. 65, no. 1. — Pp. 96–99. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevlett.65.96.

130. *Garcia Ramirez E.V., Arroyo Carrasco M.L., Mendez Otero M.M. et al.* Far field intensity distributions due to spatial self phase modulation of a Gaussian beam by a thin nonlocal nonlinear media // *Optics Express*. — 2010. — oct. — Vol. 18, no. 21. — P. 22067. — URL: https://doi.org/10.1364/oe.18.022067.

131. *Волков В.А.* Коллоидная химия. — М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2001.

132. *Wang K., Huang S., Zhang Y. et al.* Multicolor fluorescence and electroluminescence of an ICT-type organic solid tuned by modulating the accepting nature of the central core // *Chemical Science*. — 2013. — Vol. 4, no. 8. — P. 3288. — URL: https://doi.org/10.1039/c3sc51091c.

133. *Shirasaki Y., Supran G.J., Tisdale W.A., Bulović V.* Origin of Efficiency Roll-Off in Colloidal Quantum-Dot Light-Emitting Diodes // *Physical Review Letters*. — 2013. — may. — Vol. 110, no. 21. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevlett.110.217403.

134. *Miller D.A.B., Chemla D.S., Damen T.C. et al.* Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures // *Physical Review B*. — 1985. — jul. — Vol. 32, no. 2. — Pp. 1043–1060. — URL: https://doi.org/10.1103/physrevb.32.1043.

## Список рисунков