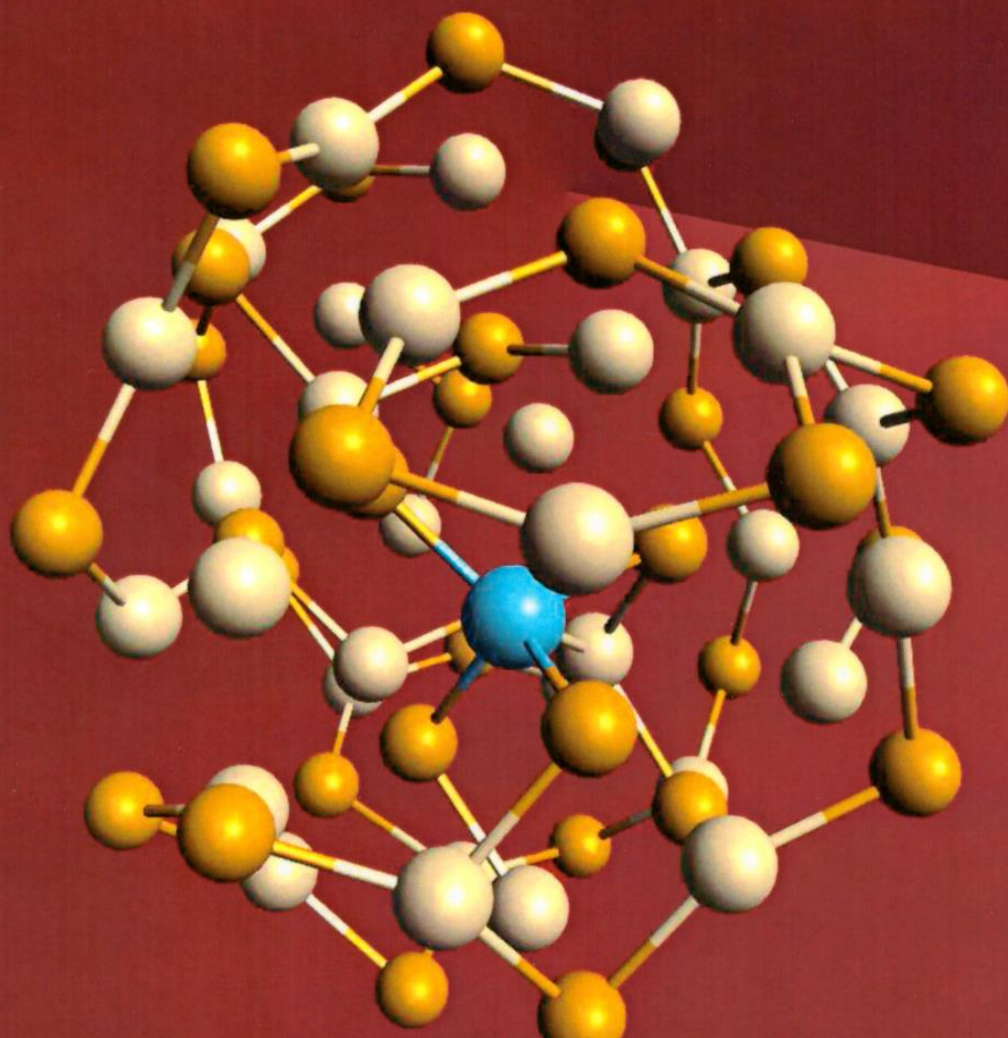


Д. В. Корбутяк, О. В. Коваленко,
С. І. Будзуляк, О. В. Мельничук

Наноструктури напівпровідникових сполук A_2B_6



**Корбутяк Д. В., Коваленко О. В.,
Будзуляк С. І., Мельничук О. В.**

**НАНОСТРУКТУРИ
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК A_2B_6**

Монографія

**Ніжин
Видавництво НДУ ім. М. Гоголя
2020**

УДК 535.3; 538.958
К66

*Затверджено до друку Вченою радою
НДУ ім. М. Гоголя
(протокол № 9 від 30.01. 2020 р.)
Затверджено до друку Вченою радою
Інституту фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
(протокол № 9 від 11.12.2019 р.).*

Рецензенти:

ЛИТОВЧЕНКО Володимир Григорович, доктор ф.-м. н, професор, чл.-кор.
НАН України, головний науковий співробітник ІФН ім. В. Є. Лашкарьова
НАН України;

ЗАЯЧУК Дмитро Михайлович, доктор ф.-м. н, професор кафедри електронних
засобів інформаційно-комп'ютерних технологій Національного університету
«Львівська політехніка»;

ЛЕПІХ Ярослав Ілліч, доктор ф.-м. н, професор, директор Міжвідомчого
науково-навчального фізико-технічного центру МОН і НАН України при
ОНУ ім. І. І. Мечникова.

Корбутяк Д. В., Коваленко О. В., Будзуляк С. І., Мельничук О. В.

К66 Наноструктури напівпровідникових сполук A_2B_6 : монографія /
Д. В. Корбутяк, О. В. Коваленко, С. І. Будзуляк, О. В. Мельничук. – Ніжин:
Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2020. – 183 с.
ISBN 978-617-527-223-7

У монографії систематизовано сучасні досягнення у фізиці і технології
нанорозмірних структур на основі напівпровідникових сполук A_2B_6 , які в останні
десятиліття знаходять широке застосування в оптоелектроніці, нанофотоніці, біології,
медицині тощо. Описано результати розробок технологічних способів синтезу
нанокристалів A_2B_6 , напівпровідниково-металевих наноструктур, дослідження їх
люмінесцентних характеристик та практичних застосувань для виготовлення
нанокристалічних світлодіодів і низькопорогових лазерів.

Книга розрахована на студентів старших курсів фізичних і фізико-технічних
спеціальностей, аспірантів та наукових працівників, які працюють в галузі фізики і
нанофотоніки.

The monograph summarizes the modern advances in physics and technology of nanoscale
structures based on A_2B_6 semiconductor compounds, which in recent decades are widely used in
optoelectronics, nanophotonics, biology, medicine, etc. The results of development of
technological methods of synthesis of A_2B_6 nanocrystals, semiconductor-metal nanostructures,
study of their luminescent characteristics and practical applications for the manufacture of
nanocrystalline LEDs and low-threshold lasers are described.

The book is intended for senior students of physical and physical-technical specialties,
post-graduate students and researchers, working in the field of physics and nanophotonics.

ISBN 978-617-527-223-7

УДК 535.3; 538.958

© Корбутяк Д. В., Коваленко О. В.,
Будзуляк С. І., Мельничук О. В., 2020
© Інституту фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, 2020
© НДУ ім. М. Гоголя, 2020

ПЕРЕДМОВА

В останні десятиліття надзвичайно стрімко розвивається фізика твердотільних наноструктур (НС), що пов'язано з широкими можливостями їх практичного використання в оптоелектроніці, нанофотоніці, біології, медицині тощо. Детальні дослідження НС високочутливими оптичними, електрофізичними, рентгеноструктурними та іншими методами привели до формування нового напрямку у фізиці твердого тіла – нанофізика і нанофотоніка. Унікальні фізичні властивості низькорозмірних систем стимулювали розвиток технології виготовлення наноструктур різного типу, зокрема, нанокристалів (НК) різної форми, нанодротів, квантових точок (КТ).

Квантовими точками називають наноструктури з середнім розміром по ансамблю, співмірним з довжиною збереження когерентності електронних збуджень. Це відповідає нанометровій шкалі розмірів. У свою чергу, факт збереження когерентності збуджень сприяє можливості керування електронними властивостями шляхом зміни форми і розміру нанооб'єктів внаслідок реалізації так званого квантово-розмірного ефекту. Перехідним структурним рівнем в ієрархії матерії між атомно-молекулярним і нанокристалічним є нанокластери. У деякій монографічній літературі прийнято вважати, що нанокластерні структури – це об'єкти, які складаються від кількох атомів до агрегатів з середнім розміром 1 нм, властивості яких змінюються при зміні кількості атомів, що їх утворюють. Енергетичний спектр КТ принципово відрізняється від об'ємного напівпровідника. Електрон у КТ веде себе як в тривимірній потенціальній ямі. Є декілька стаціонарних рівнів енергії електронів і дірок з характерною відстанню між ними, що визначається виразом $h^2/(2md^2)$, де d – розмір квантової точки. Отже, енергетичний спектр КТ залежить від її розмірів, тому частотами переходів між рівнями, тобто довжиною хвилі поглинання або люмінесценції, легко керувати, змінюючи розмір КТ.

На сьогоднішній день достатньо добре вивчені і знайшли широке застосування КТ A_2B_6 , які характеризуються високою інтенсивністю випромінювання та добре відпрацьованою технологією їх виготовлення. Для КТ A_2B_6 найбільш поширеними методами синтезу є ті, що не потребують високовартісних технологічних установок: метод колоїдної хімії, метод газофазної епітаксії, метод піролізу аерозолу, механосинтез та ін. Крім того, широко застосовується золь-гель технології створення нанокомпозитних систем, що містять КТ напівпровідникових матеріалів A_2B_6 , синтез КТ «ядро – оболонка» (наприклад, CdSe/ZnS, CdTe/CdSe) з просторово-розділеними носіями заряду, використання методу селективної інтердифузії атомів між шарами квантових ям і т.д.

Одним із найбільш чутливих методів визначення енергетичних характеристик носіїв заряду, екситонних станів, домішкових центрів, власних дефектів, електрон-фононної взаємодії є фотолюмінесценція (ФЛ). Наявність розмірного квантування у двовимірних, одновимірних та нульвимірних

структурах фіксується за енергетичним положенням відповідних ліній у спектрах фотолюмінесценції. Це дає можливість прямо визначати енергії квантованих станів носіїв заряду в досліджуваних структурах. На даний час такі дослідження є загальноприйнятими і використовуються як своєрідний «тест» щодо прояву квантово-розмірних ефектів.

Важливим параметром для нанокристалів є зсув Стокса – збільшення довжини хвилі випромінювання тіла в порівнянні з довжиною хвилі поглинутого світла. Поряд із такими параметрами, як положення максимуму смуги фотолюмінесценції та її інтенсивність, зсув Стокса, на перший погляд, видається не надто інформативним параметром. Однак саме цей параметр у разі наносистем на даний час залишається недостатньо вивченим, хоча його природа в об'ємних матеріалах встановлена досить давно. Зокрема, якщо величина електрон-діркового переходу у випадку НК збільшується в декілька разів у порівнянні зі своїм об'ємним значенням, то зсув Стокса при цьому може збільшуватися на декілька порядків величини.

Серед великої кількості практичних застосувань КТ A_2B_6 чільне місце займають світловипромінюючі пристрої: світлодіоди, джерела білого світла, низькопорогові лазери. Ідея використання КТ, як джерела світла, вперше запропонована на початку 90-х років ХХ ст. На першому етапі КТ застосовували в ІЧ-фотодатчиках, світловипромінюючих діодах і матрицях. Починаючи з 2000-х років така технологія послужила основою при створенні дисплеїв для телевізійних панелей, цифрових камер та інших пристроїв відображення інформації. Завдяки виключно вузькому спектру випромінювання монодисперсних КТ (ширина смуги на половині максимуму інтенсивності випромінювання становить 18 – 30 нм) світлодіоди створюють насичені кольори, що мають набагато кращу спектральну чистоту, ніж рідкі кристали або органічні світлодіоди. Крім того, значними перевагами КТ-світлодіодів є такі: високий коефіцієнт корисної дії, низьке енергоспоживання, довгий термін служби, швидкодія, стійкість до вібрацій та ударів, керований профіль світлового пучка, одержання випромінювання практично довільного кольору шляхом вибору матеріалу КТ та їх розмірів. Джерела білого світла можна отримати шляхом адитивного змішування кольорів червоного, зеленого і синього, що їх випромінюють КТ різних розмірів одного і того ж матеріалу або КТ різних напівпровідникових сполук. Основною проблемою такого способу є необхідність стабілізації КТ для запобігання утворення нелюмінесцюючих кластерів. Стабілізація може бути досягнута або покриттям КТ шаром поверхнево активної речовини, або оболонкою, що має високу спорідненість з матрицею, в якій вони знаходяться. Розроблено ще один спосіб створення джерела білого світла. Звичайні «холодні» світлодіоди, які випромінюють у синій області, покривають шаром напівпровідникових квантових точок або сумішшю квантових точок з полімерами (люмінофорами). При цьому КТ, поглинаючи синє світло, випромінюють у більш довгохвильовій ділянці спектра. Змінюючи параметри КТ (розміри, матеріал), можна легко контролювати спектр вихідного випромінювання, зокрема, зміщувати його в жовтий бік, не

зменшуючи ефективність всього приладу. Таким способом можна отримати приємне для очей біле світло – подібне до спектра випромінювання традиційних ламп розжарювання.

Велику кількість робіт, опублікованих в останні роки, присвячено розробці низькопорогових лазерів на основі КТ A_2B_6 . Зацікавленість до таких розробок було вмотивовано ранніми теоретичними дослідженнями, в яких передбачено низку переваг КТ-лазерів порівняно з лазерами на основі квантових дротів, квантових ям і об'ємних матеріалів. Особливістю лазерів на основі КТ є те, що в них практично всі стани, які зайняті електронами, беруть участь у генерації випромінювання. Це приводить до зменшення втрат енергії накачки і відповідного зменшення порога генерації. Порівняно з лазерами на основі об'ємних структур КТ-лазери характеризуються більшим коефіцієнтом підсилення, меншим рівнем шуму, нечутливістю до коливань температури, ними легше керувати (змінювати довжину хвилі випромінювання шляхом зміни розмірів КТ), ніж традиційними напівпровідниковими лазерами.

Одним із основних напрямків новітньої фізики, так званої четвертої промислової революції, є створення гібридних напівпровідниково-металевих наноструктур різного типу і з'ясування механізмів випромінювальних і безвипромінювальних процесів у них, знаходження шляхів підвищення інтенсивності їх фотолюмінесценції та розробка способів керування спектром випромінювання таких наноструктур шляхом легування напівпровідникових нанокристалів різними домішками. Незважаючи на наявні вагомні успіхи, основною рисою цього етапу є те, що швидкий емпіричний розвиток відповідних нанотехнологій значно випереджає розуміння суті фізичних процесів, які впливають на властивості нанооб'єктів і наноструктур, отриманих за допомогою цих нанотехнологій. Це зумовлено складністю і багатогранністю взаємодій у сучасних гібридних наноструктурах, конкурентним характером багатьох процесів, що відбуваються в них, великою кількістю чинників, що впливають на ці процеси і т.п.

В останні роки опубліковано велику кількість робіт, в тому числі оглядів, монографій, навчальних посібників, присвячених сучасним досягненням фізики і технології квантово-розмірних шарів, наносистем, квантових точок різних напівпровідникових матеріалів, фулеренів, вуглецевих нанотрубок тощо. В даній монографії зроблено спробу систематизувати найбільш важливі, з точки зору авторів, результати технологічних розробок, досліджень люмінесцентних характеристик наноструктур A_2B_6 , гібридних напівпровідниково-металевих наноструктур і їх застосувань для виготовлення НК-світлодіодів та низькопорогових лазерів.

У першому розділі розглянуті основні методи синтезу нанокристалів A_2B_6 . Найбільш поширеним методом синтезу НК A_2B_6 є метод колоїдного синтезу. Цей метод достатньо дешевий і водночас дозволяє отримати високоякісні наноструктури. Взаємодія поверхневих органічних молекул з неорганічним ядром наночастинки суттєво впливає на випромінювальні та

безвипромінювальні процеси в колоїдних нанокристалах. Кращу пасивацію і більший квантовий вихід люмінесценції забезпечує формування нанокристалів типу «ядро – оболонка» з гетеропереходом на межі поділу. Розглянуті також інші методи синтезу НК A_2B_6 : піроліз аерозолі, самопоширюваний температурний синтез, механосинтез.

Другий розділ присвячений опису загальних характеристик спектрів ФЛ і оптичного поглинання НК A_2B_6 залежно від їх розмірів. Приведені результати досліджень ФЛ колоїдних розчинів найбільш поширених НК A_2B_6 (CdTe, CdSe, CdS, ZnCdS), НК A_2B_6 типу «ядро – оболонка»: CdSe/CdS, CdTe/CdSe, CdS/ZnS, а також НК A_2B_6 , впроваджених у полімерні матриці. Вказані НК дозволяють отримати випромінювання практично в усьому видимому діапазоні.

У третьому розділі проаналізовані особливості зсуву Стокса в напівпровідникових НК. Акцент зроблено на найбільш вивчені НК CdTe. Проведено аналіз різних чинників, які впливають на величину зсуву Стокса в НК (розподіл за розмірами, поверхневі стани, обмінна взаємодія тощо). Описані результати експериментальних і теоретичних досліджень особливостей зсуву Стокса в НК CdTe.

Четвертий розділ присвячений опису практичних застосувань КТ A_2B_6 для виготовлення світлодіодів, які залежно від матеріалу КТ та їх розмірів можуть випромінювати в широкому діапазоні спектра (від УФ- до ІЧ-спектра випромінювання) та білих світлодіодів.

У п'ятому розділі розглянуто приклади практичних застосувань КТ A_2B_6 у лазерних структурах. Розглянуті лазерні структури з накачкою електронним пучком та з оптичною накачкою. При формуванні лазерних структур перспективними вважаються системи, в яких КТ розміщується безпосередньо в активній області квантових надграток. Приведені також особливості формування і основні параметри 2D-лазерів.

Шостий розділ містить опис основних характеристик нового типу наносистем – гібридних напівпровідниково-металевих наноструктур та способи їх формування. Розраховані коефіцієнти підсилення екситонного випромінювання в гібридних наноструктурах залежно від розмірів напівпровідникових КТ і металевих наночастинок та відстані між ними. Розглянутий також нетривіальний ефект – мерехтіння екситонного випромінювання КТ в околі металевих наночастинок.

Книга розрахована на студентів старших курсів фізичних і фізико-технічних спеціальностей. Автори мають надію, що вона буде корисною також для аспірантів і наукових працівників, які працюють в галузі нанофізики і нанофотоніки.

РОЗДІЛ 1

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛІВ A_2B_6

1.1. Технологія синтезу колоїдних нанокристалів A_2B_6

Важливою умовою успіху в розвитку наноелектроніки є розробка технології синтезу високоякісних наночастинок з необхідною дисперсністю, високою стабільністю, можливістю контролю поверхні та керування зміни складу таких наночастинок. Напівпровідникові нанокристали (НК) II – VI, стабілізовані тіолами, повністю підлягають виконанню цих вимог. Колоїдні НК халькогенідів кадмію (CdS, CdSe, CdTe) синтезуються різним типом тіолів, що дає можливість змінювати функціональні групи на поверхні таких нанокристалів і, таким чином, регулювати хімічну поведінку частинок.

Процес синтезу для всіх НК групи A_2B_6 проходить аналогічно: сіль потрібного металу розчиняють у воді за наявності стабілізаторів. Основний розчин очищують за допомогою продування інертним газом перед тим, як вводиться джерело халькогеніду. Нагрівання реакційної суміші може застосовуватися для ініціювання росту частинок у розчині. Сполуки, отримані цим методом, включають відповідно CdS [1], CdSe [2], CdTe [3 – 5], HgSe [6], HgTe [7], і CdHgTe [8].

В основу синтезу НК A_2B_6 покладено взаємодію йонів Cd^{2+} та йонів халькогенідів (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) у лужному середовищі за наявності пасиватора (наприклад, тіогліколевої кислоти) HS–R, де R – органічний радикал, який в загальному випадку залежить від природи тіолу, цистеїнів або інших меркаптопохідних. При цьому водний розчин йонів Cd^{2+} готують шляхом розчинення солі металу $CdCl_2$ (або CdI_2) в дейонізованій воді за підвищених температур (рис. 1.1).

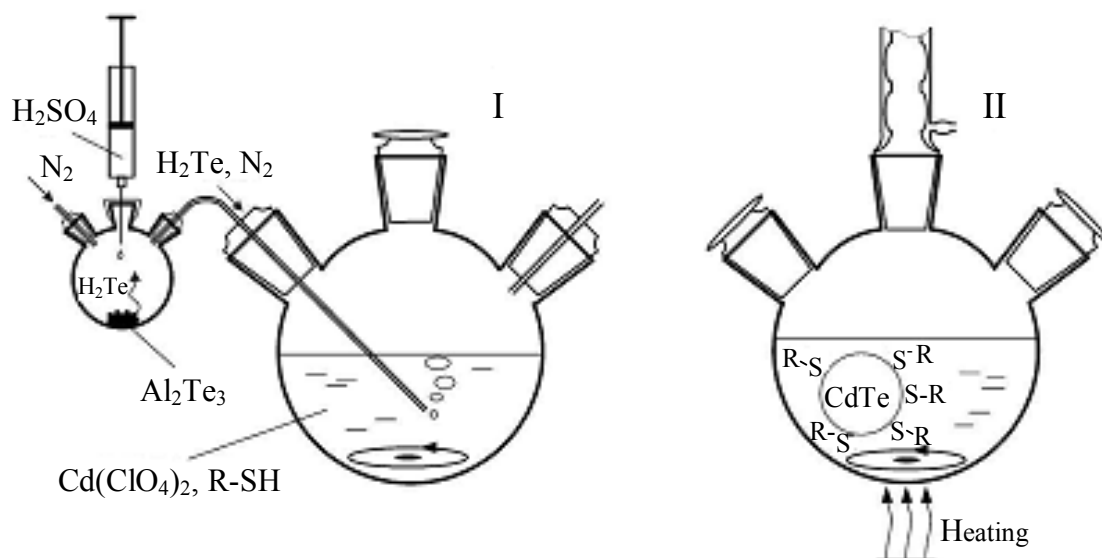


Рис. 1.1. Схематичне подання синтезу НК CdTe, пасивованих тіолами. Перший етап: формування прекурсорів CdTe шляхом введення газу H_2Te у водному розчині прекурсорів Cd разом з тіолами; другий етап: формування і ріст НК CdTe [10]

У результаті отримуємо сіль $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, яка характеризується моноклінним типом елементарної комірки з розгалуженими водневими зв'язками [9]. При розчиненні у воді меркаптопохідних відбувається заміщення молекул води, які знаходяться в октаедричному оточенні Cd^{2+} (рис. 1.2).

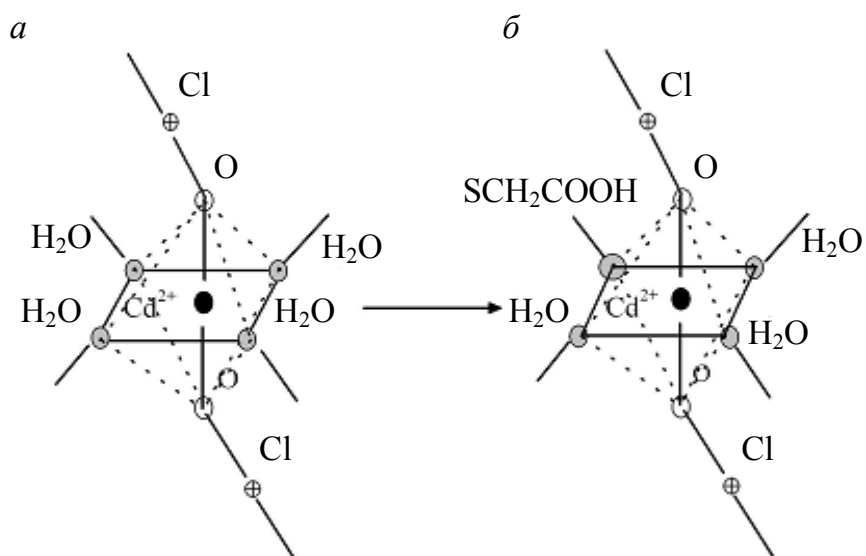
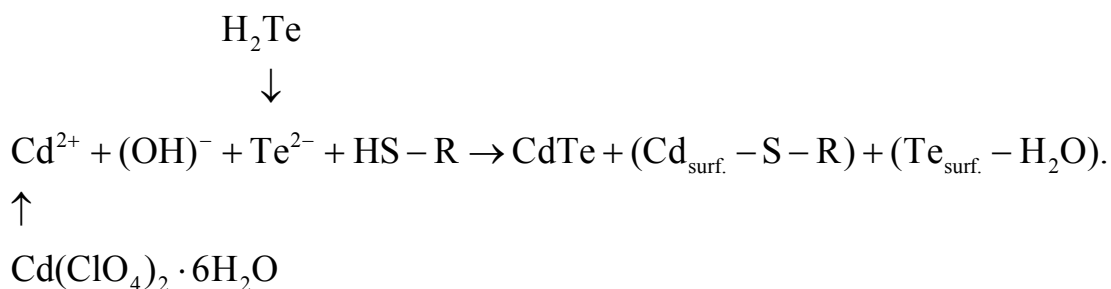


Рис. 1.2. Фрагмент октаедричної забудови атомів Cd^{2+} у солі $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до (а) і після (б) введення молекул тіоглікової кислоти

При подальшому пропусканні через розчин газу (наприклад, H_2Te) відбувається спонтанне утворення НК CdTe нанометрових розмірів.

Процес синтезу НК можна схематично подати так:



Два останніх члени відображають пасивацію поверхневих атомів кадмію і телуру відповідно молекулами HS-R та H_2O .

Розмір НК можна контролювати, змінюючи концентрацію Cd^{2+} , тіолів, рН розчину або час протікання реакції. Атоми сірки, яка входить до складу тіолів, утворюють зв'язки з поверхневими атомами кадмію НК CdTe . Це запобігає злипанню НК і зменшує дисперсію їх розмірів. Таким чином, ріст НК A_2B_6 внаслідок хімічних реакцій у водному розчині можна описати тристадійним процесом [11, 12].

На першому етапі в перенасиченому розчині відбувається утворення мікрозародків (кластерів CdTe , CdSe або CdS) з іонів Cd^{2+} та іонів відповідних халькогенідів. На другому етапі має місце збільшення розмірів кластерів зі зменшенням ступеня перенасичення розчину. Ці два процеси пов'язані з виштовхуванням молекул води та тіолів і визначаються вільною

енергією перенасиченого розчину, аналогічно до механізму, запропонованому для синтезу наночастинок SiO_2 в колоїдних розчинах [13]. Протягом цих етапів утворюються кластери CdTe докритичного розміру з сильною розвиненістю поверхні [11, 12, 14]. На третьому етапі, після досягнення критичного розміру, відбувається збільшення розмірів кластерів шляхом дифузійного масоперенесення від малих кластерів до більших (розчинення малих кластерів у більших) згідно з механізмом Ліфшица–Сльозова [15], що стимулюється зменшенням вільної поверхневої енергії НК.

Оскільки процес росту таких НК CdTe наближається до рівноважного, то слід очікувати більш швидкий ріст кристалографічних граней НК з найменшою мінімальною поверхневою енергією. Рентгеноструктурні дослідження показали, що, наприклад, НК CdTe малих розмірів характеризуються кубічною (сфалеритною) структурою, для якої такими поверхнями є грані $\{111\}$ [16].

Пасиватори, які безпосередньо не впливають на процес росту, відіграють важливу роль у структурній досконалості НК. По-перше, вони у вихідному розчині є «лігандами» катіонів. Утворюючи комплекси з катіонами, проміжні агенти дозволяють контрольованим чином стабілізувати початковий ріст кластерів A_2B_6 . Використання проміжних агентів безпосередньо у процесі синтезу НК A_2B_6 дозволяє пасивувати поверхневі обірвані зв'язки НК, що підвищує квантову ефективність люмінесценції і підсилює їх стійкість до дії зовнішнього середовища [17, 18]. Тип та концентрація пасиватора впливають на дисперсію розмірів НК. Огляд літературних даних свідчить про наявність широкого набору пасиваторів, які використовуються для синтезу (на прикладі НК CdTe , табл. 1.1).

Варто зазначити, що для сполук групи A_2B_6 можуть отримуватися НК і без використання проміжних агентів [18], але у цьому випадку НК мають низьку структурну якість і низьку квантову ефективність люмінесценції. Отже, змінюючи співвідношення молярних концентрацій солей катіонів та пасиваторів або рН розчину, можна контрольованим чином модифікувати умови оптимальної термодинамічної рівноваги росту НК [19, 20], тобто змінювати розміри та дисперсію НК.

Пошук загального методу післяростової обробки для фракціонування нанокристалів на основі певного розміру є необхідним для використання дійсно монодисперсних нанокристалів з метою зменшення невизначеності висновків, зроблених з експериментальних досліджень. Нанокристали, які є нерозчинними в рідині, важко піддаються фракціонуванню. Насправді спроби очистити заряджені стабілізовані нанокристали (наприклад, шляхом діалізу) неминуче приводять до незворотного осадження кристалітів. Наявність нанокристалів, які просторово стабілізовані, тобто редисперговані, дозволяє проводити післяростову обробку. Традиційні методи розділення, такі як хроматографія та центрифугування, не можуть бути адаптовані для нанокристалічних систем. Відцентрова сепарація в принципі можлива, проте є надто громіздкою [29].

Таблиця 1.1. Пасиватори для НК CdTe та їх властивості

Пасиватор	pH	Стабільність	Поверхневий заряд	Типовий квантовий вихід, %	Література
2-меркаптоетанол	11,2–11,8	стабільні	негативний (у лузі)	<1	[21]
1-тіогліцерол	11,2–11,8	стабільні	негативний (у лузі)	3	[22, 23]
суміш (1:1) 1-тіогліцерол та 2,3-димеркапто-1-пропанол	11,2–11,8	помірно стабільні	слабо негативний (у лузі)	6	[24, 25]
тіогліколева кислота (ТГК)	11,2–11,8	стабільні	негативний	10–70	[23]
2-меркаптоетиламін (МА)	5,6–5,9	помірно стабільні	позитивний	10	[25]
L-цистеїн (L-Cys)	11,2–11,8	помірно стабільні	негативний або позитивний (залежно від pH)	10	[26]
2-(диметиламіно-)етанетіол	5,0–6,0	нестабільні	позитивний	30	[10]
аміноетанетіол (АЕТ)	–	помірно стабільні	позитивний	20–40	[27]
гексанетіол (НТ)	–	помірно стабільні	позитивний	15	[27]
суміш ТГК та натрій цитрат	11,5	помірно стабільні	негативний	30	[28]

Оптимальним методом післяростової обробки є розмірно-селективне осадження. За цим методом відбувається змішування двох рідин, одна з яких здатна розчиняти наночастинки, а друга викликає їх осадження. При диспергуванні в такій суміші нанокристали повільно осідають, починаючи з найбільшого розміру. Збираючи нанокристали на поверхні, можна виділяти нанокристали певного розміру. Склад суміші розчинників визначає швидкість осадження і може відповідним чином змінюватись для отримання фракцій бажаного розміру [29].

Інші методи фракціонування включають стимульоване дозрівання та спектральне розкладання. Перший включає проведення рефлюксу частинок протягом тривалого часу для отримання монодисперсних нанокристалів. Метод спектрального розкладання використовує фотохімічне розкладання нанокристалів і, як правило, застосовується до напівпровідникових нанокристалів. Оскільки існує прямий зв'язок між розміром і поглинанням напівпровідникових нанокристалів, піддаючи золь інтенсивним опроміненням з довжиною хвилі поза максимумом, що приводить до розкладання наночастинок, які мають великий коефіцієнт поглинання за даної довжини хвилі. Ці частинки, зазвичай, є більшими або меншими потрібного розміру. Останні дві схеми можуть бути адаптовані для стабілізованих нанокристалів, оскільки вони можуть оброблятися в рідкому стані [29].

У роботі [10] у ролі додаткової обробки використовували рефлюксинг реакційної суміші при 100 °С на повітрі. Після 5 – 10 хв процесу формува-

лися НК CdTe з розміром, менш як 2 нм, які мали чіткий максимум поглинання близько 420 нм. Через 15 хв рефлюксингу після досягнення НК розміру 2 нм з'являлася люмінесценція з максимумом при 510 нм. Квантовий вихід ФЛ отриманих НК залежно від природи стабілізуючого агента знаходився в межах 3 – 10 %.

На стадії додаткової обробки для покращення властивостей НК застосовують різні способи. У роботі [5] показано, що квантовий вихід ФЛ НК CdTe, пасивованих ТГК, сильно залежить від кислотності середовища і збільшується в 5 разів (до 20 %) при зменшенні рН від 10,5 до 4,5 – 5,0. Залежну від рН інтенсивність флуоресценції відзначали також в [30], де досліджували НК CdTe, вкриті меркаптопропіоновою кислотою (МПК) або ТГК. Встановлено, що інтенсивність флуоресценції двох цих типів НК проходила через максимум при рН 4,5 для ТГК-покритих НК і рН 6,0 – для МПК-покритих НК.

Значне посилення флуоресценції НК може бути досягнуто при їх тривалому опроміненні УФ-світлом. Наприклад, у [31] повідомляється, що опромінення світлом ртутної лампи низького тиску НК CdTe, стабілізованих ТГК, у насичених азотом водних розчинах приводить до збільшення інтенсивності їх поглинання та люмінесценції. Більш ніж за 20 діб опромінення квантовий вихід ФЛ досягає 85 % за кімнатної температури. Цей ефект автори пов'язують з фотодеградацією ТГК і «звільненням» при опроміненні сульфід-йонів, в результаті чого поступово утворюються високолюмінесцентні НК CdTe/CdS зі структурою ядро – оболонка. Отримані НК дуже стійкі у водному розчині – їх оптичні властивості не змінювалися протягом 8 місяців.

У роботі [10] помітне покращення характеристик НК CdTe було досягнуто в процесі додаткової обробки вихідного розчину шляхом поєднання селективного осадження НК та їх УФ-опромінення. Селективне осадження проводиться за відомою процедурою поступового додавання «нерозчинного» розчинника [32, 33], при цьому більші НК осідають першими. Використовуючи цю методику, автори [10] змогли розділити первинний розчин на 10 – 12 фракцій, що містять НК різного середнього розміру з вузьким розподілом. Було встановлено, що у складі будь-якого первинного розчину, взятого після різних часів рефлюксингу і відповідно має в своєму складі НК, середні розміри яких помітно відрізняються, може бути виділена фракція НК, що мають максимальний квантовий вихід ФЛ (~ 25 – 30 %). Ця фракція завжди знаходиться приблизно всередині всіх відібраних фракцій незалежно від середнього розміру НК в первинному розчині. Крім того, ці високолюмінесцентні фракції характеризуються найкращою фотостабільністю порівняно з будь-якою іншою фракцією з цього первинного розчину. Квантова ефективність ТГК-стабілізованих НК може бути значно підвищена при опроміненні світлом 450 Вт ксенонової лампи (так званий, фотохімічний «етчінг»). Якщо зразки опромінювати фільтрованим світлом в ділянці межі смуги поглинання, то після 5 діб такої обробки відбувається як трикратне збільшення квантового виходу ФЛ (до

30 %), так і помітне звуження смуги флуоресценції первинного розчину. При цьому наголошується, що положення максимуму високолюмінесцентних фракцій, отриманих при фотохімічному «етчінгу», практично збігається з положенням смуг високолюмінесцентних фракцій, отриманих розмірно-селективним осадженням для одного і того ж первинного розчину. Якщо зразки експонуються поліхроматичним світлом, то ефективність люмінесценції зростає до 40 % при одночасному розширенні смуг поглинання і люмінесценції через різні швидкості «етчінгу» різних НК, що знаходяться в розчині. Відзначається, що колоїдні розчини отриманих НК не змінювали свої оптичні властивості протягом кількох місяців під час зберігання в темряві на повітрі за кімнатної температури. Невелика світлочутливість водних розчинів CdTe пов'язана з присутністю кисню і вільних молекул стабілізатора в розчині і може бути усунена при зберіганні в інертній атмосфері. Автори [10] вважають, що спостерігається покращання характеристик НК, зумовлених ліквідацією дефектних станів і формуванням CdS оболонки на поверхні НК CdTe у процесі їх фотохімічного «етчінгу».

1.2. Синтез колоїдних НК A_2B_6 типу «ядро – оболонка»

Властивостями нанокристалів можна керувати, здійснюючи їх покриття оболонкою з іншого матеріалу [34]. Матеріалом оболонки в такій структурі типу «ядро – оболонка» може бути метал, напівпровідник або оксид. Матеріал оболонки дозволяє отримувати покращені властивості нанокристалів. Наприклад, дефекти, локалізовані на поверхневих станах напівпровідникових НК, можуть бути перенесені до буферного шару матеріалу оболонки для отримання НК з вищим квантовим виходом випромінювання.

Як правило, покриття напівпровідникових нанокристалів здійснюється оболонкою, оскільки матеріал оболонки забезпечує «утримання» дефектів поверхневого шару, тим самим утримує поверхневі електронні стани поза межами забороненої зони. Для реалізації цієї схеми важливо, щоб ширина забороненої зони матеріалу оболонки була більшою, ніж основного матеріалу. Другою схемою є покриття нанокристалів шаром матеріалу з вужчою забороненою зоною, який забезпечує додаткову площу для делокалізації електронів та дірок.

Для отримання НК типу «ядро – оболонка» застосовуються різні методики. Ключовими вимогами до таких методик є такі: ідеальний метод повинен давати тільки наночастинки типу «ядро – оболонка», а не наночастинки твердого розчину; ріст шару оболонки повинен бути рівномірним для отримання монодисперсних нанокристалів типу «ядро – оболонка».

Утворення гетероструктур типу «ядро – оболонка» вперше продемонстровано в роботі [35] на прикладі наночастинок CdSe/ZnS і ZnS/CdSe. Такі наночастинки отримуються в результаті контрольованого осадження молекул напівпровідника одного типу (оболонка) на попередньо синтезовані наночастинки другого типу (ядро). Синтез оболонки здійснюють в колоїдному розчині методами, аналогічними розглянутим вище методам

синтезу однокомпонентних наночастинок. Кристалічні оболонки на нанокристалічному ядрі ростуть незважаючи на те, що сталі ґратки в CdSe й ZnSe відрізняються на 13 % [36].

Синтезовані також такі наночастинок типу «ядро – оболонка»: HgTe/CdS [37], ZnS/ZnO і ZnO/ZnSe [38, 39], TiO₂/SiO₂ і TiO₂/SnO₂ [40], TiO₂/ZnO [41]. Подібні гетеронаночастинок можуть бути, в свою чергу, покриті шаром ще одного напівпровідника.

1.3. Впровадження нанокристалів A₂B₆ у полімерні матриці

Для практичного застосування нанокристалічних матеріалів важливим технологічним етапом є розробка та дослідження ефективної та відтворюваної методики впровадження їх з колоїдного розчину в тверду матрицю. Одним із можливих підходів до розв'язання проблеми є одержання шарів полімернаночастинок на поверхні підкладки-носія.

У 1993 році Геро Дешер та Юрій Львов запропонували методику пошарового осадження плівок із розчинів, яка в іноземній літературі отримала назву layer-by-layer (LBL) deposition (рис. 1.3).

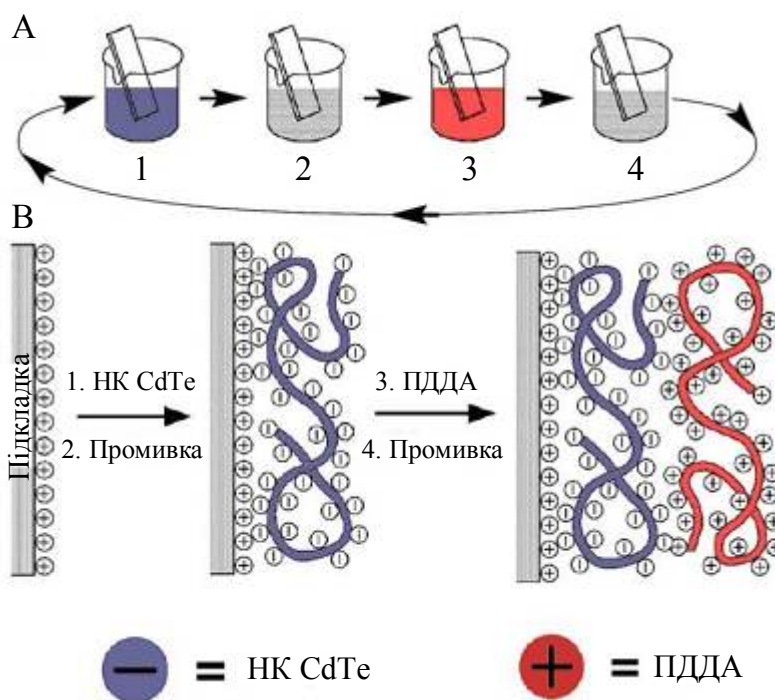


Рис. 1.3. Схематичне зображення циклічного процесу пошарового осадження плівок з колоїдних розчинів НК CdTe [44]

Суть методу полягає в послідовній адсорбції мономолекулярних шарів протилежно заряджених лінійних поліонів [42, 43].

Перші дослідження зроблено саме для поліелектролітів, а подальший розвиток методики дозволив отримати також моношари з багатьма іншими зарядженими компонентами, такими як біологічні макромолекули (протеїни, ензими, нуклеїнові кислоти) та неорганічні макройони. Пізніше метод

пошарового осадження було адаптовано для утворення шарів поліелектроліт-наночастинки, що відкрило принципово нові можливості одержання органо-неорганічних багатошарових систем із практично необмеженим потенціалом для конструювання супрамолекулярних функціональних матеріалів [45].

Рушійною силою формування таких плівок у першому наближенні є електростатична взаємодія протилежно заряджених компонентів системи на поверхні субстрату, а отже, вона може бути використана для більшості низькорозмірних об'єктів, що володіють у розчинах зарядом. Зокрема, для нанокристалів напівпровідників (CdTe, CdS, CdSe та інших) в останні роки вже одержано такі структури [46, 47]. За методикою пошарового осадження тонкі плівки – нанокристали – CdTe/полімер уперше отримано Гао зі співробітниками [48, 49]. При цьому використано «класичну» схему, яку описано вище (вільно самоорганізовані плівки). Згодом ці ж автори запропонували видозмінений варіант технології пошарового осадження – electric field directed layer-by-layer assembly (EFDLA), тобто пошарове осадження, спрямоване електричним полем [50 – 52]. За цією технологією вільна електростатична самоорганізація доповнюється електрофоретичним осадженням нанокристалів на поверхню субстрату. Нещодавно продемонстровано можливість використання отриманих у такий спосіб структур на основі CdTe як світловодів [53].

Виготовлення зразків з високим вмістом наноматеріалу – тривалий процес, оскільки мультишарова адсорбція відносно повільна (10 – 30 хв/моношар). Наприклад, нанесення 20 шарів триває близько 10 год, що зумовлює необхідність автоматизації цього процесу. Вітчизняними авторами Халавкою та ін. [54] було розроблено методику автоматичного нанесення плівок та застосовано її для вивчення впливу рН і концентрації полімеру на процес нанесення плівок полімер – наночастинка. Оптичні дослідження таких композитів показують збереження оптичних властивостей наночастинок кадмій телуриду. Відсутність зсуву спектрів поглинання в довгохвильову ділянку свідчить про те, що наночастинки надійно оточені полімером, і процес осадження не супроводжується їх агрегацією. Під час використання більш концентрованих розчинів полімеру формування плівок відбувається повільніше. При цьому краплини полімеру переносяться в розчин CdTe і відбувається його помутніння та коагуляція наночастинок. Тому автори вважають, що використання розчинів полімеру з концентрацією понад 3 % є недоцільним. За допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) даними авторами отримано зображення моношару ПДДА, а також моношарів ППДА/нано-CdTe з роздільною здатністю 0,5 нм. Для цих досліджень розчини наносили на слюдяну підкладку, вибір якої пояснюється гідрофільністю її поверхні, що максимально відтворює взаємодію полімер – гідроксильоване скло. Полімер утворює на поверхні субстрату рівномірний шар товщиною, менш як 1 нм, подальше осадження частинок CdTe також проходить рівномірно. Товщина одного бішару CdTe-ПДДА становить близько 18 нм.

Дослідження впливу значення рН полімеру на оптичні властивості полімерних плівок з НК CdTe показали, що за низьких значень рН полімеру

(менше 9) утворюються менш стабільні плівки (як правило, вони деградують у процесі утворення). При використанні розчинів ППДА зі значеннями рН = 11 утворюються стабільні плівки; на кривій поглинання спостерігається чіткий пік, якого немає у вихідному розчині. Це свідчить про розмір-селективність процесу. При рН = 10 пік розмивається і при рН = 9 пік поглинання взагалі відсутній, що свідчить про меншу стабільність утворених плівок. Плівки, нанесені при рН = 9 та рН = 10, нестабільні і з часом деградують [54].

Новий спосіб формування впорядкованих нанокластерів CdS, сегрегованих полімерною матрицею, з використанням йоннообмінних реакцій запропоновано в роботах [55, 56]. При цьому утворюються декілька груп кластерів із розмірами 2,9 і 4,7 нм.

1.4. Синтез НК A_2B_6 методом піролізу аерозолі

Отримання НК A_2B_6 методом ультразвукового піролізу аерозолі продемонструємо на прикладі оксиду цинку. Наноструктури на основі ZnO мають люмінесцентні, п'єзоелектричні та феромагнітні властивості. Їм притаманна висока радіаційна, хімічна й термічна стійкість, широке вікно прозорості тощо. Вони можуть володіти як *n*-, так і *p*-типом провідності, перспективні для створення випромінюючих структур в ультрафіолетовій області спектра, газових датчиків, елементів оптоелектроніки, пристроїв функціональної наноелектроніки й спінтроніки [57 – 59].

Як відомо, оксид цинку – діамагнітна речовина. Для цього матеріалу більшою мірою характерний *n*-тип провідності. Тому в процесі синтезу й легування актуальним технологічним завданням є одержання ZnO з *p*-типом провідності. Складність рішення цього завдання полягає в тому, що оксид цинку має більшу кількість природних точкових дефектів, що обумовлюють провідність *n*-типу. Він також схильний до ефекту самокомпенсації домішок, які обумовлюють *p*-тип провідності. При легуванні акцепторні домішки в ZnO виявляють тенденцію зв'язуватися з дефектами кристала й утворювати електрично неактивні комплекси.

У роботі [60] показано можливість створення *p*-типу провідності в наноплівках ZnO:Mn за рахунок легування їх азотом. Для одержання таких плівок застосовувався метод ультразвукового піролізу аерозолі. При цьому використовувався 0,5 молярний водяний розчин (0,5 М) ацетатів цинку й марганцю, в який додатково додавався ацетат амонію в кількості 2,5 М. На думку авторів роботи, легування акцепторною домішкою – азотом приводить до заміщення в кристалічній ґратці ZnO йонів кисню йонами азоту й появи в нанокристалах ZnO:Mn *p*-типу провідності.

Метод ультразвукового піролізу аерозолі заснований на термічному розкладанні розчину, що містить вихідні компоненти синтезованого матеріалу в потоці газу-носія [61]. Тверда фаза утворюється за рахунок випару розчинника й термолізу солей вихідних компонентів в атмосфері транспортного газу. Тому в цьому методі синтезу існує можливість впливу на фізичні властивості нанокристалів ZnO шляхом зміни типу транспортного

газу. Можливо, що дефіцит кисню при формуванні кристалічної ґратки ZnO в інертній атмосфері може привести до виникнення власних дефектів акцепторного типу й утворенню в отриманих зразках *p*-типу провідності.

Нами було отримано нанокристали ZnO і ZnO:Mn з *p*-типом провідності методом ультразвукового піролізу аерозолі при використанні різних видів газу-носія [62].

При синтезі чистих нанокристалів ZnO на першому етапі застосовувався інертний газ-носіє: гелій. При цьому з розчинів нітрату цинку $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ з концентраціями 0,3 М і 0,03 М були синтезовані два види нанопорошків ZnO. Розчини розпорошувалися ультразвуковим випромінювачем, що працює на частоті 1,7 МГц. Частиці аерозолі (діаметром $1 \div 5$ мкм) у потоці газу-носія (витрата 4,5 л/год) надходили в попередньо розігріту до температури $t = 650 \div 700$ °С піч. Час термічного синтезу в печі становив $7 \div 10$ с. Отримані частки нанопорошку ZnO відділялися від водяної пари й інших продуктів синтезу за допомогою фільтра з нержавіючої сітки, розігрітої до температури $t = 150 \div 200$ °С. Зображення часток синтезованих порошків, отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02, наведено на рис. 1.4.

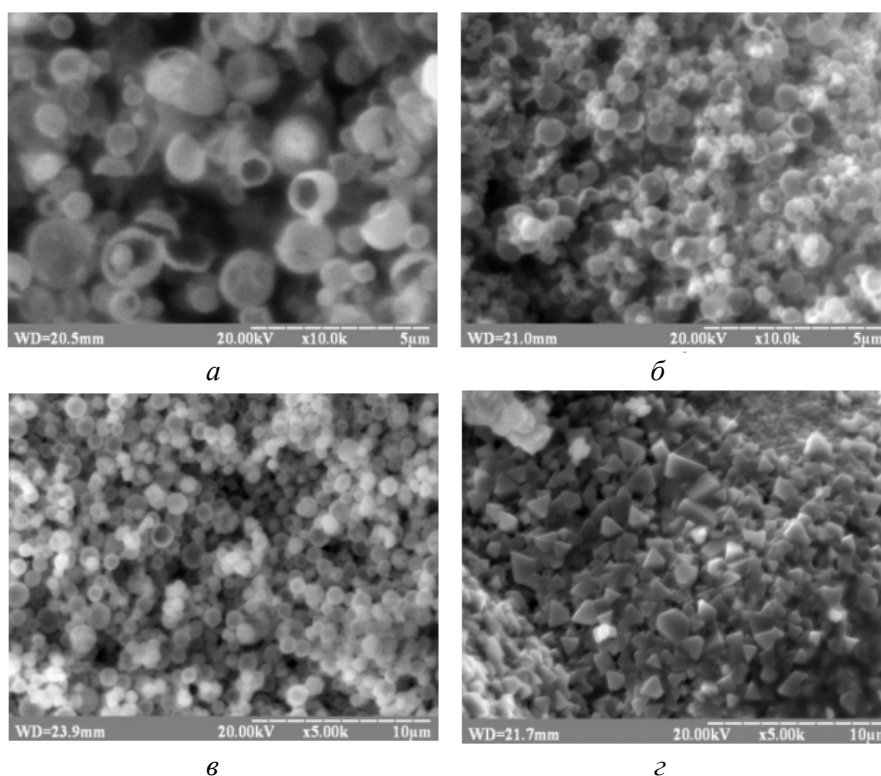


Рис. 1.4. Зовнішній вигляд часток порошку ZnO, отриманих з розчину, який містить нітрат цинку концентрацією 0,3 М (а) і 0,03 М (б), а також часток порошку ZnO:Mn, отриманих з розчину, який містить нітрат цинку з концентрацією 0,3 М і нітрату марганцю з концентрацією 0,01 М до (в) і після відпалу (г) у навколишній атмосфері

На наведених рисунках видно, що синтезовані частки нанопорошків мають сферичну форму. Розмір сферичних часток зменшується зі зниженням концентрації нітрату цинку в розчині, що відповідає висновкам роботи [61].

Діаметр сферичних часток дорівнює $1,0 \div 3,0$ мкм для розчину з концентрацією нітрату цинку $0,3$ М і $0,3 \div 1,0$ мкм для розчину з концентрацією нітрату цинку $0,03$ М відповідно (рис. 1.4). Рентгеноструктурні дослідження порошків, проведені на дифрактометрі ДРОН-2.0, показали, що нанопорошки ZnO мають кристалічну структуру з ґраткою типу вюрцит. Оцінка середніх розмірів нанокристалів ZnO, виконана за методом Шеррера [63, 64], показала, що для цих концентрацій речовини середні розміри кристалів, з яких складаються сферичні частки, дорівнюють $d \sim 56$ нм і $d \sim 37$ нм відповідно.

Процес легування та синтез нанопорошків ZnO:Mn відбувався з розчину нітрату цинку с концентрацією $0,3$ М, в який був доданий нітрат марганцю ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) у кількості, що відповідає концентрації йонів марганцю $0,01$ М. На початку зразки, леговані Mn, були отримані в інертному середовищі при газі-носії: гелій. У результаті термічного розкладання розчину, що містить нітрати цинку й марганцю, утворювались частки порошку, зовнішній вигляд яких наведено на рис. 1.4, в. Дані з дослідження морфології отриманих часток дозволяють зробити висновок про те, що частки порошку ZnO:Mn зберегли сферичну форму. Середній розмір сферичних часток виявився ~ 1 мкм, що, в свою чергу, менше, ніж розміри сферичних часток чистого нанопорошку ZnO з такою ж концентрацією нітрату цинку в розчині (рис. 1.4, а).

З технологічної точки зору було важливим визначити можливість легування нанопорошку ZnO йонами Mn у процесі синтезу. Для встановлення факту легування досліджувалися спектри ЕПР отриманих нанопорошків. Ці дослідження показали, що легування порошку ZnO йонами марганцю в процесі синтезу під час використання газу-носія: гелій не відбувається. Наступний відпал порошку в гелії за температури $t = 800$ °С протягом 1 год також не приводить до легування. Тільки після відпалу зразків на повітрі за температури $t = 800$ °С протягом 1 год у спектрах ЕПР було виявлено шість характерних ліній надтонкої структури йона Mn^{2+} , що свідчить про легування кристалів ZnO йонами марганцю. Таким чином, тільки після термообробки нами були отримані нанокристали ZnO:Mn. Спостережуваний спектр ЕПР для домішки Mn^{2+} в ZnO має наступні параметри: фактор спектроскопічного розщеплення $g = 2,001$, константа надтонкої структури $A = 65,94$ ерст. Дані параметри характерні для йонів Mn^{2+} у гексагональній ґратці оксиду цинку [65].

Зовнішній вигляд часток порошку ZnO:Mn після відпалу на повітрі наведено на рис. 1.4, г. Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок про те, що після відпалу часток порошку відбулася його перекристалізація, в результаті якої зі сферичних часток утворилися кристали різних форм росту. Середній розмір кристалів виявився $\sim 1 \div 2$ мкм, а розмір кристалітів, з яких вони складаються, збільшився до значення $d \sim 120$ нм.

Далі нами були проведені дослідження процесу синтезу нанопорошків ZnO і легування його марганцем із застосуванням інших газів-носіїв: повітря й азоту. Водяні розчини для синтезу мали сполуки $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією $0,3$ М і $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією $0,01$ М. Температура синтезу становила $t = 670$ °С.

Порошки, синтезовані за різних газів-носіїв, також піддавалися відпалу за температури $t = 800$ °С на повітрі протягом 1 год. Отримані зразки досліджувалися методами ЕПР і рентгенофазового аналізу (рис. 1.5).

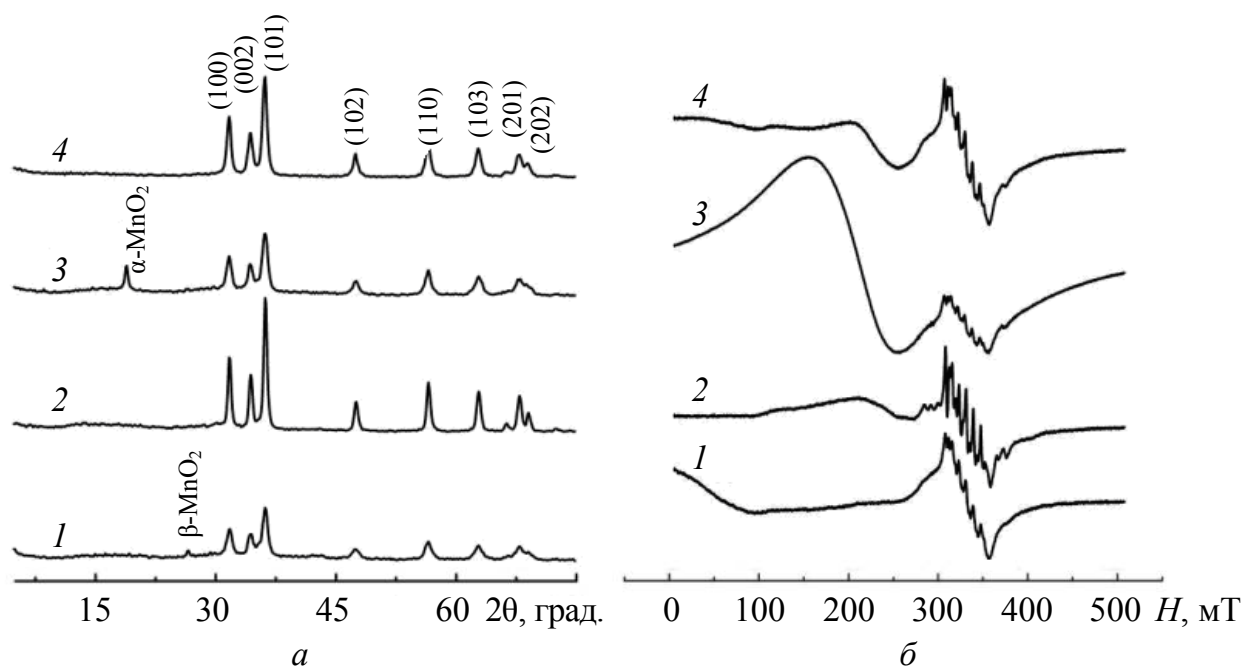


Рис. 1.5. Рентгенограми нанопорошків ZnO:Mn (а) і їх спектри ЕПР (б), отримані при газі-носії: повітря до (1) і після відпалу (2), а також отримані при газі-носії: азот до (3) і після відпалу (4) на повітрі

Отримані результати дозволяють зробити висновок про те, що в обох випадках у спектрах ЕПР нанопорошків ZnO:Mn після синтезу вже були присутні шість характерних ліній надтонкої структури парамагнітної домішки Mn^{2+} , що доводить факт легування нанокристалів у процесі синтезу. Після відпалу інтенсивність цих ліній і площа під резонансною кривою поглинання збільшується, що свідчить про додаткове входження парамагнітної домішки Mn^{2+} у кристалічну ґратку ZnO.

На рентгенограмі нанопорошку ZnO:Mn, синтезованого в повітряній атмосфері, є присутнім рефлекс вторинної фази β -MnO₂ (кут $2\theta = 26,7^\circ$). Після відпалу на повітрі вторинна фаза зникає. Нанопорошок ZnO:Mn стає однофазним із кристалічною структурою типу вюрцит. При цьому надлишок марганцю входить в кристалічну ґратку ZnO, що підтверджується дослідженням спектрів ЕПР. З рентгенограми, наведеної на рис. 1.5, можна зробити висновок про наявність у нанопорошку ZnO:Mn, синтезованого в азотній атмосфері, додаткової фази α -MnO₂ (кут $2\theta = 19,0^\circ$), що зникає після відпалу на повітрі.

Дані, наведені на рис. 1.5, свідчать про те, що у спектрі ЕПР нанопорошку ZnO:Mn при використанні азоту як газу-носія в ділянці малих магнітних полів з'являється широка лінія поглинання з $g = 4,2874$. Наявність цієї лінії пов'язана з утворенням дефектів у ZnO, які виникають при формуванні кристалів в інертному середовищі за дефіциту кисню й, можливо, за

рахунок входження в кристалічну ґратку атомів азоту. Такі дефекти, судячи з величини g -фактора, є центрами акцепторного типу, тому порошок ZnO:Mn може мати p -тип провідності. Після відпалу нанопорошку ZnO:Mn на повітрі зазначені дефекти зникають, оксид цинку доокислюється, тому в спектрі ЕПР лінія з $g = 4,2874$ зникає. У ньому зберігаються тільки шість ліній надтонкої структури спектра ЕПР йонів Mn^{2+} .

Після такої термообробки в результаті зменшення дефектності варто очікувати покращення кристалічної якості синтезованого матеріалу, що й було підтверджено подальшими дослідженнями. Проведений рентгенодифракційний аналіз показав зміну параметрів кристалічної ґратки нанопорошку ZnO (параметри a і c) до і після легування марганцем за різних умов синтезу. У табл. 1.2 наведено результати відповідних розрахунків для нанопорошку ZnO і ZnO:Mn з концентрацією нітрату марганцю в розчині 0,01 М, синтезованих при різних видах газу-носія, до й після відпалу в повітряній атмосфері. Наведено оцінку середнього розміру кристалів у цих нанопорошках.

З табл. 1.2 видно, що параметр кристалічної ґратки нанопорошку ZnO:Mn значно збільшився відповідно до значення цього параметра $a = 3,2415 \text{ \AA}$ для чистого нанопорошку ZnO. Після відпалу за температури $t = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год параметр a зменшується, але він виявляється все-таки більшим, ніж для чистого порошку ZnO.

Таблиця 1.2. Параметри кристалічної ґратки й розміри кристалів, досліджуваних нанопорошків ZnO

Тип нанопорошку	Газ-носіє: повітря				Газ-носіє: азот			
	Параметри, \AA		d , нм	c/a	Параметри, \AA		d , нм	c/a
	a	c			a	c		
ZnO	3,2415	5,1946	56,0	1,6025	3,2389	5,1932	38,0	1,6034
ZnO:Mn до відпалу	3,2431	5,1972	32,0	1,6025	3,2458	5,1961	35,0	1,6009
ZnO:Mn після відпалу	3,2399	5,1936	70,0	1,6015	3,2441	5,1930	48,0	1,6007

Як відомо, зміна співвідношення параметрів кристалічної ґратки (c/a) оксиду цинку в порівнянні з величиною цього співвідношення для ідеальної кристалічної ґратки є критерієм структурної досконалості. Монокристалічний ZnO, отриманий за рівноважних умов, кристалізується в структурі вюрциту з параметрами елементарної комірки: $a = 3,249 \text{ \AA}$, $c = 5,205 \text{ \AA}$ і співвідношення $c/a = 1,6020$ [66]. Порівнюючи відношення c/a , наведене в табл. 1.2, можна зробити висновок про те, що нанопорошки ZnO:Mn, синтезовані в атмосфері азоту, мають значення c/a значно менше рівноважного значення. Цей факт є ознакою дефектності кристалічної ґратки нанокристалів ZnO:Mn.

Важливим показником досконалості кристалічної ґратки речовин є наявність у ній дислокацій, щільність яких залежить від умов проведення процесу кристалізації. У роботі [67] показано, що в монокристалах ZnO, отриманих за рівноважних умов гідротермальним методом при швидкості росту 0,01 – 0,1 мм за добу, щільність дислокацій становить $D \sim 10 \text{ см}^{-2}$. У кристалах, отриманих газозфазним методом за нерівноважних умов і швидкості росту в межах 0,1 – 0,2 мм за добу, щільність дислокацій $D \sim 104 \text{ см}^{-2}$.

Як показує аналіз рентгенограм, нанокристали ZnO, отримані методом піролізу аерозолі, мають щільність дислокацій на шість порядків більше. Дані про щільність дислокацій чистого нанопорошку ZnO і легованих нанопорошків ZnO:Mn за різних концентрацій марганцю для газів-носіїв повітря й азот наведено в табл. 1.3.

Таким чином, отримані результати підтверджують той факт, що при синтезі нанопорошків ZnO методом піролізу аерозолі, умови кристалізації характеризуються підвищеним рівнем нерівноваги, утворенням великої кількості дислокацій. Легування нанопорошку ZnO марганцем приводить до подальшого збільшення кількості дислокацій.

Таблиця 1.3. Щільність дислокацій у нанопорошках ZnO і ZnO:Mn

Вид газу-носія	Щільність дислокацій у нанопорошках, $D \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$					
	ZnO	ZnO:Mn (0,01 M)	ZnO:Mn (0,01 M) після відпалу	ZnO:Mn (0,02 M)	ZnO:Mn (0,04 M)	ZnO:Mn, (0,16 M)
Повітря	35,8	45,0	12,4	49,2	62,5	98,6
Азот	45,2	53,0	26,4	57,7	87,1	140,1

Синтез нанопорошку ZnO:Mn у середовищі азоту стимулює цей процес – у цьому випадку кількість дислокацій стає більшим, ніж при синтезі нанопорошку ZnO:Mn у кисневому середовищі. У зв'язку з цим можна стверджувати, що дефіцит кисню при формуванні кристалічної ґратки ZnO в інертній атмосфері азоту збільшує кількість власних дефектів і, можливо, за рахунок впровадження в кристалічну ґратку атомів азоту приводить до утворення в отриманих зразках центрів акцепторного типу. Результати виконаної роботи показують, що при синтезі й легуванні оксиду цинку домішкою марганцю методом піролізу аерозолі вид газу-носія істотно впливає на фізичні властивості нанокристалів, а нанопорошок ZnO:Mn, синтезований в атмосфері азоту, може мати *p*-тип провідності.

Особливу увагу треба звернути на той факт, що НК ZnO:Mn мали феромагнітні властивості за кімнатної температури. Це було наведено на нанопорошках ZnO:Mn, які були синтезовані з водних розчинів нітратів цинку (0,3 M) та марганцю (0,02 M), за температури $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ і $t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ з використанням газів-носіїв відповідно повітря та азот [68]. На рис. 1.6 наведено магнітні характеристики таких НК ZnO:Mn до та після відпалу. Відпал проводився на повітрі за температури $t = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 години.

З наведених даних можна зробити висновок, що тип газу-носія більше впливає на магнітні характеристики зразків, які синтезовані за меншої температури синтезу ($t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$). Збільшення температури синтезу від 450 до $650 \text{ }^\circ\text{C}$ приводить до зменшення значення питомої намагніченості в стані насичення M_s від $0,18$ до $0,16 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ відповідно. При цьому важливим висновком є те, що у всіх зразках після відпалу феромагнітні властивості зникають (рис. 1.6).

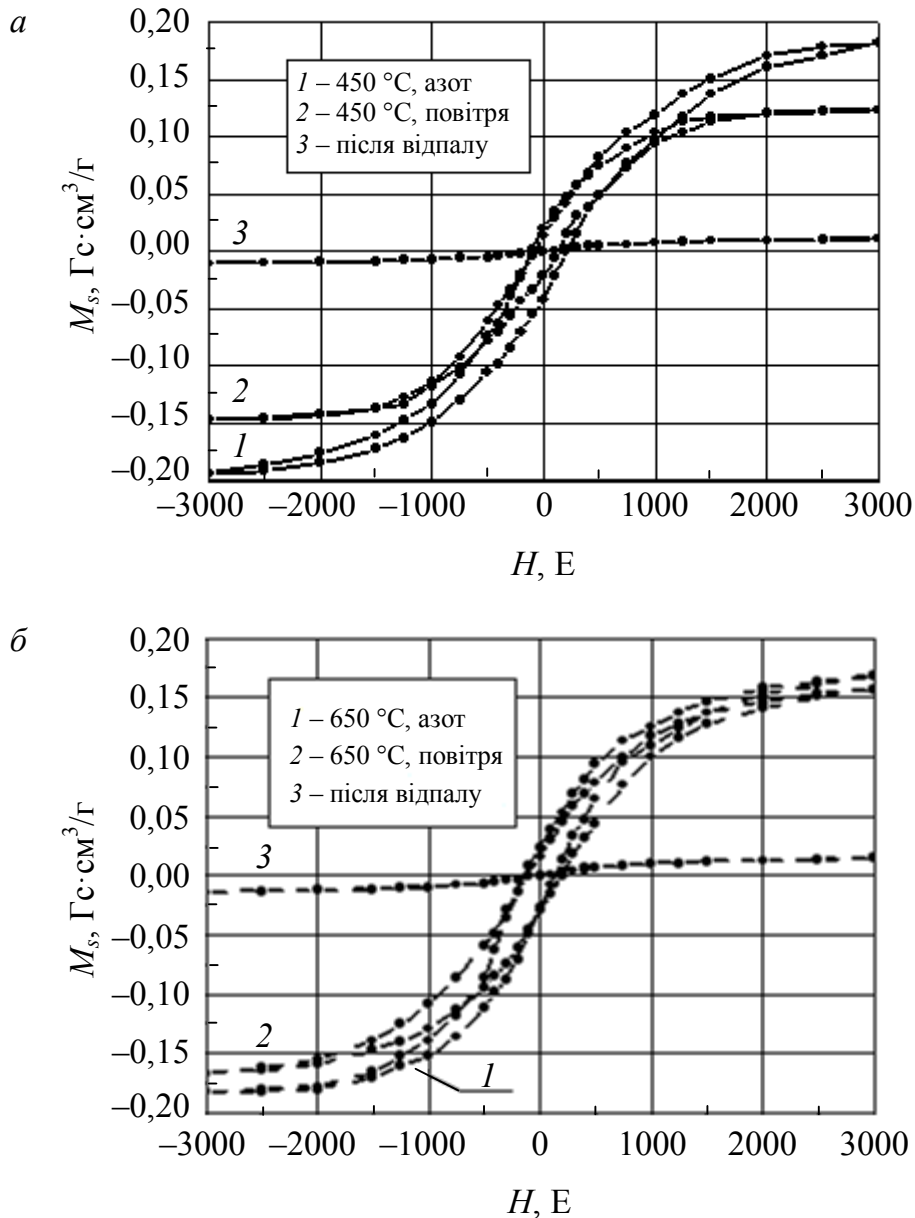


Рис. 1.6. Криві намагніченості НК ZnO:Mn, синтезованих при $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) та $t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ (б) з використанням газів-носіїв повітря та азот до та після відпалу

Основною особливістю синтезу НК методом піролізу аерозолі є те, що їх формування відбувається в об'ємі мікрокраплі в дуже нерівноважних умовах, що призводить до появи у НК великої кількості дефектів. Тому було досліджено вплив концентрації марганцю на утворення власних дефектів, спектри ФЛ та ЕПР у НК ZnO:Mn [69]. Для цього синтезовано зразки НК

ZnO:Mn з концентрацією марганцю 0, 2, 4, та 8 ат. % за методикою, яку наведено в роботі [62]. Розміри НК за даними РДА склали $d \sim 36$ нм. Зразки також підлягали відпалу на повітрі за $t = 850$ °C протягом 1 години.

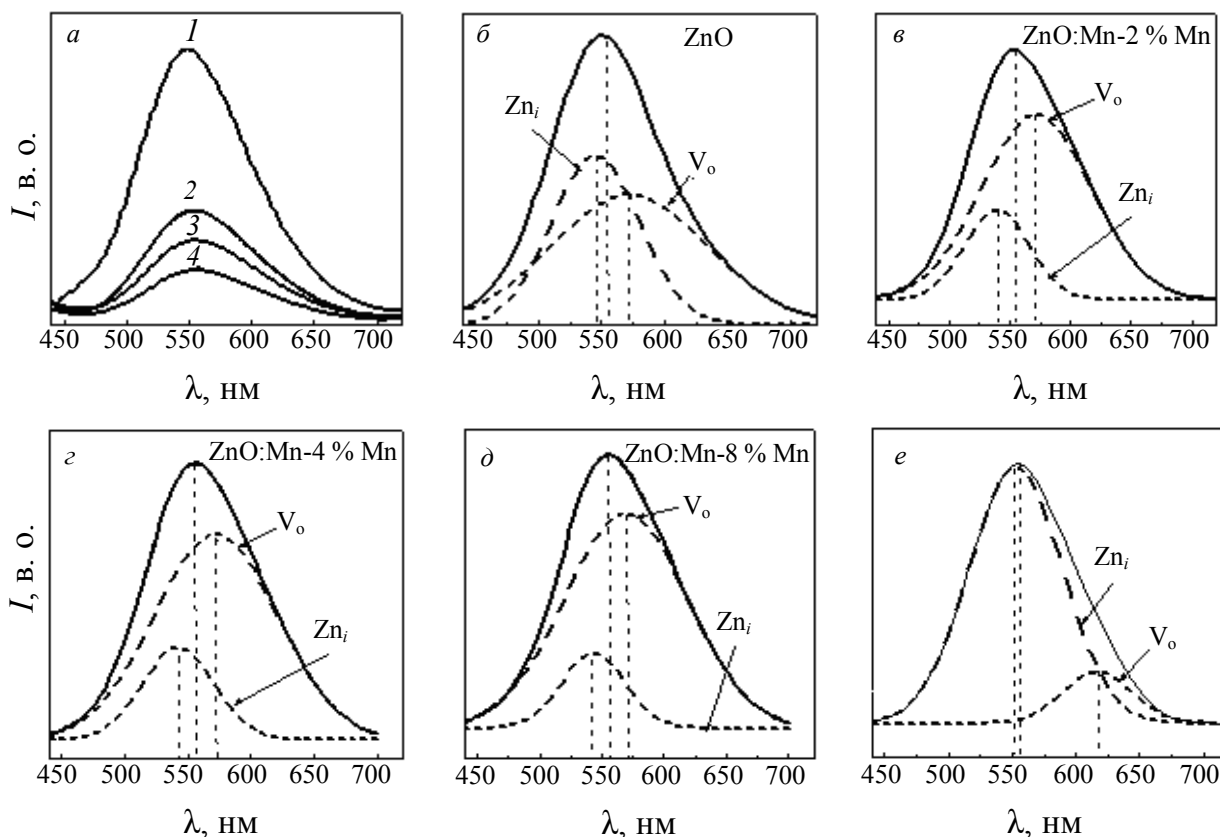


Рис. 1.7. Спектри ФЛ зразків до відпалу (а): НК ZnO – (1), НК ZnO:Mn з концентрацією марганцю 2 ат. % – (2), 4 ат. % – (3), 8 ат. % – (4) відповідно. Розклад спектрів ФЛ цих зразків на елементарні смуги – а, б, в, г, д до відпалу; е – типовий спектр ФЛ після відпалу для всіх зразків при $t = 850$ °C протягом 1 год (Zn_i – міжвузловий цинк; V_o – вакансії кисню)

Дослідження спектрів ФЛ зразків проводилось на установці, яка працює в режимі реєстрації відліку фотонів. У якості джерела збуджуючого світла використовувався ультрафіолетовий світлодіод ($\lambda_{\text{max}} = 375$ нм). Спектри ФЛ зразків НК ZnO:Mn за $T = 300$ К із різною концентрацією Mn наведено на рис. 1.7, а.

Для всіх зразків ФЛ випромінювання сконцентровано в зеленій області спектра. При цьому характерно те, що максимуми спектрів ФЛ знаходяться в межах $\lambda_{\text{max}} = (555,0 \pm 5)$ нм. Аналіз спектрів показує, що збільшення концентрації домішки Mn приводить до зменшення інтенсивності випромінювання ФЛ (рис. 1.7, а). Це можна пояснити тим, що марганець при легуванні НК ZnO збільшує концентрацію безвипромінюючих центрів. Вважається, що зелена ФЛ виникає в результаті рекомбінації вільних електронів та дірок на центрах міжвузлового цинку (Zn_i) та вакансій кисню (V_o) [70]. Враховуючи це, було проведено розклад спектрів ФЛ отриманих зразків на елементарні смуги з використанням відомих даних про те, що в спектрах ФЛ ZnO

домінуючими є смуги $\lambda_1 = 539$ нм та $\lambda_2 = 582$ нм, які пов'язані з міжвузловим цинком (Zn_i) та вакансіями кисню (V_o) [70, 71]. Результати моделювання наведено на рис. 1.7, б – е відповідно. Максимуми цих смуг дещо зміщуються від вище вказаних значень можливо тому, що вони, в свою чергу, не є елементарними та обумовлені наявністю у НК ZnO:Mn додаткових центрів ФЛ. Порівняння спектрів ФЛ чистого ZnO та легованих зразків з концентрацією домішки Mn 2 – 8 ат. % показує, що при легуванні у зразках збільшується кількість кисневих вакансій V_o , а кількість Zn_i зменшується. Підвищення концентрації домішки Mn від 4 ат. % не приводить до суттєвого збільшення кількості кисневих вакансій V_o (рис. 1.7, з – д). Цей факт пояснюється тим, що межа розчинності домішки Mn за таких нерівноважних умов синтезу не перевищує 4 ат. % [62]. При концентраціях домішки, які перевищують межу розчинності, залишковий Mn вже не входить в кристалічну ґратку ZnO, а накопичується на поверхні НК та обумовлює утворення домішкових фаз. Це підтверджується даними РДА [62]. Після відпалу на повітрі ($t = 850$ °C) протягом 1 год цей марганець з поверхні дифундує в кристалічну ґратку ZnO, заміщаючи атоми Zn. При цьому зменшується кількість вакансій кисню V_o , що приводить до зменшення інтенсивності відповідної смуги, та збільшується кількість вакансій міжвузлового цинку Zn_i (рис. 1.7, е). Після відпалу спектри ФЛ для всіх зразків стають подібними та не залежать від концентрації домішки Mn.

Спектри ЕПР отриманих зразків (рис. 1.8) було досліджено на радіоспектрометрі RADIOPAN SE/X 2543.

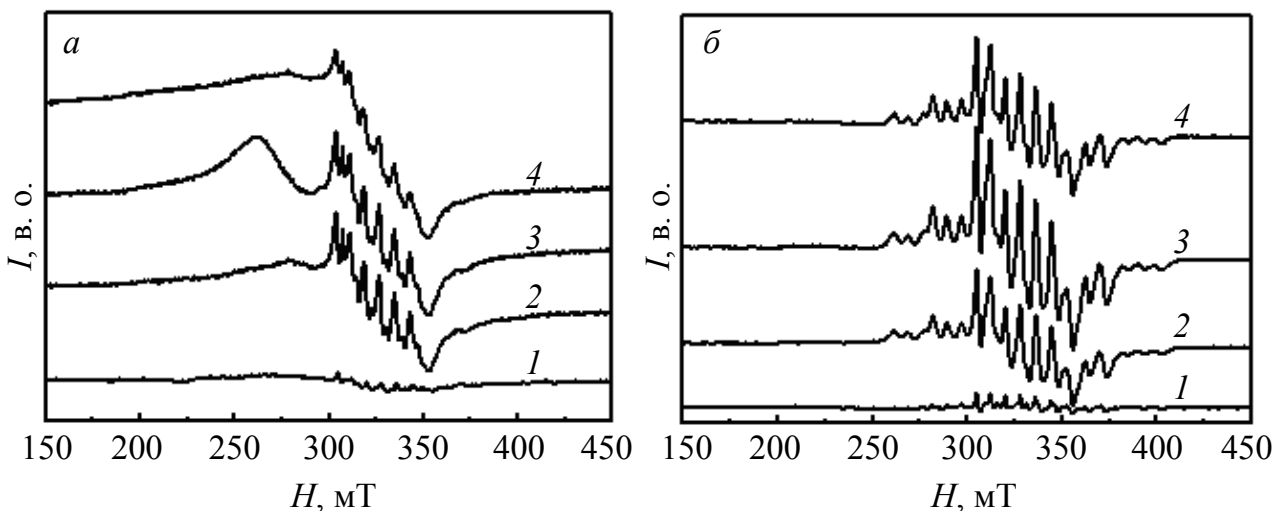


Рис. 1.8. Спектри ЕПР зразків НК ZnO – (1) та НК ZnO:Mn з концентрацією домішки Mn 2 ат. % – (2), 4 ат. % – (3), 8 ат. % – (4) відповідно до відпалу (а) та після відпаду (б)

Аналізуючи спектри ЕПР синтезованих зразків до відпалу, можна зробити висновок про те, що в чистому ZnO лінії поглинання практично не реєструються. Спектри ЕПР НК ZnO:Mn з концентрацією домішки Mn 2, 4, 8 ат. % складаються з широкої фонової лінії поглинання, обумовленої спіновою взаємодією йонів марганцю, та шести ліній НТС йонів Mn^{2+} , які

ізовалентно заміщують йони Zn^{2+} у кристалічній ґратці ZnO. Легування ZnO домішкою Mn приводить до збільшення інтенсивності фонові лінії, зменшення амплітуд ліній НТС, що пояснюється збільшенням спин-спінової взаємодії. При цьому фонові лінії поглинання стає домінуючою. Особливо це характерно для спектра ЕПР НК ZnO:Mn з концентрацією домішки 8 ат. %. Це може свідчити про частковий процес легування, а саме про те, що йони марганцю, незважаючи на збільшення концентрації домішки, не всі заміщують йони цинку в кристалічній ґратці ZnO. Вони в більшій кількості розташовані на поверхні НК та в міжкристалічному середовищі, формуючи дефектну оболонку НК. Таким чином, вид спектрів ЕПР зразків до відпалу дає підставу вважати, що в НК ZnO:Mn існує дефектний приповерхневий шар.

Після відпалу зразків за температури $t = 850$ °С вид спектрів ЕПР змінюється (рис. 1.8, б). Він складається з інтенсивних ліній НТС як центрального переходу, так і бічних переходів. Широка фонові лінія поглинання практично зникає. Це може свідчити про те, що за рахунок термодифузії майже всі йони марганцю розмістилися в кристалічній ґратці ZnO. Таким чином, спектри ЕПР зразків після відпалу підтверджують факт об'ємного легування НК ZnO домішкою марганцю та зникнення дефектного приповерхневого шару.

Зіставлення спектрів ЕПР НК ZnO:Mn з концентрацією домішки Mn 2 ат. % до та після відпалу (рис. 1.9) є додатковим доказом існування неоднорідної кристалічної структури НК ZnO:Mn у вигляді бездефектного ядра та дефектної оболонки. До відпалу в таких зразках лінії НТС йонів Mn^{2+} подвійні. Цей спектр складається з суперпозиції двох спектрів SI та SII та свідчить про те, що йони Mn^{2+} знаходяться в різних локальних оточеннях. Зсув між спектрами складає $\Delta H = 3,9$ мТ. Спектр SI обумовлений йонами Mn^{2+} , які ізовалентно заміщують йони Zn^{2+} у вузлах кристалічної ґратки НК ZnO.

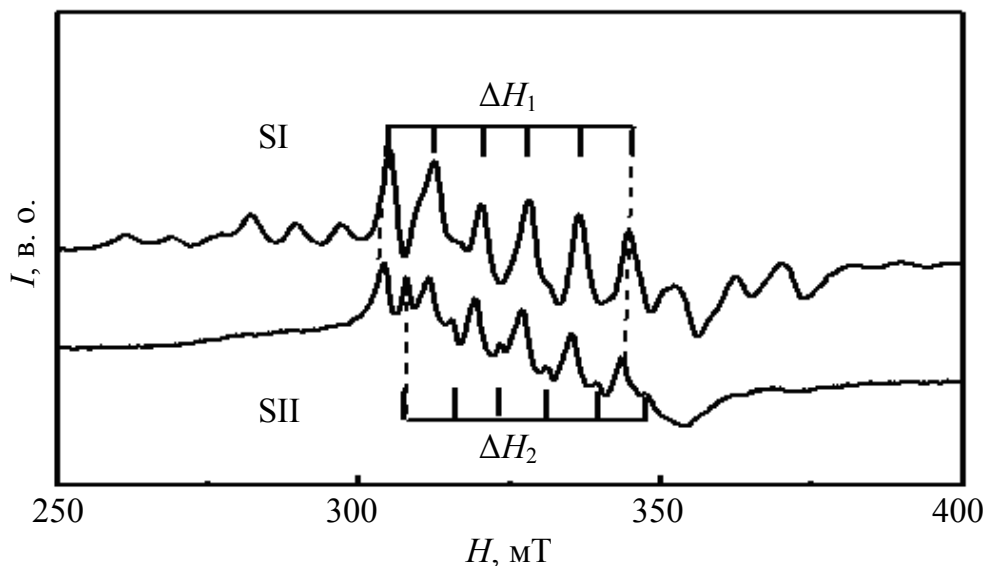


Рис. 1.9. Спектр ЕПР НК ZnO:Mn з концентрацією марганцю 2 ат. % до відпалу (1) та після відпалу (2)

Спектр SII пов'язаний з йонами Mn^{2+} , які знаходяться в деформованому приповерхневому шарі. Ширина спектра SI дорівнює $\Delta H_1 = 39,52$ мТ, константа надтонкої взаємодії $A = 7,9$ мТ. Ширина спектра SII дорівнює $\Delta H_2 = 41,65$ мТ, константа $A = 8,3$ мТ. Після відпалу інтенсивність ліній НТС спектра ЕПР перерозподіляється на користь спектра SI. Спектр SII не реєструється, що свідчить про дифузію йонів Mn^{2+} з приповерхневого шару в об'єм НК ZnO та зникнення дефектної оболонки.

Таким чином, встановлено, що домішка Mn впливає на перерозподіл концентрації дефектів у НК, пов'язаних з міжвузловим цинком (Zn_i) та вакансіями кисню (V_o). Відпал зразків за температури $t = 850$ °С протягом 1 години приводить до руйнування приповерхневого дефектного шару. Це обумовлює зникнення спектра ЕПР йонів Mn^{2+} , які знаходяться в приповерхневому шарі. Після відпалу в спектрах ЕПР реєструються тільки лінії НТС йонів Mn^{2+} , які розміщуються в ядрі НК ZnO.

1.5. Синтез НК A_2B_6 методом самопоширюваного високотемпературного синтезу

Можливості отримання НК A_2B_6 методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) в цьому параграфі буде наведено на прикладі сульфідів цинку [72]. Цей матеріал давно привертає увагу дослідників у зв'язку з тим, що легування сульфідів цинку різними домішками дозволяє отримати структури, які випромінюють у різних ділянках видимого спектра. Відомо, що кристали ZnS:Cu є ефективними люмінофорами в синьо-зеленій ділянці спектра [73], ZnS:Mn – в жовто-помаранчевій [74], а ZnS:Al – в блакитній [75].

Додаткову зацікавленість до сполук A_2B_6 і до сульфідів цинку зокрема, обумовило використання цього матеріалу в оптоелектронних наноструктурах. Застосування квантових плівок, КТ, НГ у випромінюючих структурах дозволили істотно підвищити ефективність лазерів, світлодіодів, розробити джерела білого світла. Саме ці результати стимулюють розробку технологій, які дозволяють отримати нанорозмірні матеріали з відтвореними й контрольованими характеристиками за низької собівартості.

Варто підкреслити, що метод СВС не вимагає суттєвих витрат, оскільки дозволяє отримувати НК ZnS шляхом високотемпературної реакції суміші дрібнодисперсних порошоків цинку й сірки. Цей метод також дозволяє провести легування НК ZnS безпосередньо в процесі синтезу шляхом додавання легуючих домішок у шихту [76, 77]. Легування НК ZnS йонами марганцю було проведено внаслідок додавання у вихідну шихту солі $MnCl_2$ або $Mn(NO_3)_2$ у кількості 10^{-2} вагових відсотків. Синтез НК ZnS проводили у кварцовій ампулі, розташованій в герметичному сталевому реакторі. В ампулу завантажували механічно перемішані порошки металевого цинку та сірки, взятих у співвідношенні Zn – 64 %, S – 36 % за масою. Попереднє перемішування шихти проводилося з додаванням етилового спирту для поліпшення процесу перемішування. Після сушки суміші ініціація реакції синтезу забезпечувалась тепловим імпульсом, утвореним за допомогою

ніхромової спіралі, яку було розташовано у верхній частині реактора. Синтез проводився за атмосферного тиску в середовищі газоподібного азоту.

На рис. 1.10 наведено дані РДА і спектри ЕПР НК ZnS:Mn, отримані методом СВС. Кристалічна структура отриманого НК ZnS:Mn аналізувалась на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням випромінювання Cu-K α , а спектри ЕПР досліджувались на радіоспектрометрі Radiopan SE/X-2543.

За допомогою РДА було встановлено, що НК порошок ZnS:Mn складається, в основному, з гексагональної фази сульфиду цинку, а також з кубічної та гексагональної фаз Mn_{0,75}Zn_{0,25}S. Внесок гексагональної фази сульфиду цинку в синтезованих НК складає (80 ± 5) %. Ці результати добре узгоджуються з даними роботи [77], отриманими на НК ZnS:Mn також синтезованими методом СВС. Середній розмір НК ZnS:Mn, розрахований за допомогою метода Дебая-Шеррера, становить $d = (60 \pm 5)$ нм. Дослідження спектрів ЕПР (рис. 1.10) виявило наявність широкої лінії поглинання, на фоні якої ідентифікуються шість ліній надтонкої структури, характерних для парамагнітних центрів Mn²⁺ у ZnS (ширина такого спектра $\Delta H_1 = 33$ мТ). На фоні цих ліній проявляється слабка структура, яка також може бути пов'язана з йонами Mn²⁺ у фазі Mn_{0,75}Zn_{0,25}S (ширина такого спектра $\Delta H_2 = 39$ мТ). Ці припущення узгоджуються з даними РДА.

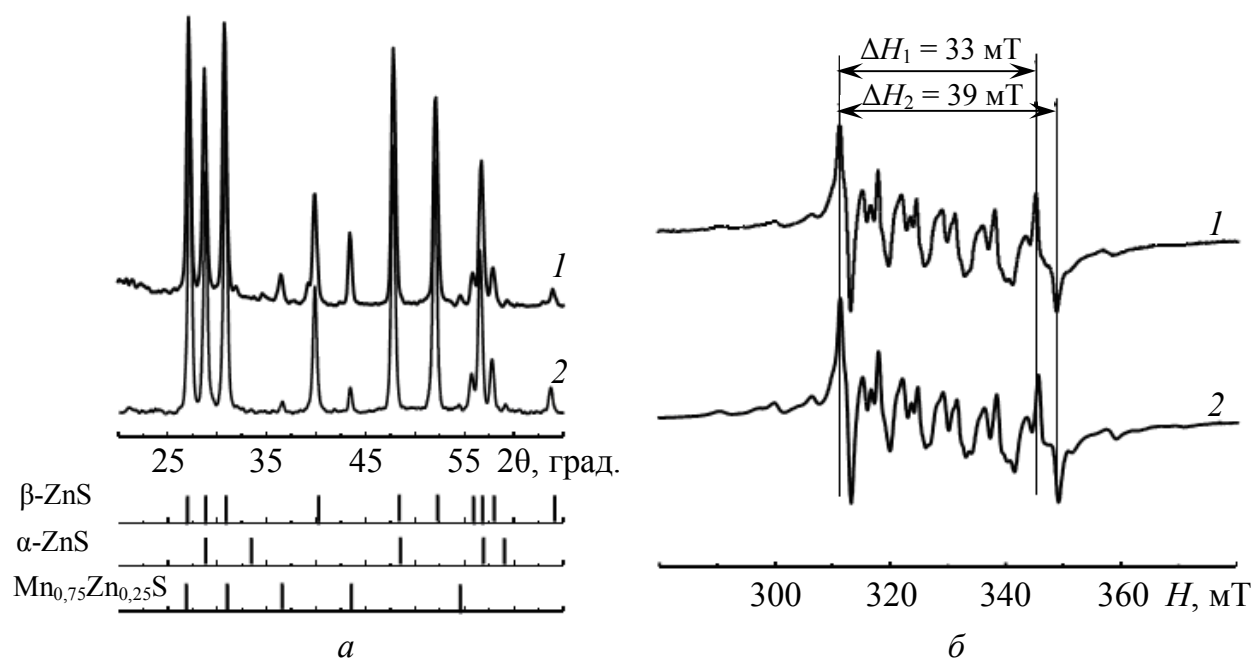


Рис. 1.10. Дані РДА (а) і спектри ЕПР (б) НК Zn:Mn при легуванні шихти сульфиду цинку відповідно MnCl₂ (1) і Mn(NO₃)₂ (2)

Хімічний склад легуючої домішки, що містить Mn, істотно впливає на спектр ФЛ, синтезованих НК ZnS:Mn. У зв'язку з цим було б доцільно зіставити спектри ФЛ, отриманих НК, зі спектром ФЛ об'ємних кристалів ZnS:Mn, вирощених з розплаву під тиском аргону з концентрацією марганцю 10⁻² вагових відсотків. Спектри ФЛ таких кристалів ($\lambda_{\text{max}} = 587$ нм; ширина спектра на рівні половини максимальної інтенсивності $\Delta\lambda = 54$ нм) детально досліджені. Встановлено [74, 78, 79], що такий спектр можна розкласти на

п'ять індивідуальних смуг. При цьому зворотна операція: отримання інтегрального спектра ФЛ, який є геометричною сумою індивідуальних смуг, та зіставлення його з реальним експериментальним спектром (рис. 1.11), визначає їх практично повне співпадіння.

В свою чергу індивідуальні смуги ФЛ обумовлені внутрішньо-центровими переходами з першого збудженого стану 6T_1 (4G) в основний стан 6A_1 (6S) в йонах Mn^{2+} , які перебувають у різному локальному оточенні. Смуга ФЛ із $\lambda_{max} = 557$ нм пов'язана з йонами Mn^{2+} , розташованими в міжвузловинах тетрадрів кубічної ґратки; $\lambda_{max} = 578$ нм – йони Mn^{2+} , які перебувають поблизу дислокацій; $\lambda_{max} = 600$ нм – обумовлені йонами Mn^{2+} , впровадженими в октаедричні міжвузловини; $\lambda_{max} = 616$ нм – йони Mn^{2+} , оточені атомами кисню, а $\lambda_{max} = 637$ нм – йони Mn^{2+} , зосереджені у фазі α -MnS. Співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ для об'ємних кристалів ZnS:Mn (рис. 1.11) визначається наступним чином – $I_{557} : I_{578} : I_{600} : I_{616} : I_{637} = 1 : 13 : 10 : 2 : 2$ (за одиницю прийнято мінімальну інтенсивність індивідуальної смуги ФЛ із $\lambda_{max} = 557$ нм).

Спектр ФЛ НК ZnS:Mn, синтезованих із використанням легуючої домішки $Mn(NO_3)_2$, виявився більш широким у порівнянні зі спектром ФЛ об'ємних кристалів ($\Delta\lambda = 101$ нм). При цьому положення його максимуму ($\lambda_{max} = 579$ нм) змістилося на 8 нм у короткохвильову ділянку спектра. У припущенні про рівномірне розширення індивідуальних смуг ФЛ експериментальний спектр ФЛ НК ZnS:Mn також можна розкласти на всі ті ж п'ять індивідуальних смуг. Отриманий у цьому випадку інтегральний спектр ФЛ, як і раніше, добре збігається з експериментальним спектром ФЛ (рис. 1.11).

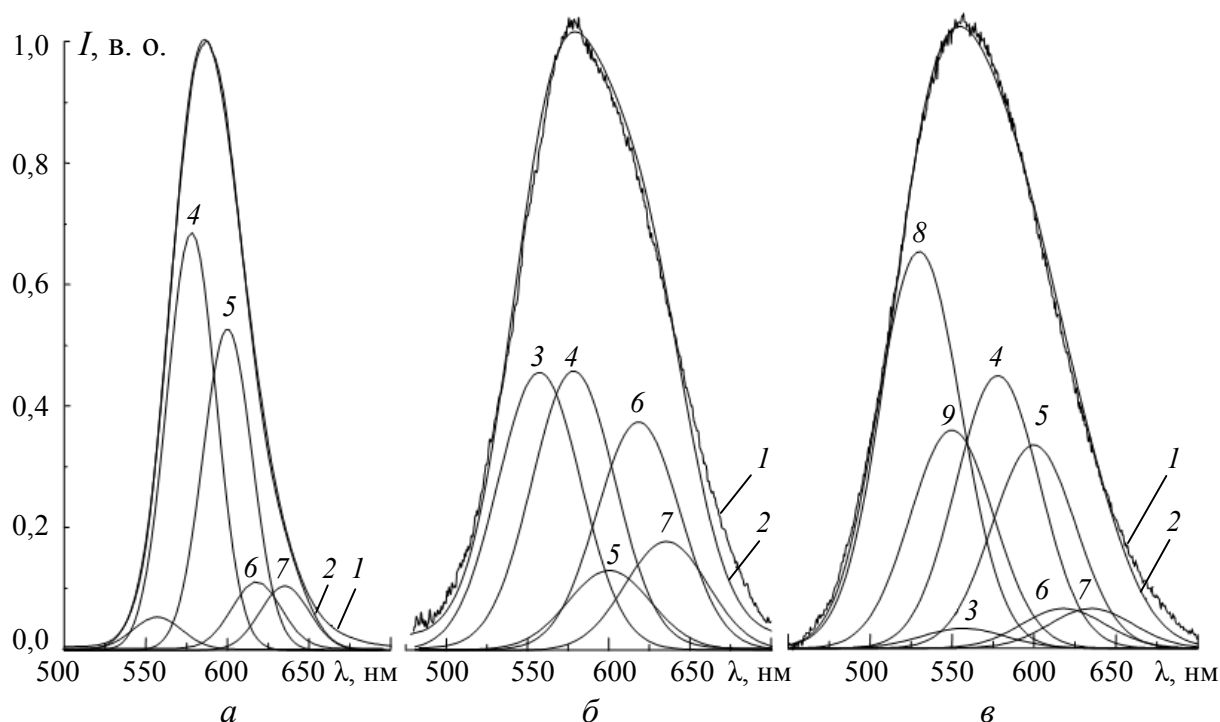


Рис. 1.11. Спектри ФЛ об'ємних кристалів ZnS:Mn (а) і НК ZnS:Mn при легуванні вихідної шихти $Mn(NO_3)_2$ (б) і $MnCl_2$ (в): експериментальний спектр ФЛ (1); інтегральний спектр ФЛ (2); індивідуальні смуги ФЛ із $\lambda_{max} = 557$ (3), 578 (4), 600 (5), 616 (6), 637 (7), 530 (8), 550 (9) нм відповідно; $t = 300$ °C

Співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ змінилося наступним чином – $I_{557} : I_{578} : I_{600} : I_{616} : I_{637} = 3,5 : 3,5 : 1 : 2,9 : 1,4$ (за одиницю прийнято мінімальну інтенсивність індивідуальної смуги ФЛ із $\lambda_{\max} = 616$ нм). Таким чином, зсув максимуму експериментального спектра ФЛ НК ZnS:Mn, отриманого методом СВС з використанням легуючої домішки $Mn(NO_3)_2$, можна пояснити перерозподілом інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ марганцевих центрів. Розширення спектра, як і розширення індивідуальних смуг ФЛ у НК зразках у порівнянні з об'ємними кристалами, пояснюється. Однією з основних причин, що обумовлює це розширення, є наявність деформаційних напруг у НК. На це вказують і дані РДА. Параметри як кубічної ($a = 5,385$ Å), так і гексагональної ґраток ($a = 3,8106$ Å, $c = 6,2428$ Å) синтезованих нами НК, відрізняються від параметрів, характерних для об'ємних кристалів ZnS ($a = 5,406$ Å для кубічної й $a = 3,823$ Å, $c = 6,261$ Å для гексагональної ґратки [73] відповідно). Перерозподіл інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ можна пояснити, виходячи з особливостей синтезу НК методом СВС. Для цього визначимо співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг у нормованих спектрах ФЛ НК ZnS:Mn, отриманих з використанням легуючої домішки $Mn(NO_3)_2$, і об'ємних кристалів ZnS:Mn. Ці співвідношення для відповідних індивідуальних смуг визначаються наступними величинами: $\lambda_{\max} = 557$ нм – 8,3; $\lambda_{\max} = 578$ нм – 0,64; $\lambda_{\max} = 600$ нм – 0,24; $\lambda_{\max} = 616$ нм – 3,4; $\lambda_{\max} = 637$ нм – 1,6. Ймовірно, що швидкотривалий метод СВС сприяє утворенню найпростіших точкових дефектів – впровадженню йонів Mn^{2+} у тетраедричні міжвузловини кристалічної ґратки ZnS, що й обумовлює майже на порядок збільшення інтенсивності індивідуальної смуги ФЛ із $\lambda_{\max} = 557$ нм. Йони Mn^{2+} , пов'язані з індивідуальною смугою ФЛ із $\lambda_{\max} = 578$ нм, повинні бути зосереджені поблизу дислокацій, але такі протяжні дефекти значною мірою характерні для об'ємних кристалів, а не для НК зразків. У зв'язку з цим інтенсивність цієї індивідуальної смуги ФЛ зменшується. Інтенсивність вказаної смуги з $\lambda_{\max} = 600$ нм також істотно зменшилась. Дефекти, з якими вона зв'язана – йони Mn^{2+} в октаедричних міжвузловинах, також більш характерні для об'ємних кристалів, ніж для НК зразків. Збільшення інтенсивності індивідуальної смуги ФЛ із $\lambda_{\max} = 616$ нм, що пов'язана з йонами Mn^{2+} , оточеними атомами кисню також пояснюється. Метод СВС сприяє утворенню таких центрів при використанні легуючої домішки $Mn(NO_3)_2$. Концентрація йонів Mn^{2+} , які перебувають у фазі α -Mn та обумовлюють випромінювання в індивідуальній смузі ФЛ із $\lambda_{\max} = 637$ нм, при використанні методу СВС також зросла. Цей факт узгоджується з даними РДА, які вказують на те, що в синтезованих нами НК ZnS:Mn присутня фаза $Mn_{0,75}Zn_{0,25}S$. Це дозволяє пояснити збільшення інтенсивності індивідуальної смуги ФЛ із $\lambda_{\max} = 637$ нм.

Максимум спектра ФЛ НК ZnS:Mn, синтезованих з використанням легуючої домішки $MnCl_2$, $\lambda_{\max} = 556$ нм у порівнянні з об'ємними кристалами ZnS:Mn зміщується у короткохвильову ділянку на 31 нм. Для цього спектра характерна й більша ширина – $\Delta\lambda = 105$ нм (рис. 1.11). Таке значне зміщення

положення максимуму випромінювання тільки розширенням і перерозподілом інтенсивностей індивідуальних марганцевих смуг ФЛ неможливо пояснити. Короткохвильове плече даного спектра ФЛ, ймовірно, формують інші індивідуальні смуги випромінювання. Детальний комп'ютерний аналіз показав, що експериментальний спектр ФЛ НК ZnS:Mn, отриманих з використанням легуючої домішки MnCl₂, можна розкласти на сім індивідуальних смуг ФЛ. Крім традиційних п'яти марганцевих смуг ФЛ у цьому спектрі виявлено ще дві короткохвильові індивідуальні смуги ФЛ із $\lambda_{\max} = 530$ нм і $\lambda_{\max} = 550$ нм відповідно. Співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ визначається наступним чином – $I_{530} : I_{550} : I_{557} : I_{578} : I_{600} : I_{616} : I_{637} = 21 : 11,3 : 1 : 14,3 : 10,7 : 2 : 2$ (за одиницю, як і в об'ємних кристалах ZnS:Mn, прийнято мінімальну інтенсивність індивідуальної смуги ФЛ із $\lambda_{\max} = 557$ нм). Варто зазначити, що співвідношення інтенсивностей традиційних п'яти марганцевих смуг ФЛ у цьому спектрі практично збігається з відповідним співвідношенням, характерним для об'ємних кристалів ZnS:Mn.

Індивідуальна смуга ФЛ із $\lambda_{\max} = 530$ нм може бути обумовлена ізольованими вакансіями сірки, а також з неконтрольованою домішкою міді [73]. Що стосується індивідуальної смуги ФЛ із $\lambda_{\max} = 550$ нм, то вона може бути пов'язана з такими ж марганцевими центрами ФЛ, що й смуга з $\lambda_{\max} = 557$ нм, але оточеними додатковими дефектами. На можливу неелементарність індивідуальної смуги ФЛ із $\lambda_{\max} = 557$ нм вказувалось і раніше [78].

У подальшому методом СВС нами було синтезовано НК твердих розчинів ZnS_xSe_{1-x} і ZnS_xSe_{1-x}:Mn [80]. Його проводили в кварцовій ампулі, вміщеній у герметичний сталевий реактор. В ампулу завантажували механічно змішані порошки Zn, S і Se, взяті у відповідних пропорціях. Попереднє перемішування шихти проводилося з додаванням етилового спирту для поліпшення процесу перемішування. Співвідношення S і Se у шихті при цьому характеризується параметром x_p . Після сушки суміші ініціація реакції синтезу проводилась тепловим імпульсом, який забезпечувала ніхромова спіраль, розташована у верхній частині реактора. Синтез проводився за атмосферного тиску в повітряному середовищі. В отриманих НК ZnS_xSe_{1-x} співвідношення між S і Se визначалось параметром x , який, як показали подальші дослідження, відрізнявся від параметра x_p . Легування НК ZnS_xSe_{1-x} йонами Mn²⁺ здійснювалось шляхом додавання у вихідну шихту солі MnCl₂ в кількості 10⁻² ваг. %.

РДА отриманих НК був проведений на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням випромінювання CoK_α. Спектри ЕПР досліджувались на радіоспектрометрі Radiopan SE/X-2543. Зображення частинок НК були отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02.

Отримані в результаті СВС НК ZnS_xSe_{1-x} являли собою порошок, морфологію якого наведено на рис. 1.12, а. Дані РДА (рис. 1.12, в) вказують на те, що цей порошок складався з полікристалів із змішаною кристалічною структурою з середніми розмірами кристалів 1 – 5 мкм, які, в свою чергу, склалися з НК. Їх розміри були визначені за методикою Шеррера і знахо-

дилися у межах (55 ± 5) нм. Мінімальні розміри НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ були характерні для параметра $x = 0,2$, а максимальні – для складу $x = 1$. У НК ZnS частка гексагональної фази становила $\sim (65 \pm 5) \%$, кубічної фази $\sim (35 \pm 5) \%$, в НК $\text{ZnS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ – $(60 \pm 5) \%$ і $(40 \pm 5) \%$, в НК $\text{ZnS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ – $(50 \pm 5) \%$ і $(50 \pm 5) \%$, а в НК ZnSe – $(30 \pm 5) \%$ і $(70 \pm 5) \%$ відповідно. Таким чином, із зменшенням параметра x частка кубічної фази в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ зростала.

Слід звернути увагу на той факт, що в отриманих НК ZnSe була присутня велика частка гексагональної фази, що не характерно для об'ємних кристалів ZnSe . Параметри кристалічної ґратки НК твердих розчинів $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ у кубічній фазі знаходилися в межах від $a = 5,386 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,633 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Ці значення виявились меншими, ніж параметри кристалічної ґратки монокристалів твердих розчинів $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ [81], які знаходилися у межах від $a = 5,4093 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,6687 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Це, в свою чергу, свідчить про наявність деформаційних напружень, притаманних для НК. Ступені мікродеформацій кристалічної ґратки НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($\Delta a/a$) знаходилися у межах від $5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$. Мінімальна ступінь мікродеформацій була притаманна для складів з $x = 1$ і $x = 0,9$, а максимальна – з $x = 0,2$. Щільності дислокацій знаходилась у межах від $5 \cdot 10^{10}$ до 10^{12} . Мінімальна щільність дислокацій була характерна для складів з $x = 1$ та $x = 0,9$, а максимальна – для складів з $x = 0,1$ та $x = 0,2$. Отримані дані дозволяють зробити припущення, що в НК з параметром $x = 0,2$ відбувається масштабна перебудова кристалічної ґратки НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

При проведенні реакцій СВС НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ з параметром $x_p \leq 0,9$ на стінках реактора виділявся осад, який складався з оксидів селену. Даний факт дозволяє зробити припущення, що параметр x в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ не дорівнює параметру x_p , який визначав співвідношення S і Se у шихті підготовленої для СВС. Для визначення параметра x в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ за даними РДА використовувався закон Вегарда, тобто лінійна залежність параметрів кристалічної ґратки при зміні співвідношення між S і Se. Такий закон характерний для кристалів твердих розчинів $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ [82]. У результаті було встановлено, що в синтезованих НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ параметр x істотно відрізняється від параметра x_p . Залежність між цими параметрами подано на рис. 1.12, б.

За даними РДА в отриманих твердих розчинах не спостерігається присутність інших кристалічних фаз аж до складу з $x = 0$. Тільки в НК ZnSe нами було виявлено присутність слідів фази Se_2O_5 , що цілком зрозуміло в разі синтезу НК ZnSe в повітряному середовищі. Слід зауважити, що раніше, в роботі [72], при отриманні НК ZnS методом СВС ми спостерігали наявність фази $\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{S}$. Розміри НК при цьому перебували в межах (60 ± 5) нм. Відсутність зазначеної фази в даних експериментах можна пояснити тим, що реакція СВС ініціювалася більш потужним тепловим імпульсом, який забезпечував струм $\sim 35 \text{ A}$, в той час як в роботі [72] він був $\sim 27 \text{ A}$. Отримані результати вказують на те, що величина початкового температурного імпульсу при СВС впливає як на розміри НК, так і на їх фазовий склад, що добре узгоджуються з результатами, отриманими іншими авторами [83].

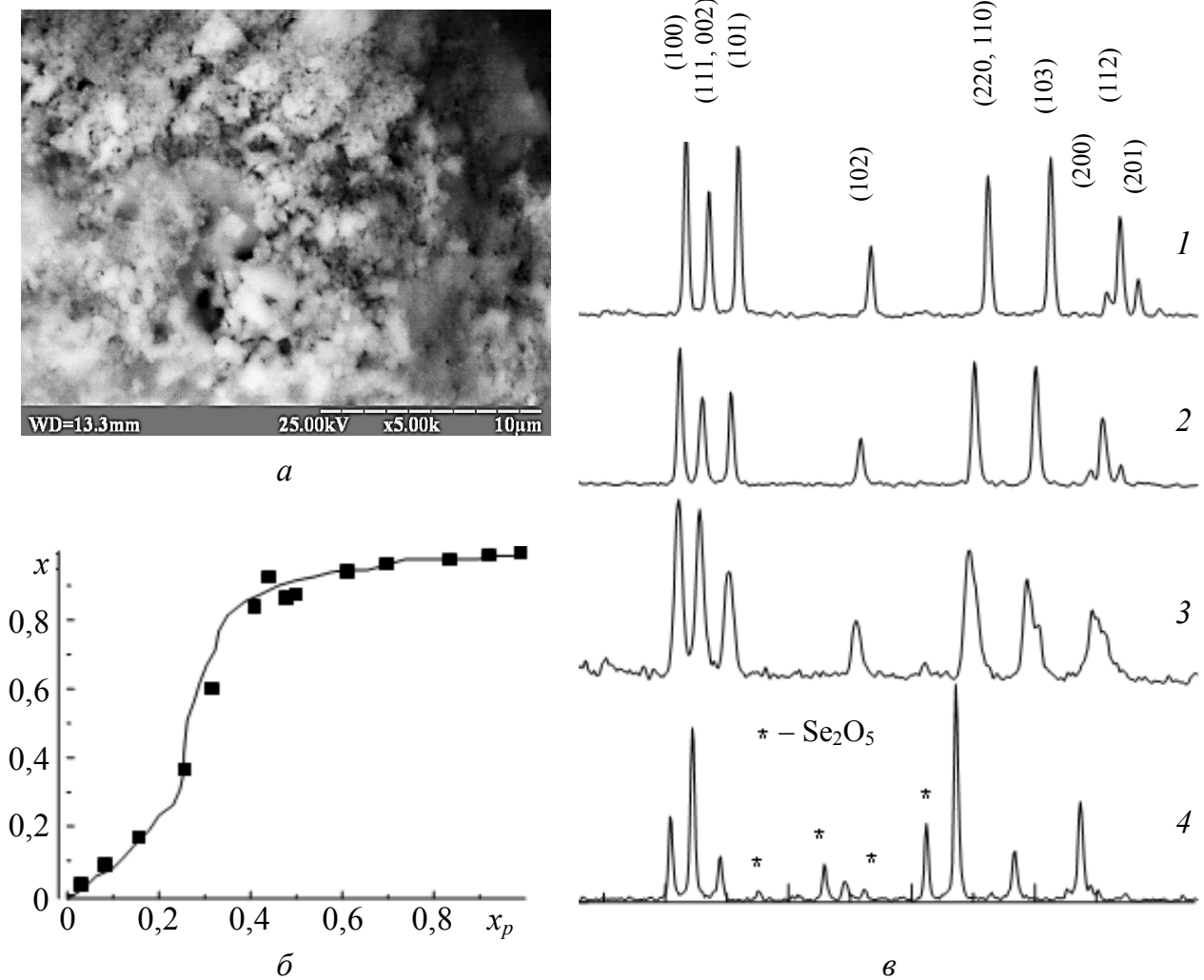


Рис. 1.12. Морфологія поверхні НК ZnS_xSe_{1-x} при $x = 0,8$ (а); залежність параметра x у НК ZnS_xSe_{1-x} від параметра x_p (б); дані РДА (в) НК: ZnS (1), $ZnS_{0,9}Se_{0,1}$ (2), $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$ (3), $ZnSe$ (4) (на рентгенограмах символом * позначено фазу Se_2O_5)

Дослідження спектрів ЕПР НК твердих розчинів ZnS_xSe_{1-x} , показало, що навіть у нелегованих марганцем НК у всіх складах спостерігається наявність надтонкої структури, яка складається з шести еквідистантних ліній та характерна для парамагнітних центрів Mn^{2+} (рис. 1.13, а). У складі з $x = 1$ ці лінії виявилися подвоєними, що свідчить про накладення одна на одну двох спектрів ЕПР. Один із них з константою надтонкої структури $A = 7,15$ мТ належить йонам Mn^{2+} , які знаходяться в гексагональному локальному оточенні. Інший спектр з константою надтонкої структури $A = 6,88$ мТ, пов'язаний з йонами Mn^{2+} , які знаходяться в кубічному оточенні. Отриманий результат корелює з даними РДА, який встановив наявність змішаної кристалічної структури НК ZnS_xSe_{1-x} . У складах з $x = 1$ і $x = 0,9$ спостерігаються слабкі лінії ЕПР (на рис. 1.13 вони позначені пунктирними стрілками), які можуть бути пов'язані із забороненими переходами. Для них зміна спіну електронів, як і для дозволених переходів, $\Delta M = \pm 1$, а зміна ядерного спіну $\Delta m = \pm 1$, в той час як для дозволених переходів $\Delta m = 0$. Заборонені переходи спостерігались в НК ZnS й іншими авторами [84]. Їх поява обумовлена сильною деформацією кристалічної ґратки, а також багато-

чисельними обірваними зв'язками на поверхні, характерними для НК. У цих же НК було зареєстровано поодинокую лінію ЕПР з $g = 1,9998$, пов'язану з йонами Cr^+ . Така лінія спостерігається і в об'ємних кристалах ZnS [85]. Тут слід підкреслити, що зазвичай сигнал ЕПР, обумовлений йонами Cr^+ , реєструється в кристалах сульфїду цинку при УФ збудженні. Поява такого сигналу в неосвітлених НК може побічно свідчити про те, що НК ZnS і $\text{ZnS}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$ мають n -тип провідності. Саме захоплення електронів на локальні рівні хрому, які ізовалентно заміщують цинк в ґратці сульфїду цинку ($\text{Cr}^{2+} + e = \text{Cr}^+$), призводить до появи в спектрах ЕПР лінії, пов'язаної з йонами Cr^+ . За кімнатної температури сигнал ЕПР йонів Cr^+ у кристалах селенїду цинку не спостерігається в зв'язку зі зменшенням часу спін-ґраткових релаксації. У складах з $0,2 < x < 0,9$ лінія ЕПР з $g = 1,9998$ також не спостерігалась, оскільки інтенсивність заборонених переходів виявилась на рівні шуму, а в спектрі ЕПР йонів Mn^{2+} домінувала одна група з шести ліній надтонкої структури, характерної для кубічної локальної симетрії в кристалах ZnS . Для цих складів константа ЕПР надтонкого розщеплення для йонів Mn^{2+} змінюється незначно і перебуває в межах значень $A = 6,88 \div 6,91$ мТ. Таким чином, можна стверджувати, що в НК зазначених складів йони Mn^{2+} знаходяться не в змішаному оточенні, а в оточенні йонів сірки, хоча дані РДА свідчать про наявність в цьому діапазоні значень x потрійних сполук. У складах з $x < 0,2$ кристалічна структура НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ згідно з даними РДА характеризується максимальним ступенем мікрореформацій і щільністю дислокацій. За даними ЕПР саме в цих складах стрибком змінюється локальне оточення йонів Mn^{2+} – тепер вони оточені йонами селену. Константа надтонкого розщеплення при цьому стрибком зменшується до величини $A = 6,55$ мТ. Подібний результат спостерігався і в об'ємних кристалах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ [86].

Спектри ЕПР НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, легованих марганцем, характеризуються інтенсивними і широкими лініями надтонкої структури йонів Mn^{2+} . Тільки в складі з $x = 1$ ця структура ліній є подвоєною (рис. 1.13, б), що підтверджує наявність змішаної кристалічної структури НК ZnS . У цих же кристалах має місце і поодинокую лінію ЕПР, обумовлена йонами Cr^+ . У складах з $0,9 \leq x \leq 1$ можна також спостерігати слабкі за інтенсивністю заборонені переходи. Як і в самоактивованих НК, незважаючи на утворення змішаних складів, за даними РДА в НК $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ з $0,2 < x \leq 1$ йони Mn^{2+} знаходяться не в змішаному оточенні, а в оточенні йонів сірки. У складах з $x \leq 0,2$ одночасно зі стрибком константи надтонкої структури, про який було вказано вище, змінюється локальне оточення йонів Mn^{2+} . У цих НК йони Mn^{2+} вже оточені йонами селену.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що методом СВС можна отримати НК змішаних складів $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, а також легувати їх в процесі синтезу домішкою марганцю. НК у всіх складах характеризуються змішаною кристалічною структурою. При цьому в складах з $0,2 < x \leq 1$ за даними ЕПР локальне оточення йонів Mn^{2+} є не змішаним. Йони Mn^{2+} в цих НК знаходяться в оточенні йонів сірки. У складах з $x \leq 0,2$ йони Mn^{2+}

знаходяться в оточенні йонів селену. Одночасно зі зміною локального оточення йонів Mn^{2+} стрибком змінюється і константа надтонкої структури ЕПР йонів Mn^{2+} від величини $A = 6,88 \div 6,91$ мТ до величини $A = 6,55$ мТ. Наявність поодинокі лінії ЕПР йонів Cr^{+} в неосвітлених НК ZnS_xSe_{1-x} $0,9 \leq x \leq 1$ може побічно свідчити про n -тип провідності отриманих зразків.

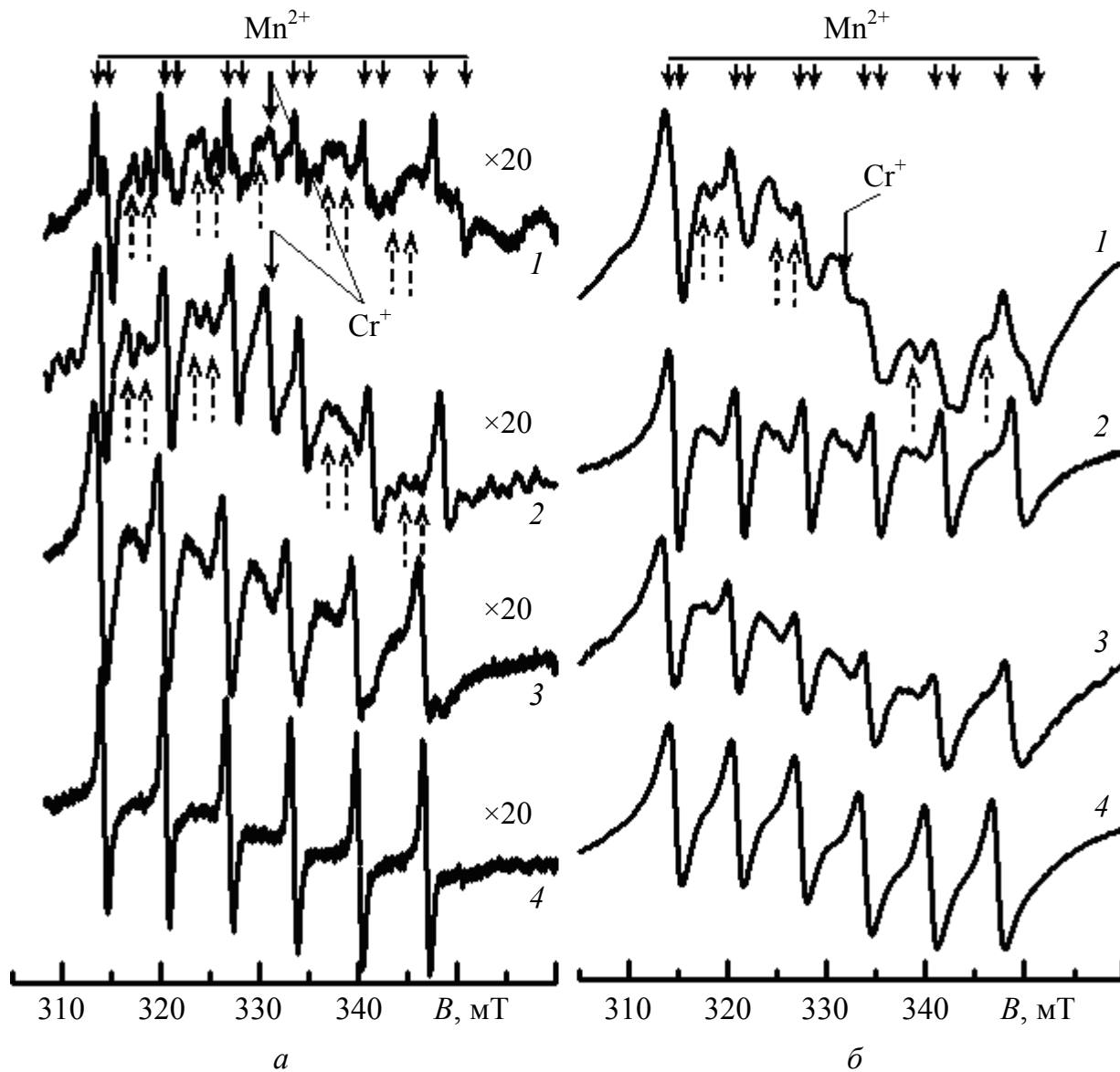


Рис. 1.13. Спектри ЕПР самоактивованого (а) НК: ZnS (1), $ZnS_{0,9}Se_{0,1}$ (2), $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$ (3), ZnSe (4); спектри ЕПР легованих (б) НК: ZnS:Mn (1), $ZnS_{0,9}Se_{0,1}$:Mn (2), $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$:Mn (3), ZnSe:Mn (4) (пунктирними лініями вказано заборонені переходи)

1.6. Механосинтез НК ZnS:Mn

Тонке подрібнення мікрокристалів твердих речовин (диспергування) з використанням сучасних млинів планетарного типу – є одним із ефективних засобів отримання нанорозмірних матеріалів. Навіть без використання крио-механічного подрібнення за кімнатних температур диспергування суттєво впливає на оптичні, електричні та структурні властивості мікрокристалів. Фізичні процеси, що відбуваються при механічному подрібненні, неможливо

звести до звичайного зменшення розмірів мікрокристалів. Диспергування супроводжується додатковими супутніми процесами: дефектоутвореннями в об'ємі мікрокристалів, зміною внутрішніх деформаційних напружень та кристалічної структури, локальним виділенням тепла, хімічними реакціями, прискоренням термодифузії, фазовими перетвореннями, формуванням активних центрів на новостворених поверхнях тощо.

Виходячи з вищенаведеного, подальші дослідження щодо отримання наноматеріалів методом диспергування є безперечно актуальним напрямком роботи в галузі нанотехнологій.

Нами було досліджено зміни фізичних властивостей мікрокристалів ZnS:Mn при їх диспергуванні [87]. Самоактивовані мікрокристали ZnS змішувалися з легуючою домішкою MnCl₂ (концентрація марганцю складала 1,1 вагових відсотків). З метою легування мікрокристалів ZnS йонами Mn²⁺ було проведено відпал порошкової суміші за температури $t = 950$ °C протягом 3,5 годин. Наявність йонів Mn²⁺ у матриці ZnS обумовлює яскраву ФЛ мікрокристалів ZnS:Mn біля $\lambda_{\max} = 580 - 590$ нм та характерний для цього йона спектр ЕПР, який складається з шести ліній надтонкої структури зі сталою надтонкого розщеплення $A = -64,2 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ (рис. 1.14).

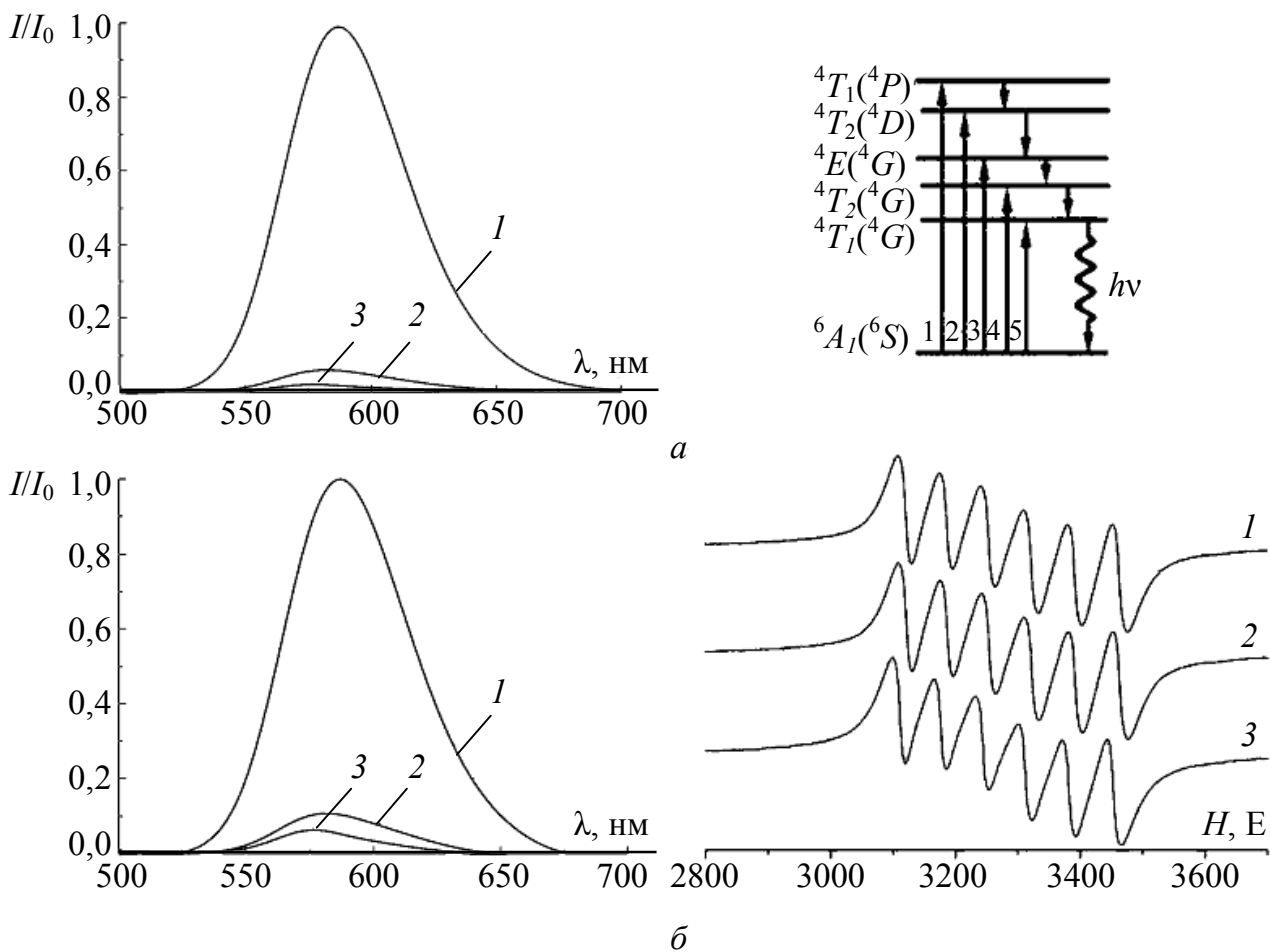


Рис. 1.14. Спектри ФЛ мікрокристалів ZnS:Mn за $T = 300$ К: тривалість диспергування 0 (1), 10 (2) та 20 (3) хвилин відповідно; $\lambda_{\text{збудж}} = 365$ (а) та $\lambda_{\text{збудж}} = 408$ нм (б) (на вставках – енергетична діаграма рівнів йона Mn²⁺ у забороненій зоні кристалів ZnS та спектри ЕПР йонів Mn²⁺ у досліджених зразках)

Значення концентрації йонів Mn^{2+} у матриці мікрокристалів ZnS формується на стадії відпалу порошкової суміші. В подальшому при диспергуванні спектр ЕПР йонів Mn^{2+} у межах точності вимірювання не змінюється (рис. 1.14). Тому, можна вважати, що концентрація йонів Mn^{2+} при диспергуванні в досліджених зразках залишається незмінною. На відміну від цього спектр ФЛ мікрокристалів $ZnS:Mn$ змінюється як за інтенсивністю (рис. 1.14), так і за формою (рис. 1.15). Незважаючи на різні умови збудження, інтенсивність ФЛ при диспергуванні базових зразків протягом 10 та 20 хвилин зменшується в 16 та 48 разів при $\lambda_{збудж} = 365$ нм та в 8 та 14 разів при $\lambda_{збудж} = 408$ нм відповідно (рис. 1.14). Подібні результати було отримано у роботі [88]. Максимум спектрів ФЛ при диспергуванні зміщується у бік коротких довжин хвиль відповідно на 5 та 10 нм до тривалості диспергування, напівширини спектрів зменшуються за рахунок зсуву довгохвильового крила спектрів ФЛ у бік коротких довжин хвиль, а короткохвильове крило спектрів ФЛ у порівнянні з довгохвильовим крилом спектра ФЛ виглядає сталим (рис. 1.15).

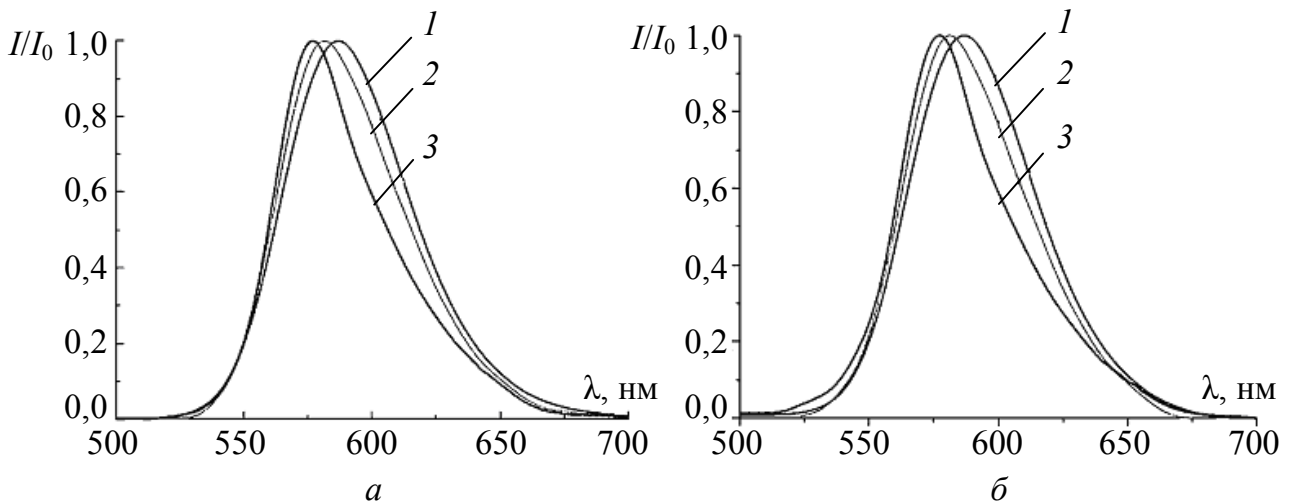


Рис. 1.15. Спектри ФЛ мікрокристалів $ZnS:Mn$ за $T = 300$ К пронормовані на інтенсивність максимуму випромінювання: тривалість диспергування 0 (1), 10 (2) та 20 (3) хвилин відповідно; $\lambda_{збудж} = 365$ (а) та $\lambda_{збудж} = 408$ нм (б)

Отримані результати можна пояснити, виходячи з того, що марганцеві центри випромінювання в матриці ZnS та механізми їх збудження достатньо добре вивчені [79, 89, 90]. Дослідження, проведені раніше, свідчать про те, що форма інтегрального спектра ФЛ у кристалах $ZnS:Mn$ та положення його максимуму фактично залежать від співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ, пов'язаних з різними марганцевими центрами випромінювання.

Аналіз елементарних складових інтегрального спектра ФЛ дозволив виділити в спектрі випромінювання марганцевих центрів п'ять стабільних індивідуальних смуг ФЛ $\lambda_{max} = (557 \pm 2)$ нм; $\lambda_{max} = (578 \pm 2)$ нм; $\lambda_{max} = (600 \pm 2)$ нм; $\lambda_{max} = (616 \pm 2)$ нм та $\lambda_{max} = (637 \pm 2)$ нм [79]. Природу центрів випромінювання, яка залежить від типу ґратки, специфіки оточення та типу хімічного

зв'язку ми обговорювали в попередньому параграфі – 1.5. Остання індивідуальна смуга ФЛ характеризується мінімальною інтенсивністю випромінювання і більшою мірою формує структуру довгохвильового краю спектра ФЛ, ніж положення його інтегрального максимуму. Виявляється вона лише в кристалах ZnS:Mn з великою концентрацією активатора $C_{Mn} \geq 5 \cdot 10^{-3}$ г MnS / г ZnS. Виходячи з моделі марганцевого центра, ФЛ обумовлена внутривішньоцентровими переходами в йоні Mn^{2+} з першого збудженого стану ${}^4T_1({}^4G)$ в основний ${}^6A_1({}^6S)$, при цьому йони Mn^{2+} характеризуються п'ятьма збудженими станами (рис. 1.14). Це добре узгоджується із результатами досліджень спектрів поглинання та збудження ФЛ марганцевих центрів випромінювання кристалів ZnS:Mn [79]. Крім того, ФЛ марганцевих центрів може збуджуватися не тільки завдяки прямому оптичному поглинанню квантів світла йонами Mn^{2+} , а ще й внаслідок резонансної передачі енергії марганцевим центрам ФЛ від центрів, що обумовлюють випромінювання в блакитній смузі ФЛ [79, 89, 90]. Про це свідчить той факт, що при збільшенні концентрації марганцевих центрів інтенсивність блакитної смуги ФЛ у кристалах ZnS:Mn зменшується, а в кристалах з $C_{Mn} \geq 10^{-2}$ г MnS / г ZnS вона взагалі не реєструється. Для реалізації цього механізму потрібне утворення асоціації точкових дефектів: домішки йонів Mn^{2+} поруч з центром сенсibilізації, наприклад, А-центром, який відповідає за блакитну смугу ФЛ у кристалах ZnS з $\lambda_{max} = 460$ нм і є достатньо складним утворенням типу – $[V_{Zn}^{2-} Al^{3+} S^-]$.

Рентгенодифракційний аналіз виявив, що в базових зразках мікрокристалів ZnS:Mn присутня фаза потрійної сполуки $Mn_{0,75}Zn_{0,25}S$, розміри окремих мікрокристалів сульфиду цинку дорівнювали ~ 25 мкм (рис. 1.16).

Диспергування базових зразків протягом 10 та 20 хвилин змінює морфологію поверхні зразків та суттєво зменшує розміри мікрокристалів відповідно до 10 та 5 мкм. Зі збільшенням часу диспергування частка фази $Mn_{0,75}Zn_{0,25}S$ зменшується, а при диспергуванні протягом 20 хвилин вона взагалі зникає, що дає можливість отримати монофазу мікрокристалів ZnS:Mn з кубічною ґраткою. Це призводить до збільшення інтенсивності короткохвильової індивідуальної смуги ФЛ $\lambda_{max} = 557$ нм по відношенню до інших індивідуальних смуг.

Суттєве зменшення інтенсивності ФЛ у подрібнених зразках, на наш погляд, не пояснюється тільки зменшенням розмірів мікрокристалів та збільшенням, внаслідок цього розсіювання збуджуючого світла. При збудженні ФЛ світлом з $\lambda_{збудж} = 365$ нм головним механізмом збудження центрів ФЛ є резонансна передача енергії від центрів сенсibilізації до йонів Mn^{2+} – центрів випромінювання [79, 89, 90]. При диспергуванні такий механізм збудження послабляється. Таке послаблення може бути обумовлене тим, що в тих місцях мікрокристала, де утворилися асоціації точкових дефектів та забезпечується резонансна передача енергії збудження до марганцевих центрів випромінювання, концентруються і внутрішні деформаційні напруження кристалічної ґратки. При механічному подрібненні саме в цих місцях може відбуватися зменшення внутрішніх деформаційних

напружень кристалічної ґратки, зсув кристалічних площин, розломи і т.п. Крім того, необхідно враховувати можливість утворення в об'ємі мікрокристалів додаткових центрів безвипромінювальної рекомбінації. Спільна дія таких чинників може пояснити чому максимум спектрів ФЛ при диспергуванні усе більше зміщується у бік коротких довжин хвиль зі зростанням тривалості диспергування, при цьому відбувається і суттєве зменшення інтенсивності ФЛ у подрібнених мікрокристалах ZnS:Mn при $\lambda_{\text{збудж}} = 365$ нм.

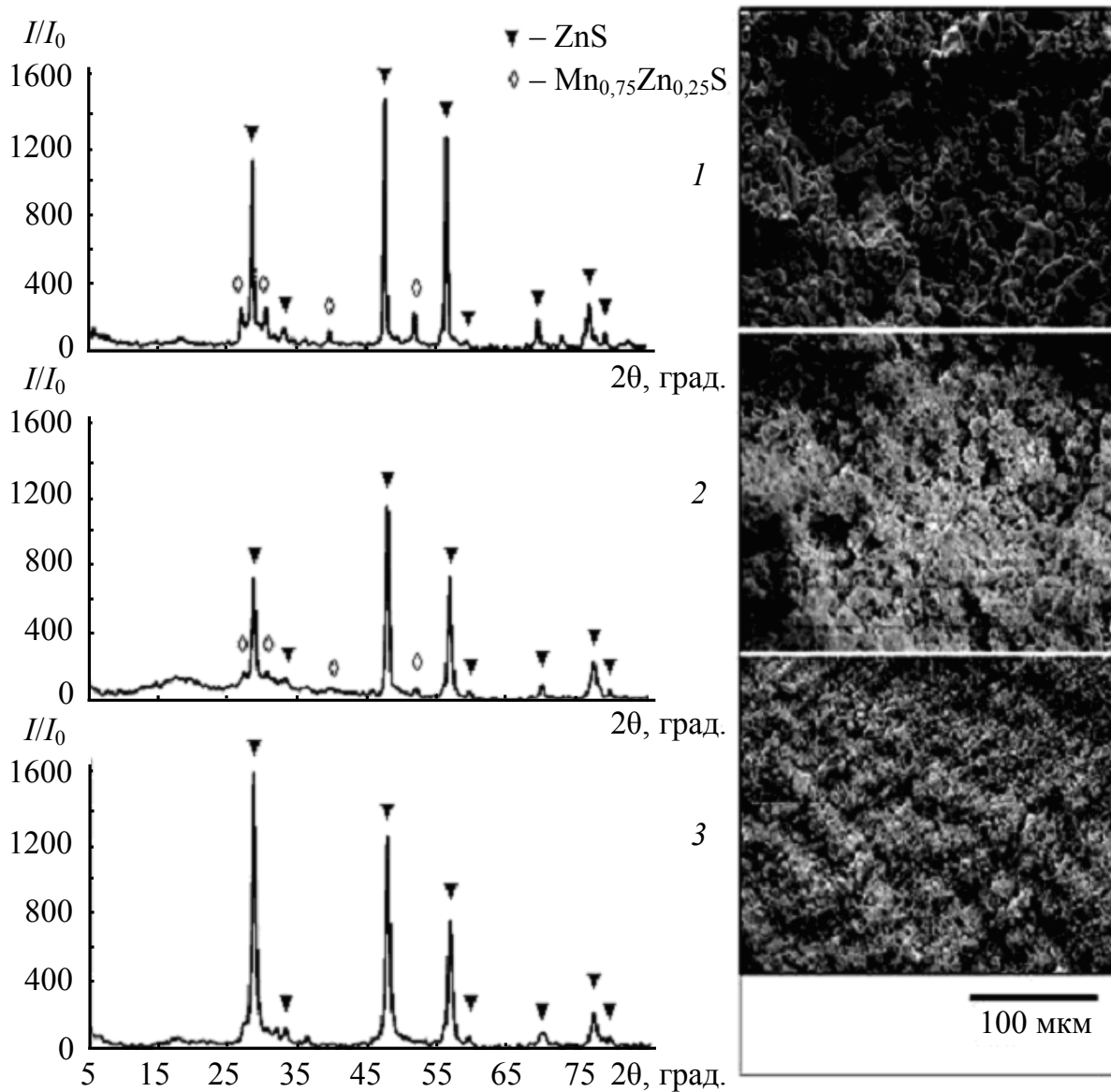


Рис. 1.16. Дані рентгенодифракційного аналізу та морфологія поверхні досліджуваних зразків: тривалість диспергування 0 (1), 10 (2) та 20 (3) хвилин відповідно

При $\lambda_{\text{збудж}} = 408$ нм марганцеві центри в мікрокристалах ZnS збуджуються завдяки поглинанню світла безпосередньо самими йонами Mn^{2+} . Довжина хвилі $\lambda_{\text{збудж}} = 408$ нм співпадає з положенням одного з максимумів поглинання та збудження ФЛ марганцевих центрів випромінювання в кристалах ZnS:Mn [79]. Такий механізм збудження при диспергуванні зразків

є більш стійким у порівнянні з механізмом резонансної передачі енергії марганцевим центрам ФЛ від центрів сенсibilізації [79, 89, 90]. Саме тому загальне зменшення інтенсивності випромінювання ФЛ при диспергуванні у випадку збудження її джерелом з $\lambda_{\text{збудж}} = 408$ нм менше, ніж при збудженні джерелом з $\lambda_{\text{збудж}} = 365$ нм.

Короткохвильове крило спектра ФЛ мікрокристалів ZnS:Mn при диспергуванні виявилось стійким завдяки тому, що воно, перш за все, формується завдяки індивідуальній смузі випромінювання $\lambda_{\text{збудж}} = 557$ нм, обумовленої йонами Mn^{2+} , розташованими в вузлах тетраєдрів кубічної ґратки ZnS. За даними рентгенодифракційного аналізу саме до цієї монофази за своєю структурою наближаються мікрокристали ZnS:Mn при диспергуванні. Довгохвильове крило спектра ФЛ мікрокристалів ZnS:Mn при диспергуванні, навпаки, є не стійким. Воно зсувається у бік коротких хвиль, що, в свою чергу, обумовлює як наслідок, зсув максимуму спектра ФЛ у бік коротких хвиль. Зрозуміло, що цей факт пов'язано з нестабільністю тих індивідуальних смуг ФЛ, які формують довгохвильове крило, саме це смуги з $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм, $\lambda_{\text{max}} = 616$ нм та $\lambda_{\text{max}} = 637$ нм відповідно. Така нестабільність безпосередньо підтверджується даними рентгенодифракційного аналізу: при диспергуванні фаза $\alpha\text{-MnS}$ зникає. Крім того, здається ймовірним нестабільність при диспергуванні індивідуальних смуг ФЛ, пов'язаних з йонами Mn^{2+} , розташованими в октаєдричних міжвузловинах та оточених атомами кисню. Така зміна пов'язана з тим, що для їх випромінювання не може бути використана резонансна енергія збудження самоактивованої ФЛ. Цей механізм збудження зменшується одночасно при зменшенні внутрішніх напружень кристалічної ґратки, які зникають при механічному подрібненні.

1.7. Ефекти самоорганізації НК A_2B_6 при їх отриманні методом газозфазної епітаксії

Для отримання КТ та квантових ниток ZnSe на підкладках GaAs(100) методом газозфазної епітаксії було використано ростову установку на основі кварцового ростового реактора горизонтального типу з чотирма потоками газу-носія, комп'ютерним керуванням газових потоків та контролем за технологічними параметрами росту. Реактор цієї установки (рис. 1.17) мав три основних канали для розміщення та випару речовин, транспортування їх у струмі очищеного водню в ростову зону. Як і в попередньому випадку, на етапі транспортування речовин до підкладки вони не перемішувалися та в небажані хімічні реакції не вступали. Цей реактор був також оснащений четвертим каналом для введення в ростову зону додаткового потоку очищеного водню, який був призначений для перемішування реагентів перед підкладкою, обдування підкладки перед вирощуванням першого епітаксійного шару, а також для витиснення залишків реагентів з печі перед синтезом наступного напівпровідникового шару за умови вирощування багат шарової епітаксійної структури. В даному реакторі також зберігалися можливості для корекції стехіометрії епітаксійної плівки завдяки використанню додаткових наважок Zn (Se або S), а також для легування

епітаксійних шарів необхідними активаторами. Установа дозволяла забезпечити оптимальні температури випару для основних джерел і легуючих наважок за допомогою двох незалежних печей електричного нагріву. Контроль за роботою електричного блоку установки щодо встановлення й підтримки необхідного температурного режиму здійснювався за допомогою персонального комп'ютера. Центральносиметричний вихід з реактора для відпрацьованих газів, оптимальні розміри підкладок, розташування трьох каналів для випару й транспортування хімічних компонентів під кутом 120° стосовно центра перетину реактора дозволили домогтися стійких ламінарних потоків газу-носія. Підкладка при цьому розміщалася таким чином, що вся її площа рівномірно обдувалася трьома потоками газу-носія.

Для синтезу квантово-розмірних структур (КРС) керування газовими потоками було автоматизовано за допомогою відповідної програми для персонального комп'ютера, зв'язаного платами-адаптерами з газорозподільним та електричним блоками установки. Потоки H_2 або Ar через редуктори, фільтри механічного очищення та дифузійний очисник водню надходили в газорозподільний блок і далі через регулюючі ротаметри й малоінерційні електромагнітні клапани – в ростовий реактор. Часова точність спрацьовування клапанів становила $\pm 0,05$ с, що дозволяло надійно забезпечувати комутацію газових потоків, контролювати хімічне середовище в ростовій зоні реактора та термін процесу епітаксії.

Можливість постійного продуву каналів трубопроводів запобігала застою газів у транспортній системі, що, в свою чергу, зводило нанівець ударну газову хвилю, яка могла утворюватися в момент комутації електромагнітного клапана. Відпрацьований газовий потік, проходячи через регулюючі ротаметри, клапан, водні барбатели та очисні фільтри, виводився з ростового реактора.

Для рентгенівської стимуляції процесу методом газозфазної епітаксії використовувалися низькі потужності випромінювання, що не призводять до прямої десорбції, наслідком якої є погіршення морфології поверхні епітаксійного шару. Розсіяне рентгенівське випромінювання (джерело УРС – 55а, випромінювання $Cu_{K\alpha}$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, $P = 1 - 3 \text{ мВт/см}^2$) потрапляло у кварцовий ростовий реактор через спеціальне берилієве вікно й направлялося на підкладку $GaAs(100)$. Вплив рентгенівського випромінювання на властивості КРС наведено у роботі в [91].

При фотостимуляції процесу методом газозфазної епітаксії також використовувалися низькі потужності випромінювання ($P = 1 - 2 \text{ мВт/см}^2$) ртутної лампи (при цьому фільтрами виділялася лінія випромінювання з $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ нм}$), а також $He-Cd$ лазера ($\lambda_{\text{max}} = 441,6 \text{ нм}$). Розсіяне УФ-випромінювання потрапляло на підкладку $GaAs(100)$ через спеціальне кварцове вікно. Вплив оптичного випромінювання на властивості КРС проаналізовано в [92, 93].

Основні технологічні параметри синтезу КРС методом газозфазної епітаксії подано у табл. 1.4.

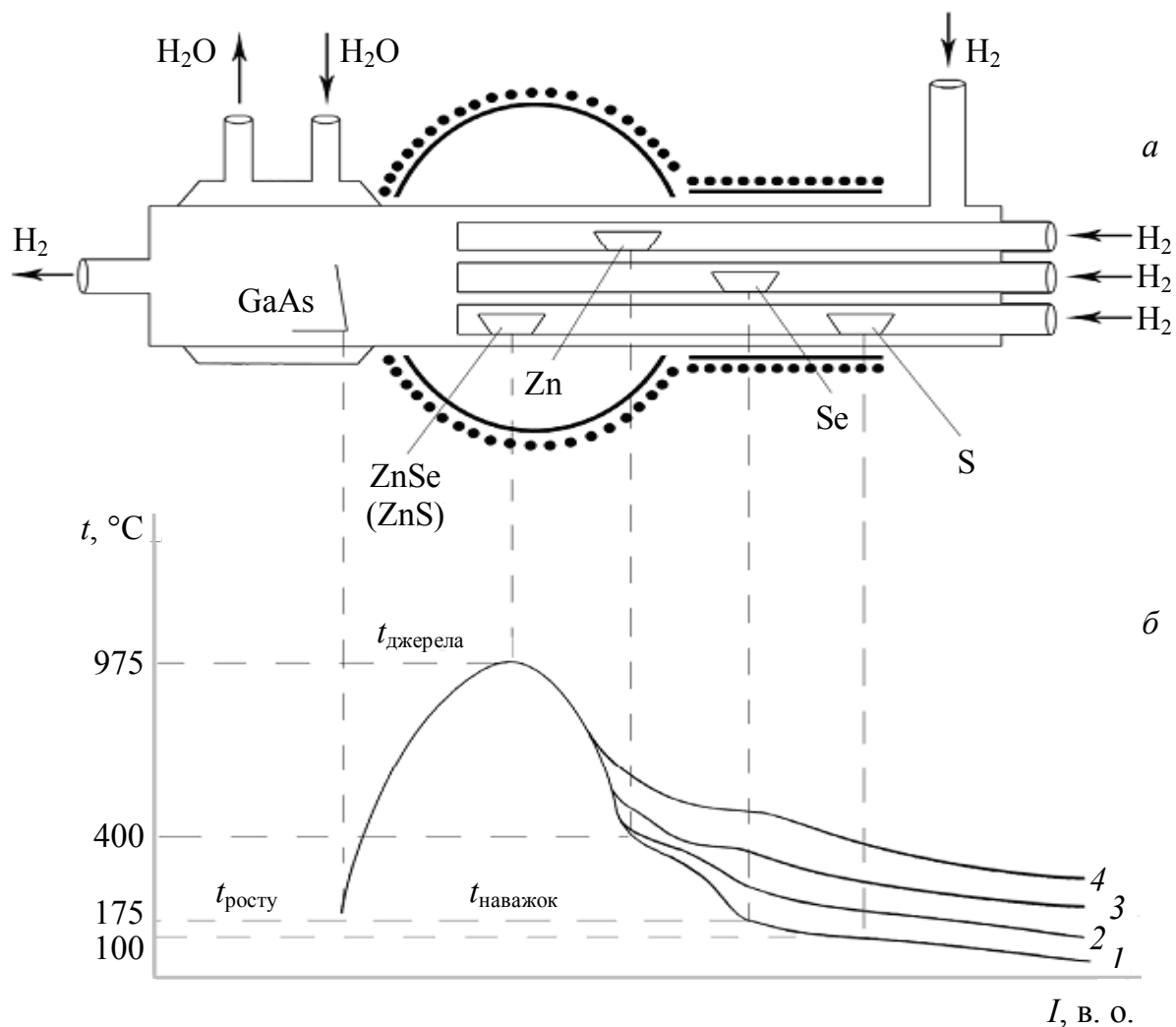


Рис. 1.17. Схема кварцового реактора з чотирма потоками газу-носія та температурний профіль за його довжиною: 1 – при відключеній додатковій печі електричного нагріву; 2, 3, 4 – при увімкненій додатковій печі, струм в якій дорівнює 0,25, 0,5 та 0,75 А відповідно

Методами газофазної епітаксії та фотостимульованої газофазної епітаксії на підкладках GaAs(100) нами були отримані КТ та квантові нитки (КН) ZnSe. Ці КРС були вирощені за умов імпульсного вприскування сировини в зону росту з урахуванням обмеження терміну вирощування зразків. Зрозуміло, що в цьому випадку технологічні умови росту, якість підкладок та чистота джерел сировини є головними умовами успіху щодо отримання таких КРС. Виходячи з вищевказаного очікувалося, що методи газофазної епітаксії та фотостимульованої газофазної епітаксії дадуть приблизно однакові результати. Це було підтверджено і проведеними експериментами. Морфологія поверхні отриманих зразків та відповідні спектри ФЛ подано на рис. 1.18, 1.19. З даних, наведених на рис. 1.18, видно, що на етапі зароджування НК ZnSe мають різні розміри. Це зумовлює певну структурування спектрів ФЛ у «блакитній» частині спектра випромінювання. Різні за розмірами НК ZnSe мають і різні внутрішні деформаційні напруження, що, в свою чергу, призводить до появи у спектрах ФЛ замість

смуги вільних екситонів дублетів – смуг вільних екситонів, пов'язаних з різним типом дірок відповідно. Положення цих дублетів залежить від значення тензора деформації та типу деформаційних напружень. Тому у спектрах ФЛ НК у вигляді КТ ми реєструємо відповідний набір вузьких екситонних смуг (рис. 1.19), що характеризує вирощений нами ансамбль НК із різними розмірами.

Таблиця 1.4. Технологічні параметри росту епітаксійних шарів ZnSe й ZnS на підкладках GaAs(100) методами газозфазної епітаксії, фото- та рентгеностимульованої газозфазної епітаксії

№	Найменування параметра	Величина параметра
1	Потужність випромінювання He-Cd лазера ($\lambda = 441,6$ нм), спрямованого на підкладку GaAs(100) для методу ФГФЕ	1 – 2 мВт/см ²
2	Потужність рентгенівського випромінювання ($Cu_{K\alpha}$, $\lambda = 1,542$ Å), спрямованого на підкладку GaAs(100) для методу РГФЕ	1 – 3 мВт/см ²
3	Температура підкладки GaAs(100)	150 – 300 °С
4	Температура джерел ZnS і ZnSe	975 °С
5	Температура наважок Zn, Se, S	120 – 600 °С
6	Витрата основного ламінарного газового потоку H ₂ для вирощування епітаксійної плівки	0,1 – 0,5 л/хв
7	Витрата додаткового ламінарного газового потоку H ₂ для вирощування епітаксійної плівки	0,1 – 0,5 л/хв
8	Температурний градієнт у зоні росту	200 – 300 °С/см
9	Швидкість росту одного моношару ZnS і ZnSe	1,2 хв
10	Час обдуву поверхні плівки чистим H ₂ для витиснення продуктів росту, що збереглися в зоні реактора перед початком росту наступного шару	3 – 5 хв
11	Витрата основного газового потоку H ₂ (ламінарний або турбулентний) для вирощування квантових точок	0,1 – 1,5 л/хв

У таких структурах спостерігається ефект саморегуляції: за наявності розбіжності щодо розмірів НК більшість з них тяжіє до таких, що, у свою чергу, і зумовлюють максимальну інтенсивність екситонних смуг у спектрах ФЛ. Це знайшло своє підтвердження на основі додаткового аналізу даних електронної мікроскопії, рентгенівського аналізу та екситонної спектроскопії [94].

Отримані ниткуваті НК ZnSe у вигляді КН на підкладках GaAs(100) характеризувалися розвинутою поверхнею з багатьма дефектами структури, тому такі зразки мали широку смугу ФЛ, сконцентровану в «червоній» самоактивованій частині спектра випромінювання (рис. 1.19). Щодо «червоного» зсуву у спектрах ФЛ ниткуватих НК ZnSe, то подібне явище

спостерігалось і в роботі [95], автори якої досліджували ниткуваті НК ZnSe, вирощені за допомогою методу лазерного опромінювання пресованого порошку. Автори цієї роботи зазначили, що зареєстрована самоактивована ФЛ може бути результатом рекомбінації донорно-акцепторних пар, пов'язаних із вакансіями Zn та деякими міжвузловими станами. Виходячи з цього можна зробити висновок, що поява вакансій цинку при синтезі НК ZnSe сприяє утворенню ниткуватих НК, у той час як у випадку досконалої кристалічної ґратки утворюються НК у вигляді КТ.

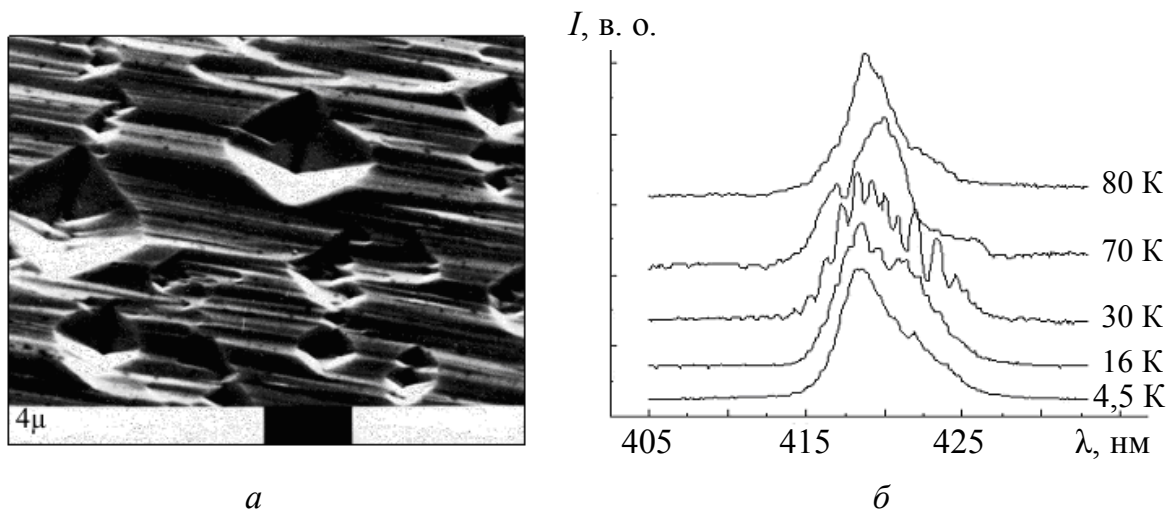


Рис. 1.18. Зображення морфології поверхні (а) та спектри ФЛ (б) за різних температур (збудження $\lambda_{\text{max}} = 325$ нм; He-Cd лазер) КРС у вигляді КТ ZnSe на підкладках GaAs(100)

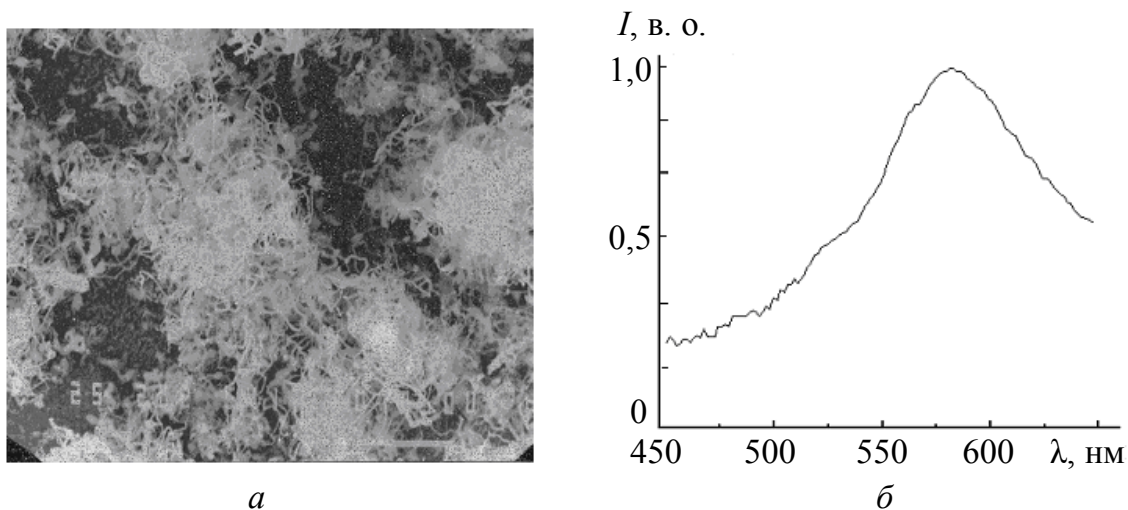


Рис. 1.19. Зображення морфології поверхні (а) та спектр ФЛ ($T = 77$ К; збудження $\lambda_{\text{max}} = 325$ нм; He-Cd лазер) зразка (б) у вигляді КН ZnSe (середній діаметр нитки ~ 100 Å) на підкладках GaAs(100)

Для побудови хімічних сенсорів розвинута поверхня зразка виступає як важливий чинник підвищення чутливості структури, тому полікристалічні шари ZnSe та ниткуваті КРС у вигляді НК ZnSe на підкладках GaAs(100), на наш погляд, є найбільш перспективними для побудови на їх основі хімічних

сенсорів, наприклад, на водень. Крім того, треба підкреслити додаткову проблему, що стосується використання КРС у вигляді КТ та КН. Вони погано поєднані між собою з точки зору електричних контактів, тому побудова хімічних сенсорів на базі цих зразків наштовхується на додаткові труднощі. Можливо, що в таких випадках треба застосовувати спеціальні електричні контакти у вигляді сітки.

Повернемося до фізичних явищ, які пов'язані з оптичними властивостями КТ ZnSe на GaAs(100). Дані, наведені на рис. 1.18, свідчать, що як форма, так і положення максимуму основної смуги ФЛ зразків цієї групи, різко змінюються зі зміною температури. При $T = 4,5$ К форма смуги асиметрична з відносно довгим хвостом з боку низьких енергій. При зростанні температури аж до 77 К довгохвильова частина цієї смуги «просідає» з більшою швидкістю, ніж короткохвильова, що зумовлює загальне зменшення розширення спектра ФЛ. У той же самий час максимум смуги проявляє «червоний» зсув, який зникає при подальшому підвищенні температури. Останній факт може бути проявом сигмоподібної зміни забороненої зони зразків, які містять КТ, вирощені в режимі Странски – Крастанова, як це було встановлено для цілої низки КРС [96, 97]. Водночас найбільш вагомим доказом існування таких КТ у зразках цієї групи є серія дуже вузьких ліній ФЛ, які спочатку з'являються, а потім зникають при підвищенні температури. Дійсно, у випадку їх існування усі температурні трансформації спектрів ФЛ пояснюються в термінах переходу носіїв від точки до точки, який може здійснюватися або через змочувальний шар [98], або через енергетичні рівні в бар'єрі [99].

Розглянемо причини появи КТ у таких КРС. Різниця у сталих кристалічної ґратки між ZnSe та GaAs призводила до зриву планарного росту ZnSe та появи пірамідальних островків росту – КТ, подальше зростання яких відбувалося за рахунок надходження нових адатомів. Сліди існування таких островків чітко видно на рис. 1.18.

Звернемо тепер увагу на КРС іншої групи зразків. Незважаючи на явні відмінності між обома групами, які чітко проявляються при порівнянні даних, наведених на рис. 1.19 і 1.20, їх об'єднує те, що НК цих груп були вирощені в режимі ударної хвилі (або в режимі імпульсного вприскування сировини в реактор для синтезу), але за різних швидкостей газового потоку та різних температур. Змінюючи ці технологічні параметри, на поверхні GaAs(100) можна було отримати або кулясті (рис. 1.20), або ниткуваті (рис. 1.19) НК ZnSe. Спектри ФЛ цих КРС різко відрізнялися порівняно з об'ємними монокристаллами ZnSe: для кулястих НК люмінесценція зсунута у «блакитну» ділянку спектра (рис. 1.20), в той час як для ниткуватих – у «червону» (рис. 1.19). Значна різниця в кольорах ФЛ цих структур дає змогу діагностувати їх виключно методами оптичної спектроскопії на додаток до діагностики за допомогою електронного мікроскопа.

Повернемося до НК ZnSe у вигляді кулястих КТ (рис. 1.20). Для кращого уявлення про ці об'єкти, їх зображення були оброблені за допомогою спеціальної комп'ютерної програми, яка дозволяла отримати чітке

зображення меж НК. Рис. 1.21 демонструє результат такої обробки. Він відповідає SEM зображенню поверхні зразка, наведеного на рис. 1.20. Комп'ютерна обробка робить очевидним такий факт – «великі» кулясті об'єкти (розміром декілька десятків нанометрів) знаходяться в оточенні величезної кількості «маленьких» НК з розмірами в декілька нанометрів. Крім того, ці НК випадково розподілені по всій поверхні підкладки. Вони, вочевидь, синтезуються на першій стадії росту, поява «великих» кульок свідчить про їхню тенденцію до подальшої агрегації.

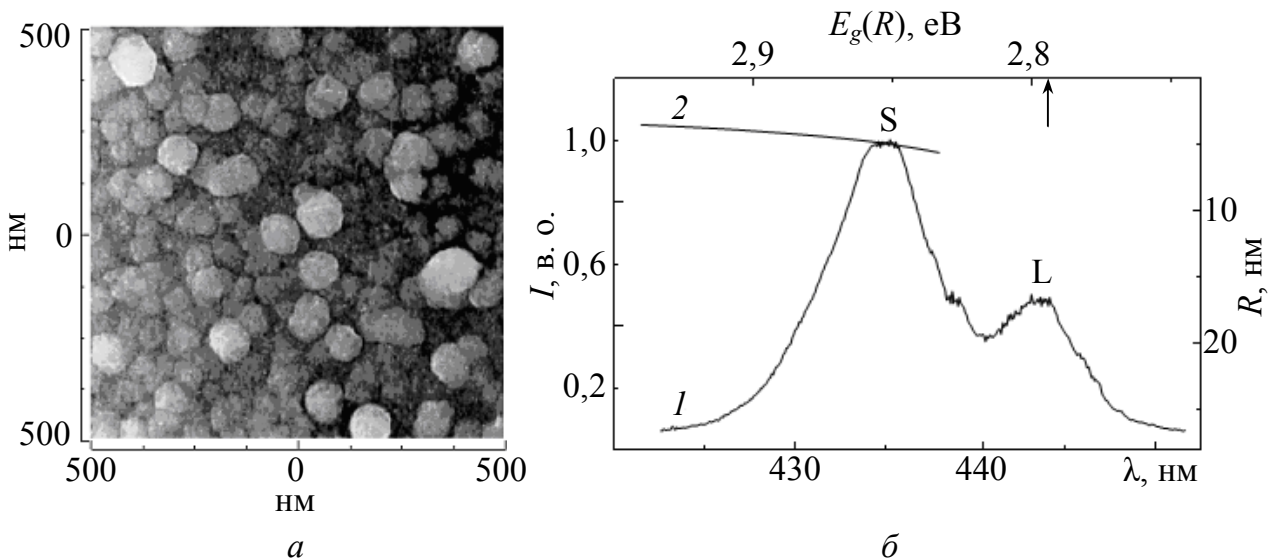


Рис. 1.20. Зображення морфології поверхні (а) та спектра ФЛ (б) при $T = 77$ К (збудження $\lambda_{\text{max}} = 325$ нм; He-Cd лазер) щільно упакованих КТ ZnSe на підкладці GaAs (100) – крива 1; залежність ширини забороненої зони ZnSe від радіуса кульок КТ – крива 2

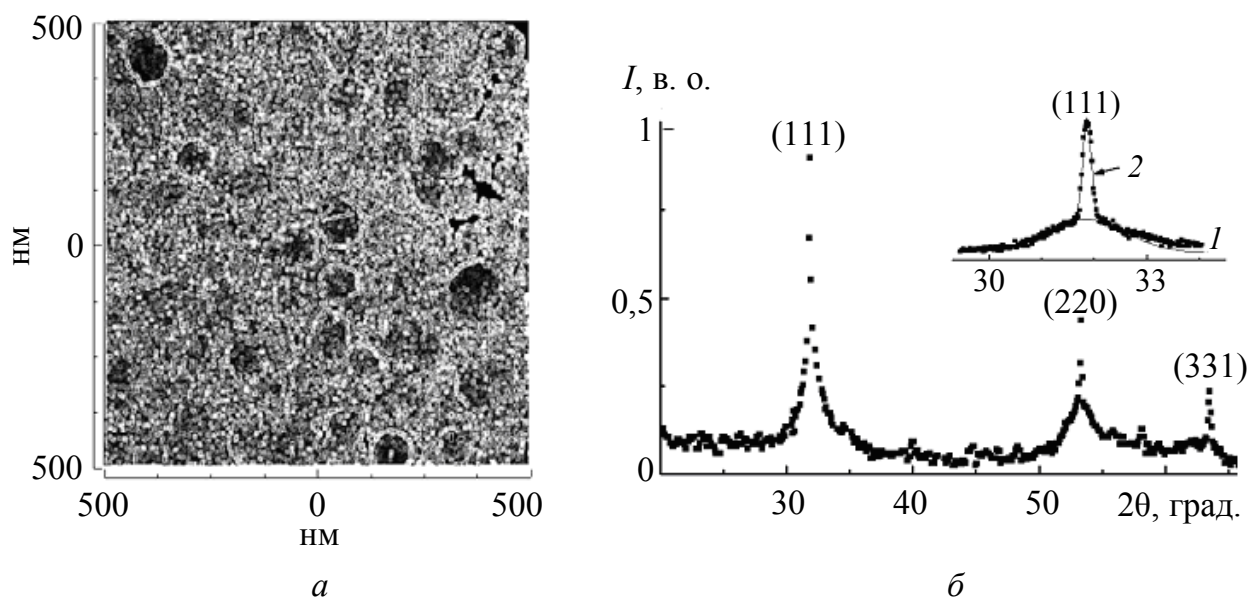


Рис. 1.21. Результат комп'ютерної обробки SEM зображення на рис. 1.20 (а); дифракційна рентгенограма зразка (б), морфологію поверхні якого показано на рис. 1.20 (джерело – CoK_α ($\lambda = 1,7902$ Å); на вставці – розкладення піка [111] на два гавсіани 1 та 2 відповідно

Розмір НК визначався за методикою Шеррера з дифракційних рентгенограм, приклад яких наведено на рис. 1.21. На цьому рисунку чітко спостерігаються три головних дифракційних піки, які розташовані при кутах $31,86^\circ$, $53,17^\circ$ та $63,30^\circ$. Їх положення відповідає відбиванню від (111), (220) та (311) кристалографічних площин кубічної модифікації ZnSe. Існування трьох піків означає, що НК орієнтовані випадковим чином. Крім того, усі піки відбивання є розширеними і їх розширення не є елементарним.

Кожен із спостережених дифракційних піків може бути розкладений на дві компоненти, які відповідають тому самому куту дифракції: широка та вузька компоненти. Вставка на рис. 1.21 показує розкладення дифракційного піка, який спостерігався в напрямку (111), на два гаусіани зі стандартними відхиленнями (2σ) близько $1,487^\circ$ та $0,165^\circ$ відповідно.

Спостереження двох компонент для кожного дифракційного піка означає, що на одній підкладці співіснують два різних набори НК, і тому два різних дифракційних сигнали спостерігаються для того самого брегівського кута. Іншими словами, функція розподілу за розмірами НК ZnSe цієї групи є бімодальною з двома досить різними характерними розмірами, які зумовлюють ширину відповідних дифракційних компонент. Набір НК з меншим характерним розміром (далі – S-НК) зумовлює появу широкої компоненти, в той час як набір НК з більшим характерним розміром (далі – L-НК) – вузької компоненти. Для розрізнення позначень між цими двома компонентами надалі всі фізичні величини, які відносяться до S-НК, будуть позначені індексом S, а індексом L – фізичні величини, які належать до L-НК.

Припустимо, що дифракційні розширення зумовлені самим дифрактометром (інструментальне розширення) та кінцевим розміром НК, які зумовлюють розподіл згідно з формою гаусіану. Тоді можна констатувати:

$$\sigma_{\text{int}}^{\text{S,L}} = \sqrt{\sigma_m^{\text{S,L}} - \sigma_i^2}, \quad (1.1)$$

де $\sigma_{\text{int}}^{\text{S,L}}$, $\sigma_m^{\text{S,L}}$ та σ_i – стандартні відхилення для власного, виміряного та інструментального профілю. Було встановлено, що $2\sigma_i \approx 0,066^\circ$.

На підставі формули Дебая–Шеррера [100],

$$\delta^{\text{S,L}}(2\theta) = \frac{K\lambda}{H_{h,k,l}^{\text{S,L}} \cos\theta}, \quad (1.2)$$

де $\delta^{\text{S,L}}(2\theta) = 2\sigma_{\text{int}}^{\text{S,L}} \sqrt{2\ln 2}$, у радіанах; K ($\sim 0,85 \div 1,0$) – геометрична константа; $H_{h,k,l}^{\text{S,L}}$ – усереднений характерний розмір НК у напрямку [hkl].

Результати відповідних розрахунків з використанням дифракційних даних та рівняння Шеррера подано в табл. 1.5.

Таблиця 1.5. Результати аналізу за методом Шеррера дифракційних даних для НК ZnSe у вигляді КТ (друга та третя колонки містять дані, усереднені для набору з 10 зразків)

Дифракційні піки, hkl	Ступінь відхилення для L компоненти $2\sigma_{\text{int}}^L$, deg	Ступінь відхилення для S компоненти $2\sigma_{\text{int}}^S$, deg	Усереднений розмір НК у напрямку [hkl] $H_{h,k,l}^L$, нм	Усереднений розмір НК у напрямку [hkl] $H_{h,k,l}^S$, нм
111	$0,152 \pm 0,017$	$1,489 \pm 0,121$	$53,0 \div 59,6$	$5,4 \div 6,0$
220	$0,156 \pm 0,02$	$1,693 \pm 0,29$	$55,6 \div 62,4$	$5,1 \div 5,8$
311	$0,162 \pm 0,018$	–	$56,2 \div 63,17$	–

Для кулястих НК з радіусом R дійсним є таке рівняння:

$$\langle H_{h,k,l}^{S,L} \rangle = \frac{3}{2} R^{S,L}. \quad (1.3)$$

Використовуючи співвідношення (1.3) та дані з табл. 1.5, можна визначити, що

$$R^L \approx 36.6 \div 41.2 \text{ нм}, R^S \approx 3,5 \div 4,0 \text{ нм}.$$

Зосередимося тепер на спектрі ФЛ таких зразків (див. рис. 1.20). Чітко розрізняються дві смуги, максимуми яких відповідають енергіям 2,854 еВ (S-комплекс) та 2,797 еВ (L-комплекс), що відповідає концепції існування двох наборів НК на одній підкладці. Тому можна стверджувати, що з S-смугою пов'язані оптичні переходи, які належать до S-НК ZnSe, а з L-смугою – ті, які належать до L-НК ZnSe. Тоді інтегральні інтенсивності цих смуг співвідносяться між собою як заповнені об'єми двох наборів НК і в цьому разі об'єм з S-НК є домінуючим. Енергія, яка відповідає максимуму L-смуги, є близькою до енергії екситонної щілини (2,791 еВ при 77 К [101]) об'ємних монокристалів ZnSe, але для S-смуги вона зсунута на 43 меВ у «блакитну» ділянку спектра. Порівняємо ці спостереження з відомими теоретичними моделями, які в рамках наближення ефективної маси розраховували зсув енергії основного стану електрон-діркової системи залежно від розміру НК.

Для L-НК виконується наближення $R^L \cdot a_B \sim 10$ ($a_B \sim 50 \text{ \AA}$ є ефективним борівським радіусом вільного екситона в об'ємному ZnSe [102]).

У даному випадку очікується така R^L -залежність відповідного зсуву [103]:

$$\Delta E^L = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2M(R^L - \eta a_B)^2}, \quad (1.4)$$

де M – сума ефективних мас електрона m_e^* та дірки m_h^* ; η – константа, чисельне значення якої є функцією співвідношення m_h^*/m_e^* .

Як було зазначено в роботі [103], ηa_B в рівнянні (1.4) бере до уваги так званий мертвий шар – ділянку біля поверхні НК, якої екситон не може

досягти за рахунок свого кінцевого розміру. Використовуючи значення $m_e^* = 0,17m_0$, $m_h^* = 0,60m_0$ та $\eta = 1,1$ [103], отримаємо $\Delta E^L \sim 1$ меВ, що означає дуже малий ефект квантового обмеження для L-НК.

На противагу для S-НК маємо $R^s \cdot a_B^{-1} \sim 1$. В цьому випадку [103]:

$$E_g = E_0 + \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} - 0,248E_{Ry}^*, \quad (1.5)$$

де перший доданок відповідає за енергетичну щілину об'ємного кристала; ϵ та E_{Ry}^* – діелектрична стала та ефективний ридберг вільного екситона (для ZnSe 8,1 меВ та 20 меВ відповідно [104]). Четвертий доданок у рівнянні (1.5) відповідає за просторову кореляцію між електроном та діркою.

Розраховану за рівнянням (1.5) залежність енергетичної щілини від розміру НК показано на рис. 1.20 (крива 2). Порівнюючи ці розрахунки з даними щодо аналізу спектрів ФЛ та тими, які були отримані з рентгенівських дифрактограм, можна стверджувати, що існує невелика різниця в оцінці розміру S-НК, яка може бути викликана зміщенням Стокса та (або) теоретичними похибками наближення ефективної маси. В підсумку, наведені дані доводять існування бімодального розподілу КТ ZnSe на підкладках GaAs(100) за розмірами.

Основи сучасних технологій синтезу квантово-розмірних структур, квантових точок, наносистем різного класу матеріалів та вплив різних методів синтезу на їх фізичні властивості можна знайти безпосередньо в навчальних посібниках [105 – 107].

РОЗДІЛ 2

ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОКРИСТАЛІВ A_2B_6

2.1. Загальна характеристика спектрів ФЛ і поглинання нанокристалів A_2B_6 залежно від їх розмірів

Аналіз експериментальних даних, проведених у роботі [1], свідчить про те, що використання НК CdTe, CdSe та CdS поряд з найбільш поширеними НК типу «ядро – оболонка» CdTe/CdSe та CdHgTe/ZnS дає змогу отримувати випромінювання практично в усьому видимому діапазоні (рис. 2.1).

За допомогою кривих проілюстровано залежності максимуму довжини хвилі випромінювання від розміру НК. Діапазон випромінювань знаходиться в інтервалі 400 – 900 нм, діаметр НК d при цьому змінюється від 2 до 9,5 нм.

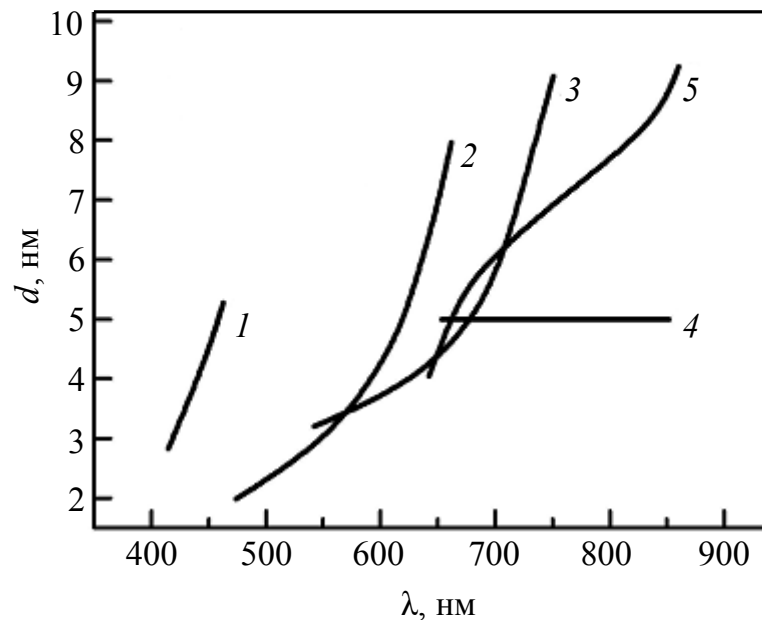


Рис. 2.1. Залежність максимуму довжини хвилі випромінювання від розмірів НК різного складу [1]: CdS (1), CdSe (2), CdTe (3), CdHgTe/ZnS (4), CdTe/CdSe (5)

На рис. 2.2 подано спектри поглинання нанокристалів CdS, CdSe та CdTe вибраного розміру, по дві фракції кожного матеріалу [2 – 4].

Усі зразки демонструють чітко виражені електронні переходи, положення яких є зміщеними строго в бік вищих енергій по відношенню до ширини забороненої зони відповідного об'ємного матеріалу. Такий квантово-розмірний ефект спостерігався у багатьох лабораторіях для майже всіх напівпровідникових матеріалів і є на даний час добре зрозумілим [5, 6]. Порівнюючи експериментально отриману залежність максимуму першого піка поглинання від розміру з теоретично розрахованими, виявляється, що розрахунки методом наближення ефективних мас адекватно описують енергію найнижчого оптичного переходу для наночастинок з розмірами, більшими за 4 нм, тоді як теоретичні розрахунки методом наближення

сильного зв'язку досить добре узгоджуються з експериментальними для НК у діапазоні розмірів 2 – 6 нм (рис. 2.3) [7, 8].

Для нанокристалів CdTe з більшими розмірами ($d > 5$ нм) розрахунки $E(d)$ методом наближення ефективних мас дають подібні результати, як і експериментально отримані зі спектрів поглинання в роботах [9 – 12]. Порівняння теоретичних розрахунків з експериментально визначеними діаметрами для найбільших за розмірами НК ($d > 6$ нм) свідчить про те, що положення піка найнижчого оптичного переходу між обмеженими станами електрон-діркової пари добре узгоджується з теоретичними результатами, розрахованими методом наближення ефективних мас (вважаючи, що частинка знаходиться в нескінченній потенціальній ямі), а також з даними, розрахованими $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методом [13].

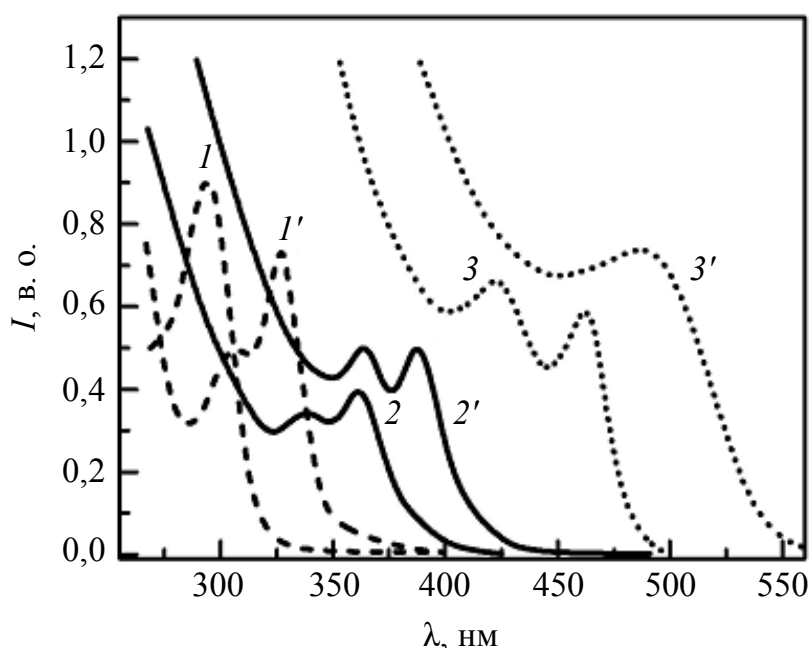


Рис. 2.2. Спектри поглинання дуже малих нанокристалів (діаметром близько 1 нм) кадмій халькогенідів (по два зразки НК CdS (1, 1'), CdSe (2, 2'), CdTe (3, 3')) [2 – 4]

Зміна енергії E з діаметром d у випадку розрахунків методом наближення сильного зв'язку має вигляд $E \sim 1/d^{1,42}$, а у випадку розрахунків методом наближення ефективних мас – змінюється як $E \sim 1/d^2$ у результаті врахування обмеження внаслідок зсуву енергії у випадку найменших НК CdTe.

Авторами [19, 20] методом колоїдної хімії вирошено серію зразків НК CdSe, в широкому діапазоні розмірів від 1 до 8 нм. Контроль розміру, форми, кристалічної структури та оптичних властивостей нанокристалів CdSe є можливим завдяки використанню ефекту лігандів в органічних розчинниках. Експериментальні дані з вимірювань оптичного поглинання разом з отриманими за допомогою просвітлюючої мікроскопії та X-променевої дифракції величинами розмірів НК, використовувались для отримання емпіричної кривої розмірів для НК CdSe [20] (рис. 2.4).

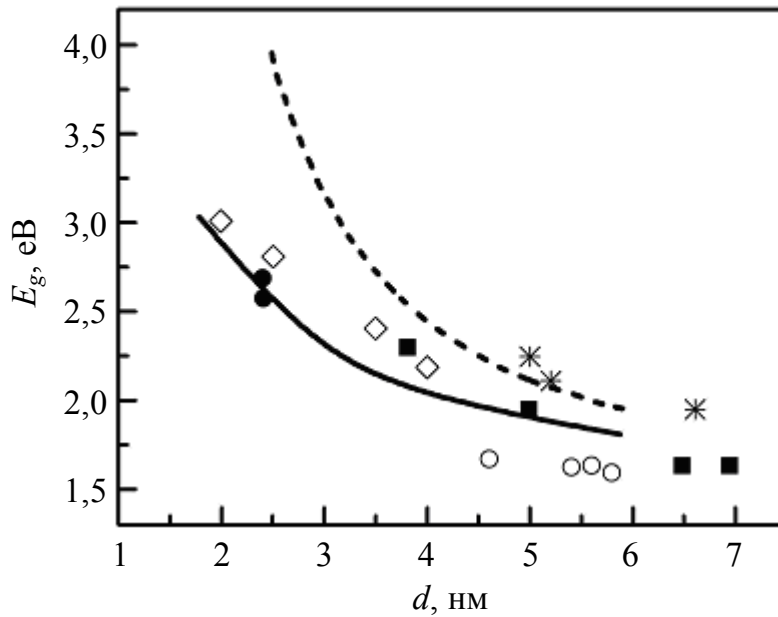


Рис. 2.3. Зміна ширини забороненої зони НК CdTe з розміром. Експериментальні дані, отримані за різних температур: [14] (\diamond) та [15] (\blacksquare) – 300 К; [9] ($*$) – 2 К; [16] (\circ) – > 300 К; [17] (\bullet) – 77 К (більші значення) та 300 К (менші значення). Суцільна лінія – теоретичні значення розрахунків у наближенні сильного зв'язку [6]; штрихова лінія – у наближенні ефективних мас [18]

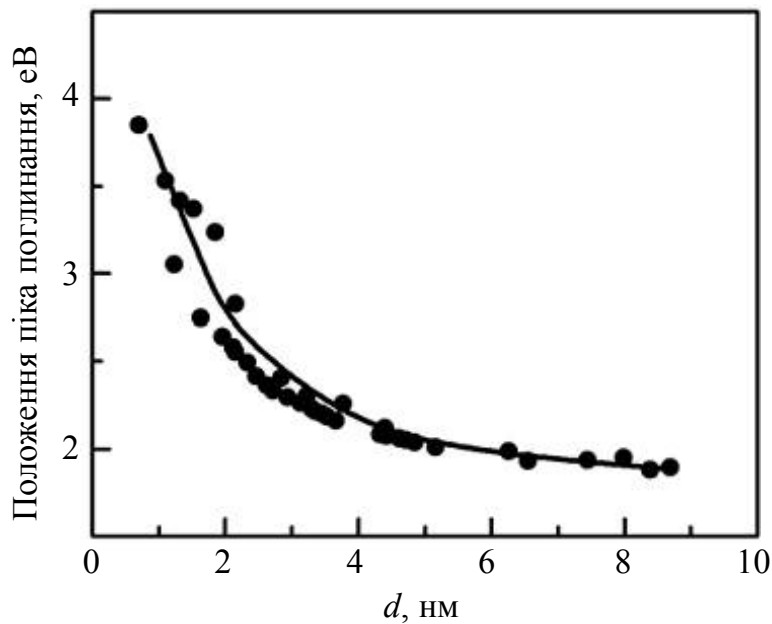


Рис. 2.4. Залежність діаметра НК CdSe від положення першого екситонного піка поглинання ($T = 300$ К): точки – узагальнення даних [20 – 22]. Розміри НК визначено з даних просвітлюючої електронної мікроскопії, крім найбільш малих НК, розміри яких визначені з XRD. Емпірична підгонюча крива залежності розмірів (суцільна крива): $d = (1,61 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2,66 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1,62 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0,43)\lambda + 41,57$, де d – діаметр НК; λ – положення першого екситонного піка поглинання

Відповідні положення смуг фотолюмінесценції при цьому знаходились в діапазоні від 480 до 680 нм (при $T = 300$ К) з характеристичною півшириною смуг ФЛ близько 25 нм.

Ширина забороненої зони нанокристалів CdS зміщується від енергетичного положення для об'ємного матеріалу (2,5 eV) в ультрафіолетову область (4,0 eV) при зменшенні діаметра нанокристалів від 9,6 до 1,28 нм. На рис. 2.5 наведено залежність ширини забороненої зони НК CdS від розмірів НК, отриману експериментально та порівняну з результатами, отриманими з розрахунків.

Слід зазначити, що фотолюмінесценція в напівпровідникових нанокристалах є дуже складним процесом і більшість НК мають широку смугу ФЛ, що зумовлена рекомбінацією через глибокі поверхневі рівні, створені дефектами [24]. Тільки НК з хорошою пасивацією поверхні володіють інтенсивними смугами крайового (екситонного) випромінювання. Відсутність смуги екситонного випромінювання раніше пов'язувалась з великим внеском безвипромінювальної рекомбінації вільних електронів, захоплених на глибоких локалізованих станах. Зі зменшенням розміру частинки співвідношення поверхневих атомів НК до об'ємних і, отже, число поверхневих станів різко зростає, зменшуючи екситонне випромінювання [25]. Таким чином, саме поверхневі стани частіше визначають фізичні властивості, зокрема, оптичні властивості наночастинок.

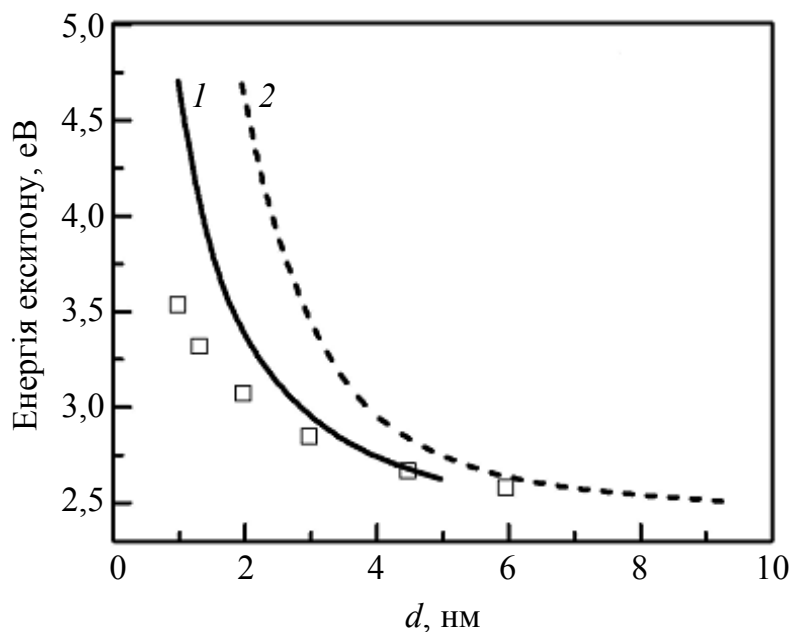


Рис. 2.5. Експериментальна залежність ширини забороненої зони НК CdS від їх розмірів та результати, отримані з розрахунків методом ефективних мас (1) і наближення сильного зв'язку (2) [23]

Для частинок з таким малим розміром значна частина атомів знаходиться на поверхні або поблизу поверхні. Поверхневі стани поблизу забороненої зони можуть суттєво перекриватися з об'ємними рівнями, і ці ефекти також можуть впливати на відстань між енергетичними рівнями. Так, у багатьох випадках саме поверхня частинки, а не її розмір, визначає його властивості. Наприклад, для наночастинки Si, розміром 1 нм, 99 % атомів знаходяться на поверхні [26]. Існування такої великої кількості інтерфейсів

між наночастинкою і навколишнім середовищем може мати істотний вплив на властивості частинок. Недосконала поверхня наночастинки може виступати пасткою електронів чи дірок при оптичному збудженні. Таким чином, наявність захоплених електронів і дірок, в свою чергу, може змінити оптичні властивості частинок.

З дослідження фотолюмінесценції НК виконано багато робіт, але тільки деякі з них присвячені вивченню залежності ФЛ з поверхневих станів від розмірів НК. Досліджуючи залежність від розміру двох основних типів випромінювання (наприклад, екситонного та випромінювання через поверхневі рівні), можна оцінити ступінь локалізації носіїв заряду. Якщо фотолюмінесценція з поверхневих станів не залежить від розміру наночастинок, то захоплені носії навряд чи зазнають обмеження внаслідок ефекту розмірного квантування. Таким чином, знання властивостей поверхні та дефектних станів внаслідок їх квантування може мати важливе значення для визначення положення енергетичних рівнів поверхневих станів відносно власних рівнів при квантуванні [27]. Так, наприклад, для наночастинок ZnS різних розмірів (рис. 2.6) у спектрах ФЛ екситонне випромінювання взагалі відсутнє. Фотолюмінесценція виникає тільки з поверхневих рівнів, які створені дефектами, що свідчить про неякісну пасивацію поверхні нанокристалів.

Інтенсивність люмінесценції збільшується зі зменшенням розміру наночастинок, оскільки збільшення кількості поверхневих станів приводить до збільшення інтенсивності ФЛ. Спектральне положення смуг випромінювання з поверхневих рівнів також зміщується в короткохвильову область із зменшенням розміру. Це свідчить про вплив фактора квантового обмеження і на спектр випромінювання за участю поверхневих центрів.

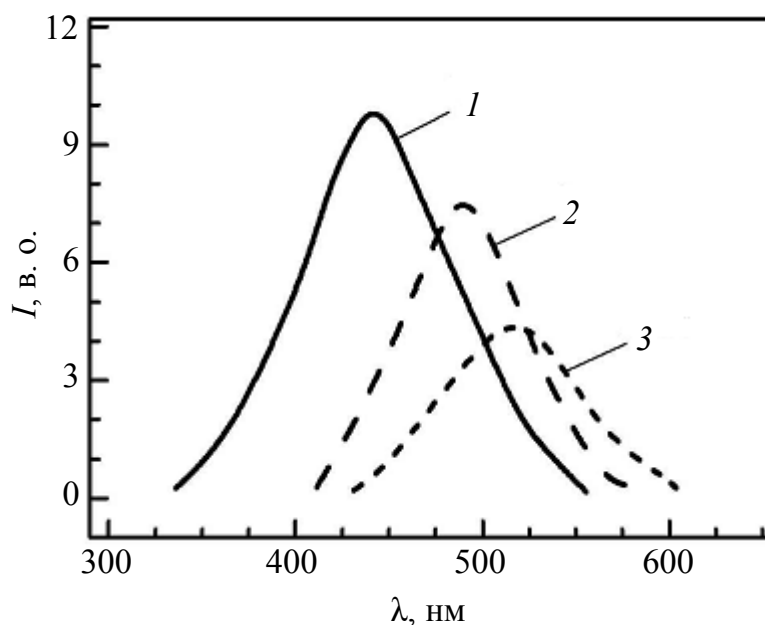


Рис. 2.6. Спектри фотолюмінесценції НК ZnS з середнім розміром: 1,24 нм (1); 1,65 нм (2) та 2,28 нм (3) [28]

2.2. Фотолюмінесценція колоїдних НК CdTe

Типовий спектр оптичного поглинання та фотолюмінесценції для НК CdTe в колоїдному розчині за відповідних температур наведено на рис. 2.7.

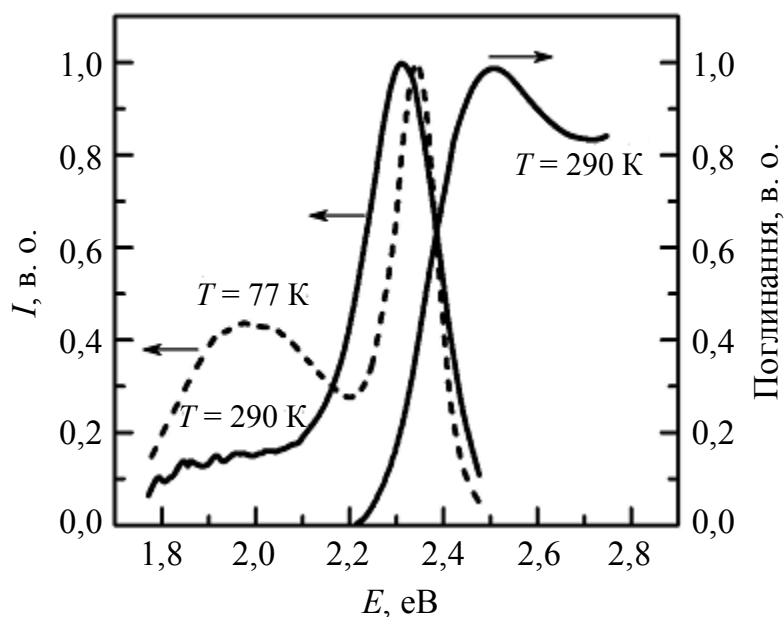


Рис. 2.7. Нормовані спектри люмінесценції (за кімнатної температури та за температури рідкого азоту) і поглинання (за кімнатної температури) НК CdTe. Дані взято з роботи [17]

Чітко виражений пік поглинання з енергетичним положенням при 2,5 еВ свідчить про малий розкид за розмірами НК CdTe. У спектрі фотолюмінесценції колоїдних НК CdTe розрізняють дві окремі смуги ФЛ, що відрізняються спектральною шириною, енергією збудження, кінетикою та залежністю інтенсивностей відповідних смуг від температури [17]. Високоенергетична смуга відповідає рекомбінації екситонів у НК CdTe і має виражену кінетику неекспоненційного затухання з розподілом часів затухання в області від наносекунд до мікросекунд. Залежність від розмірів екситонної (або міжзонної) ФЛ широко вивчено і пояснено методом наближення ефективних мас. Широка низькоенергетична смуга зумовлена рекомбінацією через поверхневі рівні, створені дефектами, і з температурою суттєво затухає [17].

Експериментально встановлено, що ступінь дефектності НК CdTe зростає зі зменшенням їх розмірів [29]. На рис. 2.8 зображено спектри низькотемпературної ФЛ НК CdTe, пасивованих ТГК, залежно від енергії збудження: зі зменшенням енергії збуджуючих квантів (тобто у випадку, коли НК найменших розмірів практично не збуджуються) інтенсивність «дефектної» смуги ФЛ відносно екситонної лінії зменшується.

Така поведінка узгоджується з результатами роботи [17] і може бути підтвердженням однієї з гіпотез, висловлених у цій роботі стосовно природи низькоенергетичної смуги у спектрах фотолюмінесценції НК CdTe: в основному за «дефектну» смугу відповідають НК найменших розмірів.

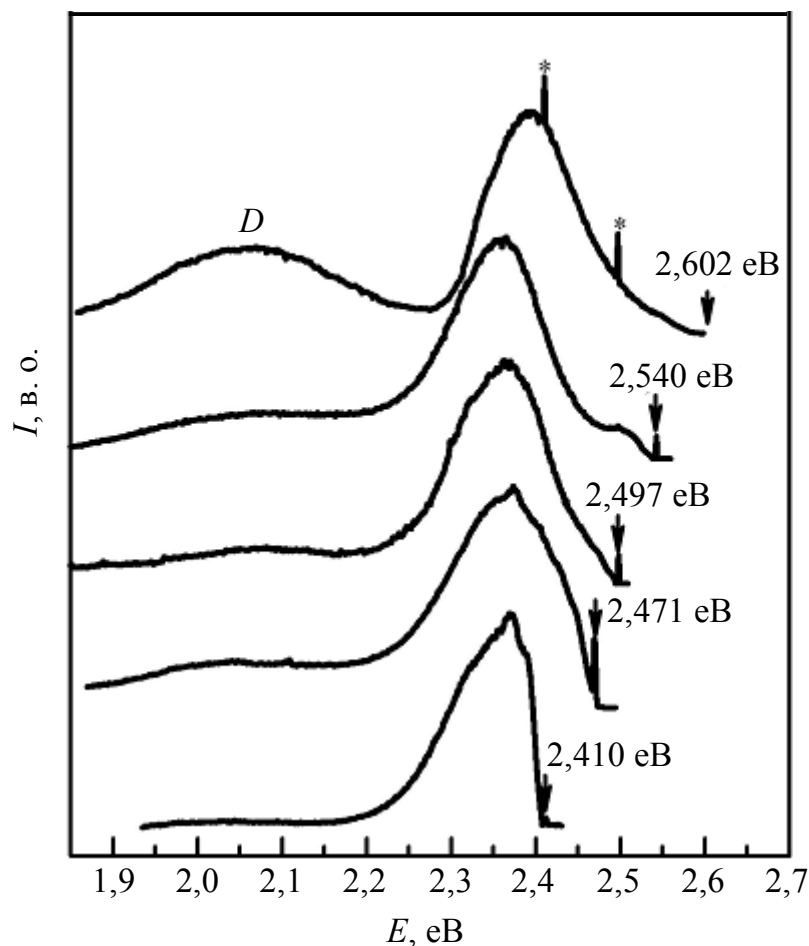


Рис. 2.8. Спектри ФЛ НК CdTe залежно від енергії збудження (від 2,41 до 2,602 еВ). Спектри виміряно при 5 К [29]

Зміна енергії збудження також суттєво впливає на форму і енергетичне положення екситонної лінії. Зменшення E_{ex} зумовлює немонотонну поведінку енергії основного максимуму і прояв додаткових максимумів, що особливо чітко проявляється при $E_{ex} = 2,54$ еВ.

Дослідження спектрів збудження фотолюмінесценції та кінетики їх затухання дали змогу виявити різні канали випромінювальної рекомбінації через екситони або поверхневі стани (дефекти). Низькоенергетична смуга, яка приписується рекомбінації через поверхневі стани або дефекти, затухає повільніше за більш високих температур. Спектри випромінювання та їх кінетика сильно залежать від температури та енергії збудження. Аналіз розподілу часу затухання показує, що кінетика затухання для НК CdTe включає процеси з часом життя в проміжку від кількох сотень пікосекунд до декількох сотень наносекунд. Середній час затухання зменшується з 120 нс при 1,94 еВ до 20 нс при 2,43 еВ [17].

Динаміку рекомбінації нерівноважних носіїв у колоїдних НК CdTe також вивчали за допомогою фотолюмінесценції з перетворенням частоти вгору (upconversion) [30, 31]. Отримано інформацію про можливу наявність проміжного, внутрішньозонного енергетичного стану в напівпровідникових квантових наноструктурах. У роботі [31] було встановлено, що порівняно зі звичайною ФЛ положення смуги такої ап-конверсійної ФЛ зсувається в

червону область на ~ 80 меВ, що пояснюється рекомбінацією нерівноважних носіїв за участю поверхневих станів, переважно за рахунок процесу теплового збудження. Швидкозатухаюча компонента в біекспоненціальному ап-конверсійному затуханні ФЛ пояснюється спустошенням носіїв заряду на поверхневих станах, у той час як при звичайному затуханні ФЛ наявний тільки моноекспоненційний канал рекомбінації.

Типові спектри поглинання та фотолюмінесценції нанокристалів CdTe в широкому діапазоні розмірів, пасивованих тіогліколевою та меркаптопропіоною кислотою [32], наведено на рис. 2.9.

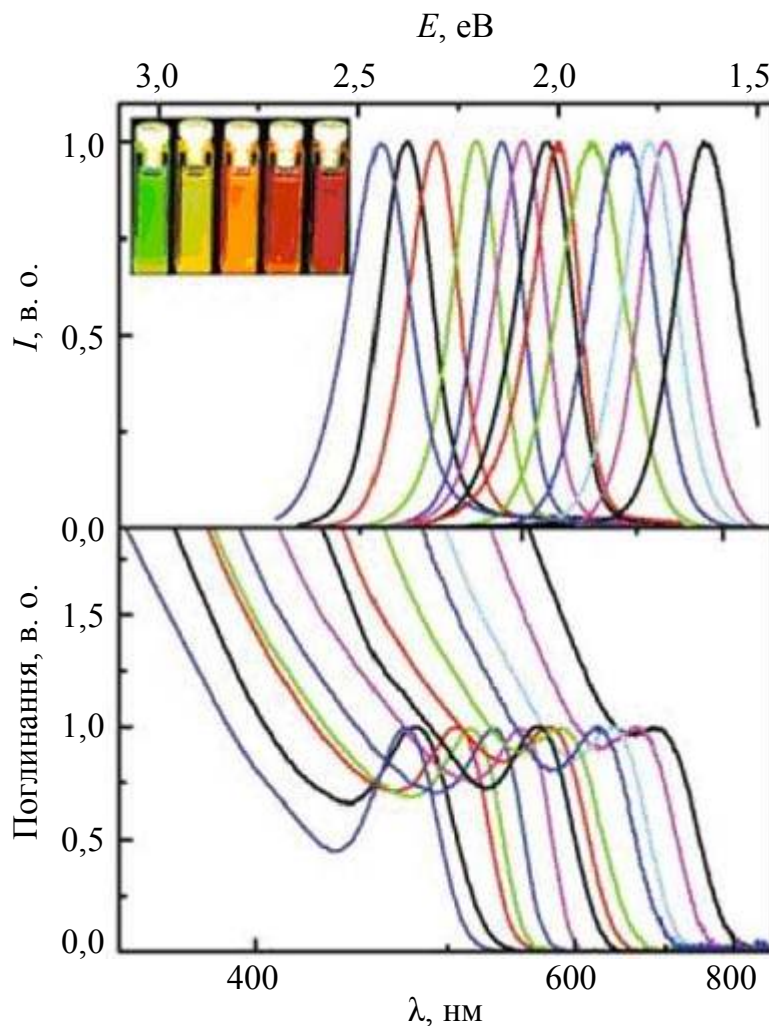


Рис. 2.9. Ряд типових спектрів ФЛ (зверху) та поглинання (знизу) НК CdTe, пасивованих ТГК та МПК. На вставці – фотографія яскраво випромінюючих НК CdTe, знята при збудженні УФ-лампю [41]

Як видно, спектри ФЛ таких НК можна змінювати в діапазоні 500 – 800 нм. Така керованість ділянки поглинання в дуже широкому спектральному діапазоні є важливою для використання НК CdTe у ролі поглиначів в сонячних елементах [33], для вибору оптимальних донорно-акцепторних пар для FRET-структур (fluorescence resonance energy transfer) на їх основі [34 – 36], а також для встановлення оптимальних умов резонансу в наноплазмонних системах [37, 38]. Вузкий спектр ФЛ у поєднанні з їх

високою керованістю оптичних властивостей, високим квантовим виходом ФЛ мають особливий інтерес для застосування в біомаркуванні [39], створенні зображень [40] і світлодіодів.

Змінювати розмір НК, а отже, і колір їхнього випромінювання, можна багатьма способами. Наприклад, при вирощуванні НК методами колоїдної хімії, розмір НК можна контролювати, змінюючи концентрацію солей катіонів та пасиваторів, рН розчину або час протікання реакції. У роботі [42], змінюючи час реакції у разі синтезу НК, отримано різні за розміром НК CdTe у колоїдному розчині, досліджено їх спектри поглинання та фотолюмінесценції. Показано, що протягом перших 30 хв максимуми в спектрах поглинання та фотолюмінесценції НК CdTe зсуваються в довгохвильову ділянку, що відповідає швидкому збільшенню розмірів НК. Далі максимуми випромінювання та поглинання зсуваються більш повільно й нарешті зсув припиняється. Таким чином, максимум піка випромінювання може перелаштовуватися від 500 до 613 нм, що відповідає діаметрам НК 2,5 – 3,8 нм, змінюючи час реакції від 2 хв до 3 год (рис. 2.10).

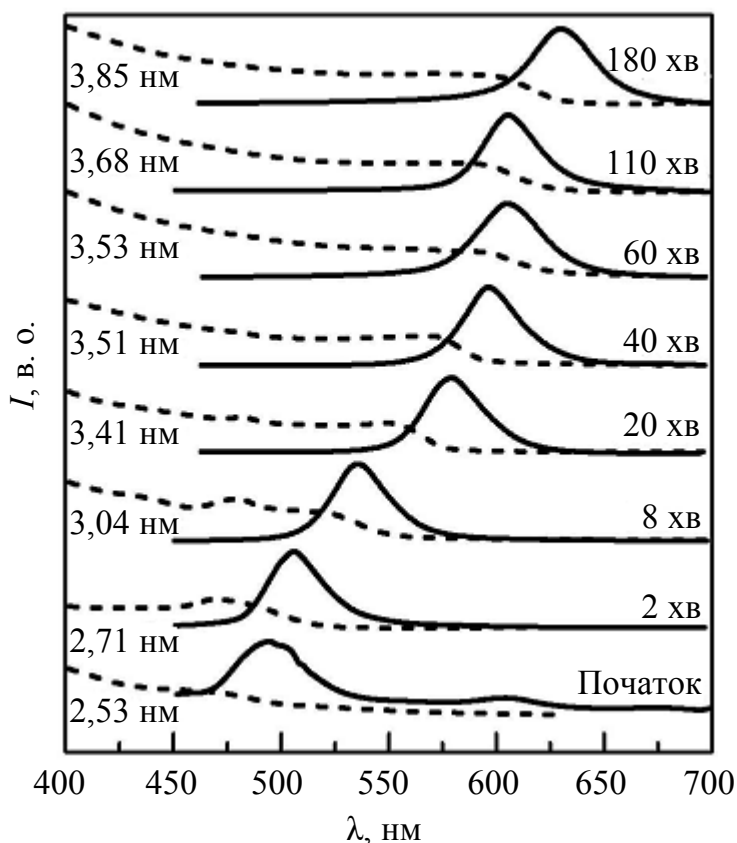


Рис. 2.10. Спектри поглинання та ФЛ НК CdTe, виміряні під час росту НК CdTe [42]

Після завершення синтезу необхідний розмір наночастинок, який визначає довжину хвилі випромінювання, може бути досягнутий за допомогою термообробки колоїдного розчину НК завдяки механізму освальдівського дозрівання [43]. Однак, швидкість росту частинок під час нагрівання залежить від багатьох факторів, таких як тип і концентрація пасивуючих молекул, сили зв'язку між атомами НК, а також атомами НК та

молекулами пасиватора, концентрації мономерів у розчині тощо. На рис. 2.11 проілюстровано зміну спектрів фотолюмінесценції НК CdTe у результаті термообробки за температури 100 °С.

Спектр ФЛ НК CdTe, прогрітого протягом 1 год, містить вузьку смугу екситонної люмінесценції з енергетичним положенням 2,4 еВ і більш широку смугу з максимумом при $\sim 2,1$ еВ, яка приписується рекомбінації через поверхневі стани НК. Термічна обробка протягом 2 год зумовлює низькоенергетичне розширення лінії 2,4 еВ та її незначний червоний зсув.

Більш тривала термообробка приводить до появи нової чіткої смуги ФЛ, яка зсувається в низькоенергетичну частину спектра при зростанні часу прогріву (2,22 і 2,13 еВ для термообробки протягом 4 та 6 год відповідно). Зміщення смуги супроводжується зростанням її відносної інтенсивності порівняно зі смугою 2,4 еВ, яка все ще чітко детектується.

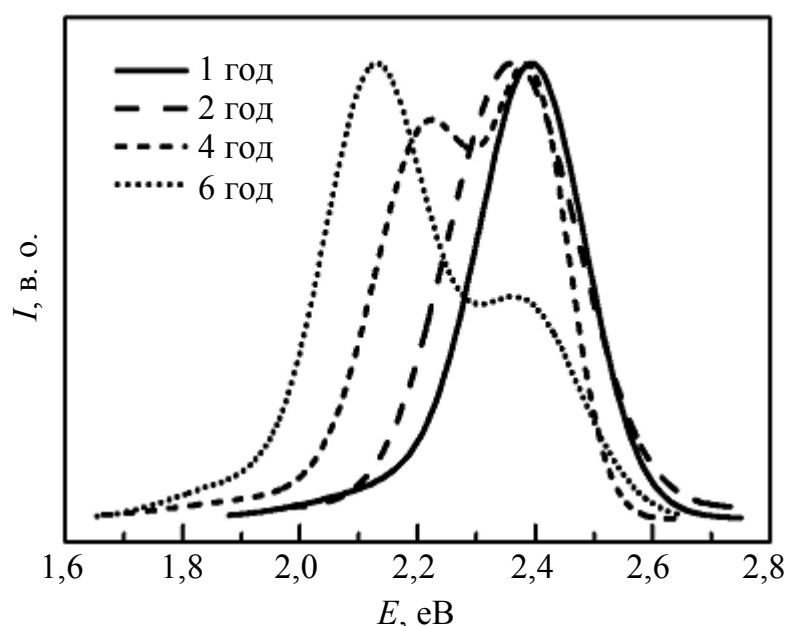


Рис. 2.11. Спектри ФЛ НК CdTe з співвідношенням $[\text{Cd}^{2+}]:[\text{Te}^{2-}]$ при синтезі 1:0,25, термічно оброблених за 100 °С упродовж 1, 2, 4 та 6 год. Спектри виміряно за 300 К [43]

Таким чином, у результаті термічної обробки водного розчину НК CdTe досягається бімодальний розподіл за розмірами НК. Подібний бімодальний розподіл спостерігався й для інших напівпровідникових НК A_2B_6 .

Відомо, що зростання кількості більших за розмірами НК у разі нагрівання колоїдного розчину зумовлене ефектом освальдівського дозрівання, коли мономери, вивільнені при розчиненні малих частинок, поглинаються більшими. Однак, тільки ефект освальдівського дозрівання не може пояснити наявність НК з двома середніми розмірами, що спостерігалось у експериментах роботи [43]. Майже незмінне спектральне положення високоенергетичної лінії ФЛ термооброблених розчинів вказує на те, що розмір частини НК, відповідальних за цю лінію, залишається майже постійним. Це може бути зумовлене їх високою термодинамічною

стабільністю завдяки оптимальній структурі чи реконструкції поверхні. Вказані особливості спостерігались для різних колоїдних розчинів A_2B_6 , також і для CdTe [44], CdSe, HgSe [45, 46]. Вища стабільність таких нанокластерів пояснюється зниженням їх хімічного потенціалу, яке зумовлене конфігурацією НК, в якому його верхня оболонка є «закритою» [45].

Змінювати розмір НК, а отже, керувати їх випромінювальними властивостями можна також за допомогою використання суміші пасиваторів з їх різним процентним співвідношенням [47]. На рис. 2.12 наведено спектри ФЛ синтезованих НК CdTe з різним процентним співвідношенням пасиваторів ТГК і L-Cys.

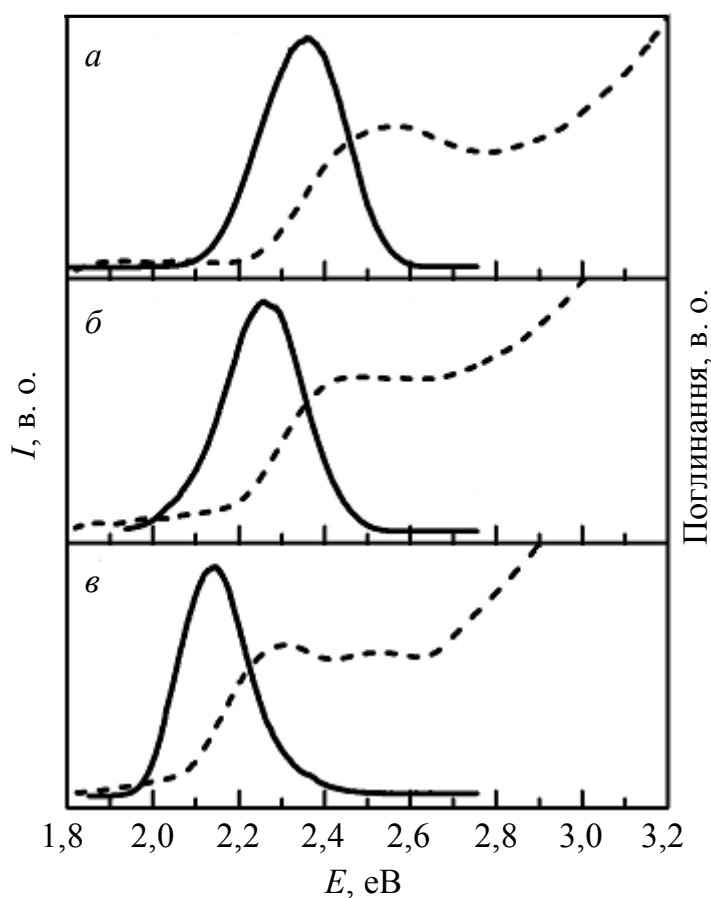


Рис. 2.12. Спектри ФЛ і поглинання НК CdTe залежно від співвідношення молярних концентрацій пасиваторів [ТГК]:[L-Cys]: *a* – [ТГК]:[L-Cys] = 100:0; *б* – [ТГК]:[L-Cys] = 50:50; *в* – [ТГК]:[L-Cys] = 0:100 [47]

Виявлено, що збільшення співвідношення молярних концентрацій L-Cys:ТГК під час синтезу НК приводить до довгохвильового зсуву максимумів у спектрах оптичного поглинання і максимуму екситонної смуги ФЛ (від 2,36 еВ для ТГК-пасиватора до 2,14 еВ для L-Cys-пасиватора) і зменшенню її півширини (на ≈ 40 меВ).

Пояснюється це явище тим, що L-Cys створює слабші зв'язки Cd-S, ніж ТГК, оскільки молекула L-Cys геометрично більш розгалужена (більш об'ємна), відповідно енергія зв'язку молекули L-Cys із НК є меншою, ніж молекули ТГК з НК. Енергетичне положення максимумів екситонної лінії

ФЛ за кімнатної температури для різних зразків знаходилось у межах 2,1 – 2,4 еВ, що відповідає діапазону розмірів НК 2,8 – 2,3 нм.

Вказаний механізм підтверджується результатами досліджень термічної обробки за 100 °С НК CdTe з різним співвідношенням ТГК:L-Cys. У випадку переваги ТГК, при термообробці лінія ФЛ дещо розширюється й зсувається в довгохвильову ділянку, але значно повільніше, ніж у разі переваги L-Cys. Оскільки основним процесом під час росту НК є освальдівське дозрівання, то за пасивації НК L-Cys створює більш слабкі зв'язки з атомом сірки на поверхні НК, ніж ТГК, що сприяє освальдівському дозріванню, тобто збільшенню розмірів НК.

Іншим прикладом зміни розмірів НК при післяростовій обробці можна навести результати, отримані в роботі [48]. Показано, що здійснюючи фототравлення тілстабілізованих НК CdTe протягом 1 – 2 год монохроматичним світлом з різною довжиною хвилі опромінення можна керувати розміром НК, а отже, й кольором їх випромінювання з роздільною здатністю до 2 нм (рис. 2.13).

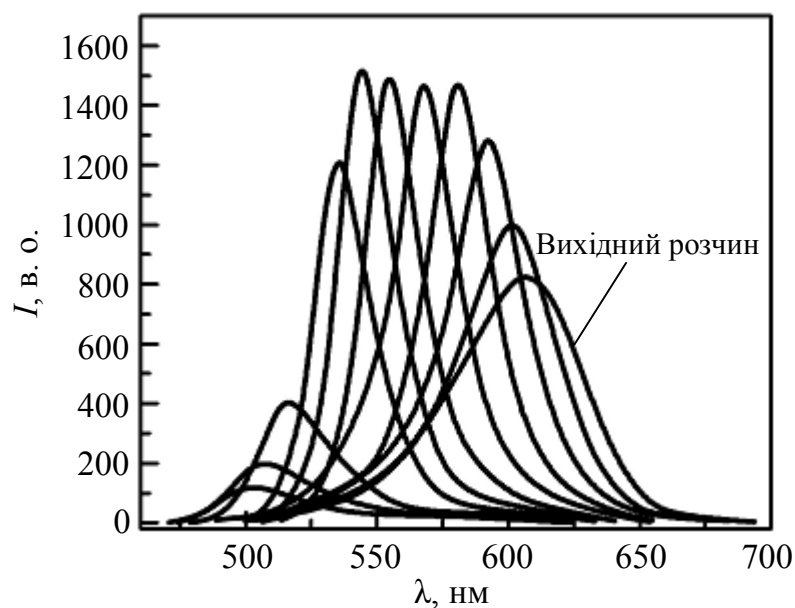


Рис. 2.13. Спектри ФЛ НК CdTe різного розміру, отримані фототравленням тілстабілізованих НК CdTe ($d = 5,62$ нм – крайній правий спектр (вихідний розчин НК); $d = 2,85$ нм – крайній лівий спектр) [48]

Дана технологія здатна розширити галузі використання НК та покращити оптичні властивості світловипромінюючих пристроїв без зменшення ефективності випромінювання.

2.3. Фотолюмінесценція колоїдних НК CdSe

У роботі [21] отримано спектри випромінювання НК CdSe різних розмірів (рис. 2.14). Положення смуг випромінювання зі зміною розмірів НК зміщується відповідно до ефекту розмірного квантування.

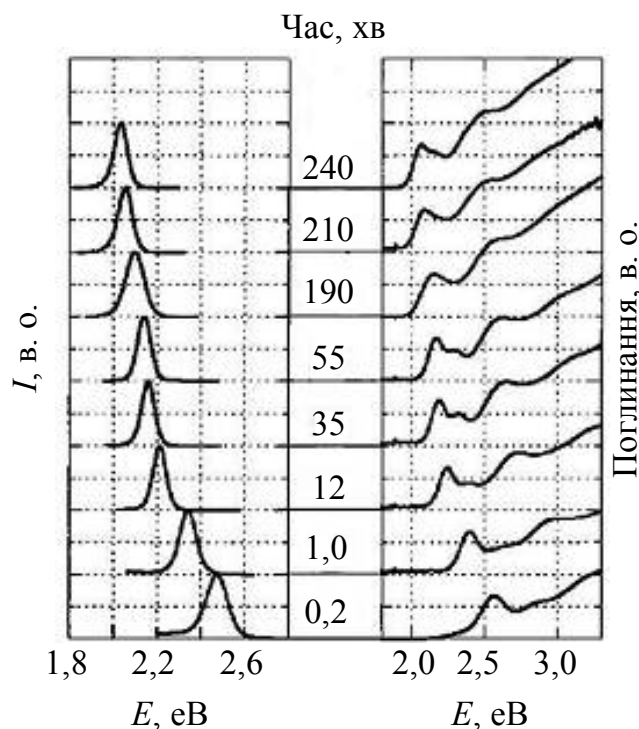


Рис. 2.14. Спектри випромінювання та поглинання НК CdSe розміром від 2,4 (знизу) до 4,4 нм (зверху). Більш широка смуга випромінювання за менших розмірів НК є наслідком більшого розподілу за розмірами [21]

Результати, наведені Хохейселом та ін. [49], показують, що максимум спектра екситонного випромінювання та випромінювання з поверхневих рівнів зсувається за енергією, як функція розмірів НК CdSe (рис. 2.15), підтверджуючи те, що енергія випромінювання з поверхневих станів у цих частинках також пов'язана з квантово-розмірними ефектами.

Розчинення нанокристалів CdSe у водному розчині вивчали автори роботи [50]. Було виявлено, що світло є одним із ключових чинників, що впливають на розчинення нанокристалів – швидкість розчинення нанокристалів більша під дією ультрафіолетового світла (рис. 2.16), ніж за природного світла.

Через 2 год високоенергетичне зміщення становить близько 16 нм при опроміненні УФ-світлом. Пік поглинання НК CdSe повністю відсутній після 4 год, що означає повне розчинення НК CdSe або випадання їх в осад. Розмір нанокристалів зменшується повільно за природного освітлення, тобто довжина хвилі випромінювання є одним з факторів, який регулює швидкість розчинення (див. рис. 2.16). Показано, що за присутності світла електрони, що генеруються в нанокристалах CdSe, приводять до розпаду води на водень і гідроксид-іони (OH^-), в той час поки фотогенеровані дірки окисляють CdSe до Cd^{2+} і елементарного селену. Розклад нанокристалів прискорюється в кислому середовищі, в той час як помірна лужність ($\text{pH} = 10,3$) може сповільнити розчинення, що, можливо, пов'язано з преципітацією нанокристалів.

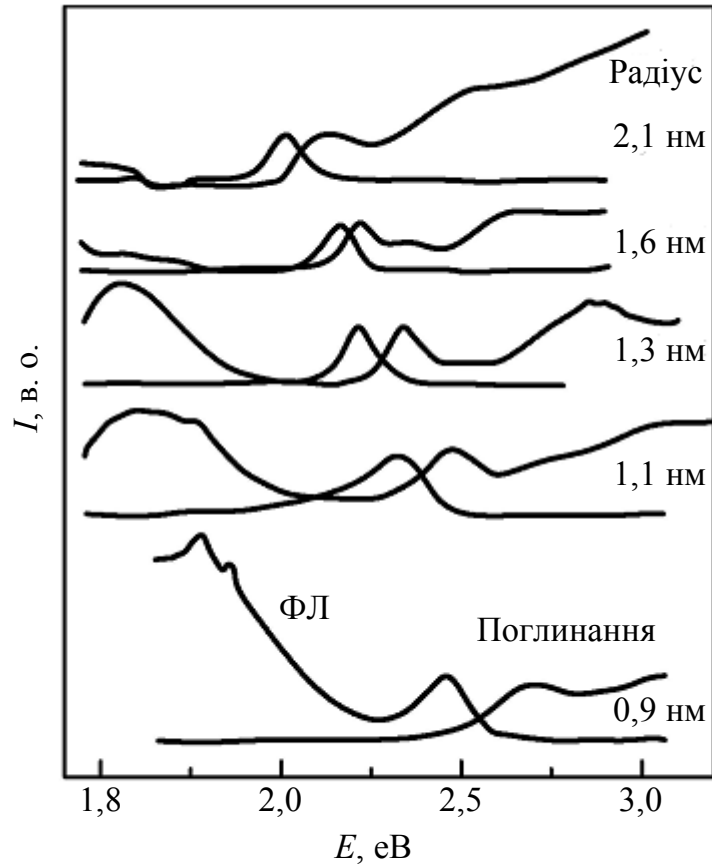


Рис. 2.15. Спектри поглинання та ФЛ НК CdSe з середніми розмірами НК за $T = 77$ К [49]

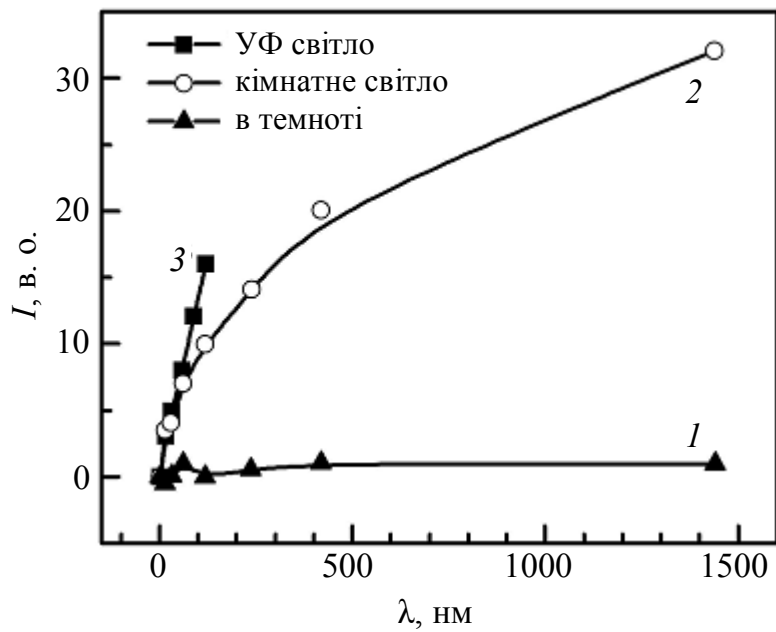


Рис. 2.16. Залежність високоенергетичного зміщення першого екситонного піка поглинання НК CdSe у водному розчині від часу витримки: в темноті (1); при природному освітленні (2); при освітленні УФ-світлом (3) [50]

2.4. Фотолюмінесценція колоїдних НК CdS та $Zn_xCd_{1-x}S$

Типові спектри поглинання і флуоресценції НК CdS наведено на рис. 2.17 [51].

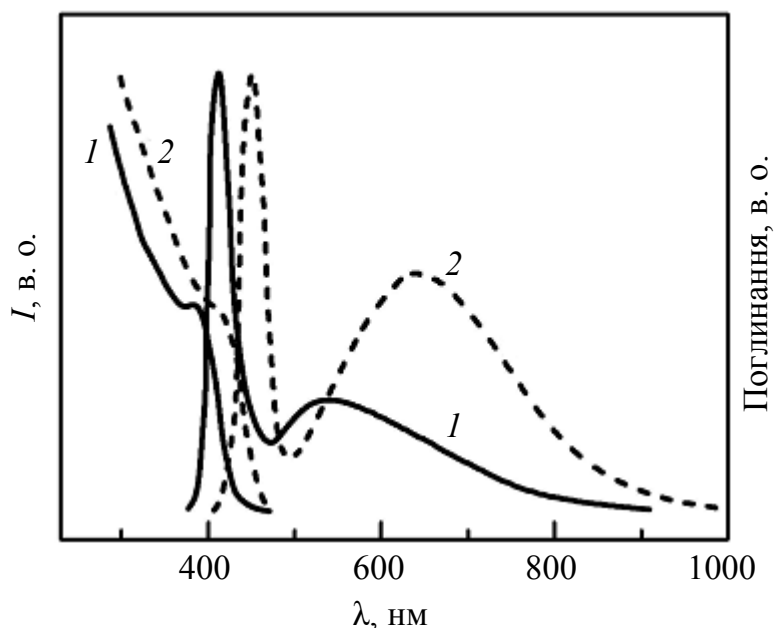


Рис. 2.17. Спектри поглинання та ФЛ нанокристалів CdS (зразок з середнім розміром НК 3,4 нм (1) та 4,3 нм (2) [51])

Розміри зразків, оцінені з положення межі поглинання, становлять 3,4 нм (зразок 1) і 4,3 нм (зразок 2) відповідно. Обидва зразки характеризуються чіткими смугами екситонної ФЛ з положенням при 435 нм для зразка з $d = 3,4$ нм і 480 нм для зразка з $d = 4,3$ нм, а також широкими смугами ФЛ у низькоенергетичній ділянці, що пов'язані з рекомбінацією захоплених носіїв заряду на поверхні НК або на дефектних станах. Оптичне збудження напівпровідникових НК часто приводить як до появи у спектрах ФЛ крайових смуг, так і смуг, пов'язаних з глибокою пастковою ФЛ. Залежність поведінки екситонних або крайових смуг ФЛ від розміру НК були добре вивчені і добре узгоджуються за допомогою теорії в наближенні ефективних мас.

Поряд із синтезом НК бінарних сполук A_2B_6 різного розміру для отримання НК з різним кольором випромінювання нещодавно було досягнуто значних успіхів у синтезі та дослідженні НК із змінними оптичними властивостями, використовуючи потрібні тверді розчини A_2B_6 . Авторами [52] синтезовано серію колоїдних розчинів високоякісних нанокристалів твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}S$ ($x = 0,10; 0,25; 0,36; 0,53$) з середнім радіусом частинок 4,0; 3,2; 2,9 і 2,4 нм відповідно. Зі збільшенням вмісту цинку положення смуги ФЛ таких НК зсувається у бік менших довжин у видимому діапазоні оптичного спектра від 474 до 391 нм, що проілюстровано на рис. 2.18 і вказує на формування нанокристалів потрібної сполуки.

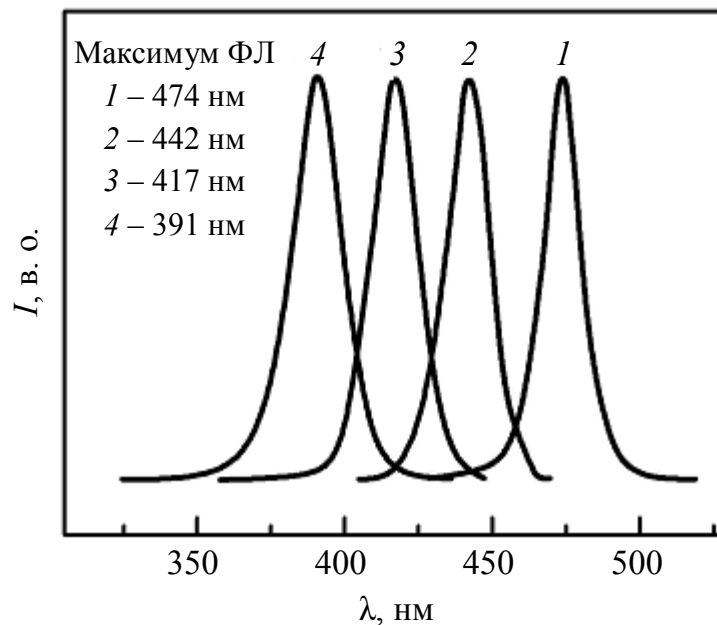


Рис. 2.18. Спектри ФЛ нанокристалів твердого розчину $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, $x = 0,10$ (1), 0,25 (2), 0,36 (3), 0,53 (4) [52]

Дані монодисперсні НК $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ володіють хорошими оптичними властивостями: високий квантовий вихід ФЛ, який за кімнатної температури становив 25 – 50 % та надзвичайно вузькі смуги ФЛ (півширини смуг ФЛ за кімнатної температури становили 14 – 18 нм), що є наслідком вузького розподілу розмірів та форми, високої однорідності складу та відносно великого радіуса отриманих наночастинок, яка є близькою або дещо більшою, ніж радіус екситону Бора.

2.5. Фотолюмінесценція колоїдних НК A_2B_6 типу «ядро – оболонка»

Використання НК типу «ядро – оболонка» (CdSe/CdS , CdS/ZnS) дозволяє отримувати високі люмінесцентні властивості та стабільність до фотоокислення внаслідок пасивації поверхні нанокристалів неорганічною оболонкою напівпровідником з більшою шириною забороненої зони, ніж основний матеріал. Таке покриття поверхні нанокристалів неодмінно приводить до ефективного пасивування обірваних зв'язків, які утворюють пастки для фотогенерованих носіїв, які, в свою чергу, стають більш обмеженими в «ядрі» НК, що приводить до збільшення квантового виходу випромінювання.

Серед таких систем НК типу «ядро – оболонка» CdSe/CdS і CdSe/ZnS інтенсивно вивчалися протягом останніх десяти років. Квантовий вихід ФЛ за кімнатної температури для таких НК досягає 10 – 80 % у спектральному діапазоні від 430 до 630 нм [53]. Авторами [53], поряд з отриманням надмалих НК типу «ядро – оболонка» (середній діаметр 1,2 нм), які випромінюють у синій ділянці спектра, було синтезовано також серію зразків НК з однаковим середнім діаметром «ядра» CdSe (1,5 нм) та з різною товщиною «оболонки» CdS . Значне низькоенергетичне зміщення

спостерігається як у спектрах поглинання, так і в спектрах ФЛ. Отримано значне збільшення квантового виходу ФЛ (60 – 80 %), що свідчить про формування структури типу «ядро – оболонка» CdSe/CdS, а не твердий розчин CdS_xSe_{1-x} , оскільки формування НК твердого розчину CdS_xSe_{1-x} привело б до високоенергетичного зміщення спектрів поглинання і ФЛ через більшу ширину забороненої зони CdS_xSe_{1-x} у порівнянні з чистим CdSe. Зміна товщини оболонки НК приводить до відповідної зміни кольору з фіолетово-блакитного до зелено-жовтого діапазону за кімнатної температури. Найбільш вагомим є зміщення смуги випромінювання НК типу «ядро – оболонка» з різним розміром як «ядра», так і «оболонки». Нормовані спектри таких зразків з діаметром «ядра» 1,2 – 1,5 нм та товщиною «оболонки» 0,6 – 2,0 моношарів показано на нормованих спектрах (рис. 2.19).

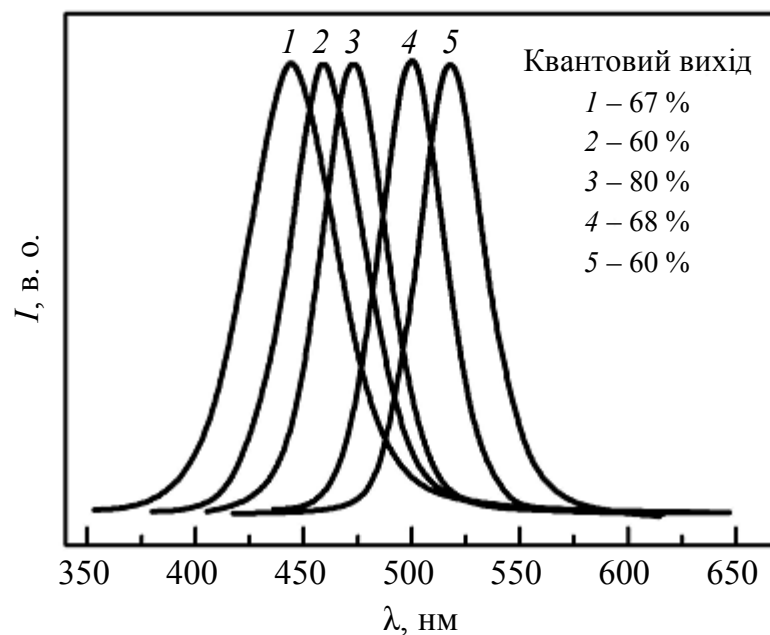


Рис. 2.19. Спектри ФЛ НК типу «ядро – оболонка» CdSe/CdS з різним діаметром «ядра» та різною товщиною оболонки: 1 – ядро 1,2 нм, оболонка 0,6 моношару; 2 – ядро 1,3 нм, оболонка 0,6 моношару; 3 – ядро 1,5 нм, оболонка 0,6 моношару; 4 – ядро 1,5 нм, оболонка 1,2 моношару; 5 – ядро 1,5 нм, оболонка 2,0 моношару [53]

Найбільше значення квантового виходу випромінювання (80 % за кімнатної температури) досягається при товщині «оболонки» приблизно 0,6 моношару, що свідчить про те, що значну частину поверхневих станів було усунуто.

Авторами [54] синтезовано колоїдні розчини нанокристалів на основі більш складної структури «ядро – оболонка – оболонка» CdTe/CdSe/ZnS, причому змінюючи розмір ядра CdTe і товщини оболонки CdSe, довжина хвилі випромінювання отриманих наноструктур може змінюватись від 540 до 825 нм (рис. 2.20).

Важливу роль відіграє пасивація оболонкою ZnS з істотно більшим значенням ширини забороненої зони, що приводить до обмеження екситонів у межах інтерфейсу CdTe/CdSe та ізолює їх від середовища розчину і, отже,

підвищує стабільність наноструктур, особливо у водному середовищі. Синтезовані таким чином нанокристали типу «ядро – оболонка – оболонка» CdTe/CdSe/ZnS володіють зовнішнім квантовим виходом ФЛ у водному розчині за кімнатної температури 84 %, яке є одним із кращих результатів для люмінесцентних напівпровідникових нанокристалів на даний час. При нарощуванні додаткової оболонки ZnS ніяких істотних змін у спектрах ФЛ не спостерігається, хоча і невелике довгохвильове зміщення смуги ФЛ присутнє (рис. 2.20). Відзначимо, що детальний аналіз впливу інтерфейсу у даній роботі не проводили. У порівнянні з вихідними НК типу «ядро – оболонка» CdTe/CdSe квантовий вихід ФЛ НК CdTe/CdSe/ZnS в органічному розчиннику (45 – 95 %) дещо збільшується, однак помітно зростає у разі перенесення у водний розчин (до 80 %) за допомогою заміни гідрофобних лігандів. Інтенсивна ФЛ НК CdTe/CdSe/ZnS у водному середовищі є стабільною протягом тривалого часу.

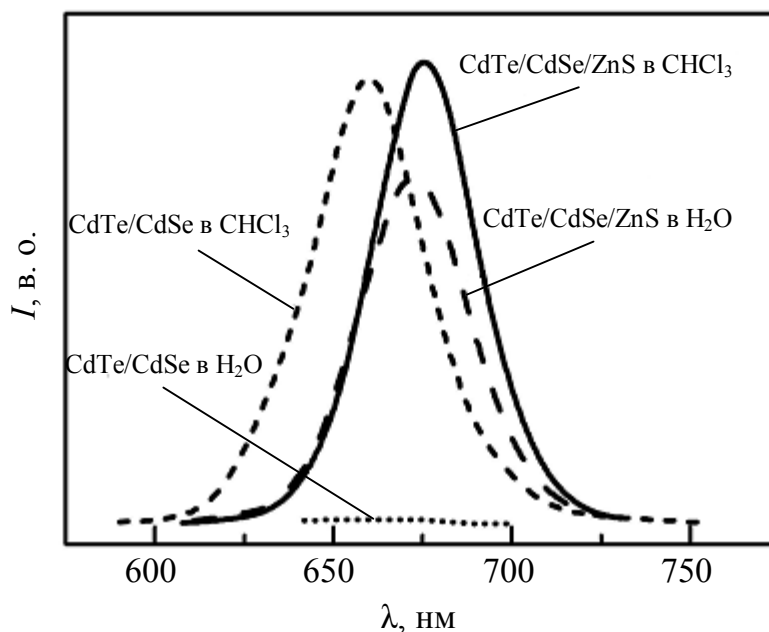


Рис. 2.20. Спектри ФЛ НК CdTe/CdSe (1 моношар CdSe) та НК CdTe/CdSe/ZnS (1 моношар CdSe, 2 моношари ZnS) перед (розчин хлороформу) та після (водний розчин) перенесення з використанням тримеркаптопропіонової кислоти [54]

У роботі [55] використовували нанокристали твердих розчинів (CdSeTe) як з гомогенною, так і з градієнтною внутрішньою структурою для досягнення плавного переналаштування оптичних властивостей НК без зміни їх фізичних розмірів. Отримані результати показують, що склад і внутрішня структура є важливими параметрами, які можна використовувати для зміни оптичних і електронних властивостей нанокристалів на основі багатокомпонентних твердих розчинів.

Цікавим відкриттям є нелінійний зв'язок між складом і енергією поглинання чи випромінювання, що приводить до нових властивостей, які не можуть бути отримані в НК на основі бінарних сполук. З червоним зміщенням світлового випромінювання до 850 нм та квантовим виходом до

60 % такий новий клас НК на основі потрійних твердих розчинів відкриває нові можливості.

На рис. 2.21 показано схематичну структуру чотирьох різних типів напівпровідникових НК та відповідних спектрів ФЛ. Традиційні НК типу «ядро – оболонка» CdTe/CdSe (1) були синтезовані протягом двох етапів, де ядра НК CdTe з розміром 4,5 нм були покриті оболонки CdSe товщиною 0,7 нм. Для зворотної структури «ядро – оболонка» (2) НК CdSe розміром 4,9 нм були покриті шаром CdTe товщиною 0,5 нм. Завдяки тому, що розміри ядер та товщини оболонок однакові, НК типу «ядро – оболонка» обох типів мають однаковий загальний діаметр $d = 5,9$ нм й аналогічний хімічний склад: 60 % Se і 40 % Te зі стандартним відхиленням 10 %.

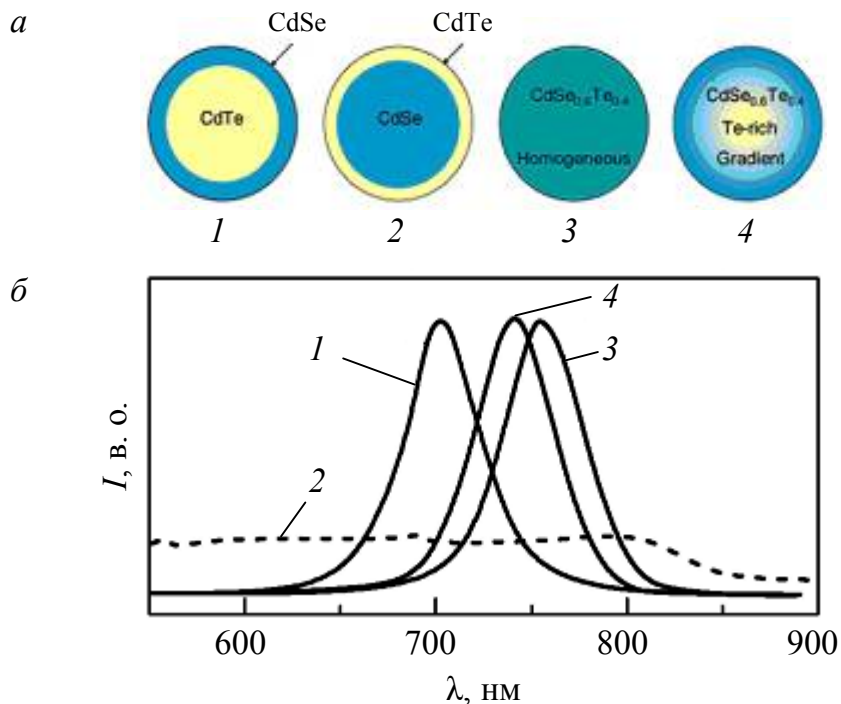


Рис. 2.21. Внутрішня структура та люмінесцентні властивості НК типу «ядро – оболонка» та НК твердих розчинів $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$: схематичне зображення структури чотирьох різних типів НК (а); відповідні їм спектри випромінювання (б): 1 – традиційні НК «ядро – оболонка» CdTe-CdSe; 2 – «зворотні» НК «ядро – оболонка»; 3 – НК з однорідним складом твердого розчину; 4 – НК з градієнтним складом твердого розчину. Для кожного зразка нанокристалів стандартне відхилення середнього і складу становило 5 % [55]

На відміну від даних зразків було також синтезовано гомогенні нанокристали потрійного твердого розчину (3), використовуючи оксид кадмію та восьмикратне перевищення молярного співвідношення Se:Te – 75:25 розчину, описаного вище. За таких умов реакції було встановлено, що елементний склад отриманих НК становить 60 % Se і 40 % Te, що є однаковим як і у випадку структур типу «ядро – оболонка».

Розмір НК потрійного твердого розчину CdSeTe контролюється часом синтезу разом з можливістю регулювання швидкості зародження за різної температури. Використовуючи вихідний розчин із співвідношенням 60 % Se і

40 % Te і восьмикратний надлишок оксиду кадмію, було виготовлено другий тип НК потрійних градієнтних твердих розчинів (4), розмір яких, в основному, контролюється швидкістю зародження за різних температур. Реакцію проводили до повного завершення (увесь вільний Se та Te були витрачені), однак її було зупинено перед інтенсивним освальдівським дозріванням, щоб запобігти збільшенню дисперсії розмірів наночастинок [21]. Таким чином, НК твердих розчинів з градієнтним розподілом володіли вузьким розподілом розмірів і аналогічним співвідношенням Se:Te, як і в вихідному розчині. При майже ідентичних розмірах та складах було досліджено, як внутрішня структура (наприклад, структура типу «ядро – оболонка» та твердий розчин) НК буде впливати на їх оптичні властивості.

Як показано на рис. 2.21, НК типу «ядро – оболонка» CdTe/CdSe є сильно люмінесцентними (пік випромінювання при 702 нм), однак НК «ядро – оболонка» зворотного типу CdSe/CdTe мають слабе зон-зонне випромінювання. Це і є логічним, бо CdTe має меншу ширину забороненої зони, ніж CdSe, і не забезпечує ефективною оболонкою (що приводить до екситонної рекомбінації на пасткових поверхневих станах). Обидва типи НК твердих розчинів є сильно люмінесцентними, однак їх спектри випромінювання зміщені до 741 нм для градієнтної структури і до 757 нм для однорідної структури. Автори відзначають, що НК твердих розчинів мають аналогічні значення квантового виходу ФЛ (30 – 60 %) і спектральної півширини (35 нм), як і традиційні НК типу «ядро – оболонка» (30 – 35 нм).

Високий квантовий вихід ФЛ і вузька спектральна ширина ліній випромінювання свідчать, що НК твердих розчинів не містять гетерогенних включень аморфних кластерів і є висококристалічними структурами з монодисперсними розмірами.

2.6. Фотолюмінесценція НК A_2B_6 , впроваджених у полімерні матриці

Останнім часом велику увагу приділяють розробці нових технологій виготовлення високоякісних і стабільних нанокристалів на основі напівпровідникових матеріалів у твердотільних матрицях різного типу та дослідженню їх люмінесцентних характеристик. Зацікавленість до таких досліджень пов'язана з перспективою практичного застосування НК, зокрема, створення на їх основі високоефективних світловипромінюючих пристроїв, в яких довжину хвилі випромінювання можна регулювати лише зміною розмірів НК без зміни їх хімічного складу. Інкорпоруючи у твердотільну матрицю НК різних розмірів, можна отримати джерела білого світла, що характеризуються низьким енергоспоживанням та високою міцністю [56, 57]. Практичне втілення світловипромінюючих характеристик НК A_2B_6 у виробництво оптоелектронних приладів нового покоління вимагає детального і глибокого вивчення їх люмінесцентних властивостей, які значно залежать від технології виготовлення НК.

У роботі [58] досліджували люмінесцентні властивості НК CdTe при перенесенні їх з колоїдного розчину у полімерну матрицю за допомогою

технології послідовної пошарової адсорбції протилежно заряджених компонент на поверхні субстрату. Для осадження плівок використовували водні колоїдні розчини нанокристалів CdTe, стабілізованих ТГК, із концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (у перерахунку на Te^{2-}), а в ролі полікатионної складової композитних плівок використано поліелектроліт полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА). Для осадження полімеру використовувався його водний розчин із концентрацією 2 %, що становить 0,2 моль/л у перерахунку на мономери, рН розчину становив 6,4. Плівки осаджено на скляні підкладки в автоматичному режимі, використовуючи циклічне повторення операцій для нанесення 30 шарів.

На рис. 2.22 наведено спектри ФЛ НК CdTe у колоїдному розчині (крива 1), після перенесення НК CdTe з колоїдного розчину в ПДДА (крива 2) та після витримки цього зразка за кімнатної температури протягом $\sim 2,5$ років (крива 3).

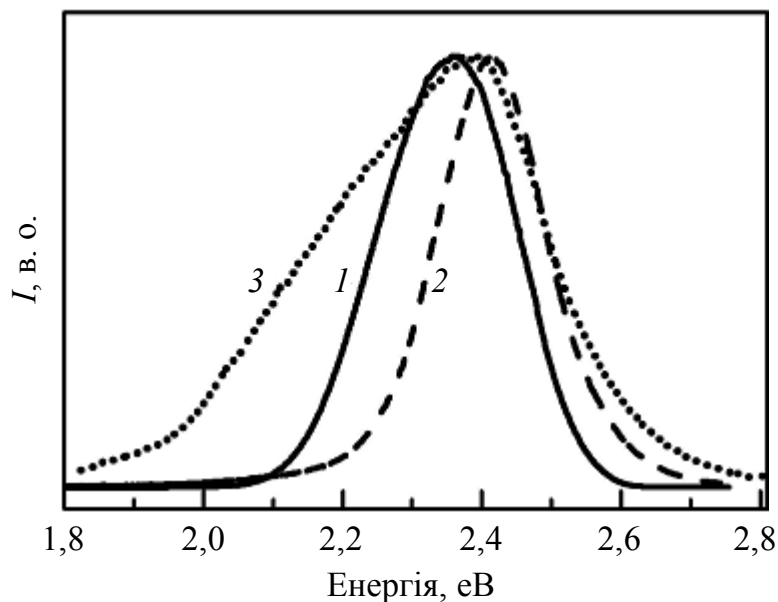


Рис. 2.22. Нормовані спектри ФЛ НК CdTe, синтезованих у колоїдному розчині (1), НК CdTe перенесені в полімерну матрицю ПДДА (2), після витримки зразка ПДДА з НК CdTe за кімнатної температури протягом $\sim 2,5$ років (3). Спектри виміряно за $T = 300$ К [58]

Як видно, смуга ФЛ НК CdTe у колоїдному розчині з $E_{\text{max}} = 2,37$ еВ після перенесення НК CdTe у ПДДА змістилась у високоенергетичну ділянку з $E_{\text{max}} = 2,41$ еВ, а її півширина дещо зменшилась (від 230 до 180 меВ). Вказане зміщення автори пояснюють тим, що при використаному способі перенесення НК з колоїдного розчину в полімер ПДДА інкорпорується переважно НК менших розмірів, тобто процес впровадження є селективним за розмірами.

Тривала витримка зразків ПДДА з інкорпорованими НК CdTe приводила, по-перше, до зменшення інтегральної інтенсивності ФЛ приблизно вдвічі, а, по-друге, до збільшення розмірів частини НК (на $\sim 0,4$ нм), що

проявляється у зміщенні смуги ФЛ у низькоенергетичну область із значною «затяжкою» низькоенергетичного крила (рис. 2.22, крива 3). Спостережувані зміни пояснюються можливою дегідратацією полімеру, абсорбцією атмосферних газів, що приводить до компенсації позитивно заряджених молекул полімеру ПДДА, відповідного зменшення міжмолекулярної відстані у плівці та між НК, і можливої їх коагуляції або твердотільною дифузією НК CdTe у полімері, що приводить до їх агрегації.

Для даних зразків з НК авторами встановлено екситонний механізм фотолюмінесценції НК CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю ПДДА. Показано, що температурна залежність енергетичного положення максимуму ФЛ повністю відтворює температурну залежність ширини забороненої зони об'ємного CdTe, а залежність логарифма інтенсивності ФЛ від логарифма інтенсивності оптичного збудження є лінійною з показником $n \approx 1$.

У роботі [59] повідомлено про процес осадження на скляну матрицю НК типу «ядро – оболонка» CdSe/ZnS різного розміру для їх використання при виробництві нанокристалічних світлодіодів, що дозволяє проводити контроль за товщиною, морфологією поверхні, складу і роздільну здатність емісійних шарів НК. Завдяки рівномірній яскравості НК світловипромінюючих комірок було продемонстровано можливості технології нанесення НК для виробництва повнокольорових дисплеїв на основі НК (рис. 2.23).

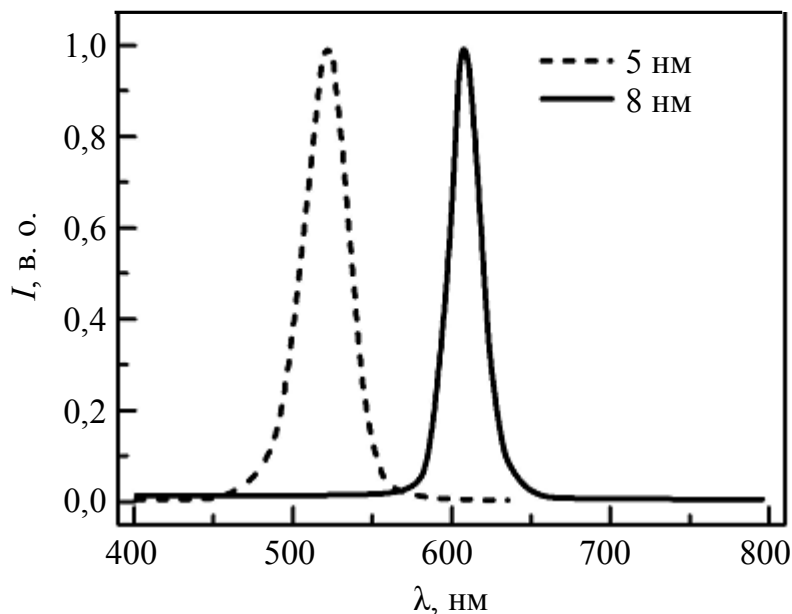


Рис. 2.23. Спектри випромінювання матриці, що складається з 6X6 елементів нанокомпозитних пікселів, які випромінюють зеленим (НК CdSe/ZnS з середнім розміром 5 нм) та червоним кольором (НК CdSe/ZnS з середнім розміром 8 нм) [59]

Велику увагу дослідженню фотолюмінесцентних властивостей та з'ясуванню природи випромінювальної рекомбінації нанокристалів CdS у полімерних матрицях приділено в серії робіт [60 – 62]. Результати досліджень показали, що НК CdS, вирощені у полімерних матрицях, володіють власними дефектами двох типів, які спричиняють люмінесценцію

в зеленому та червоному діапазонах видимого спектра. На рис. 2.24 наведено спектри ФЛ НК CdS, вирощених у поліакриловій кислоті та желатині, за різної довжини хвилі збудження.

Спектри показують, що хімічна природа матриці не впливає на природу центрів випромінювальної рекомбінації в НК, що пов'язується з їх внутрішніми дефектами. Показано, що дефекти, які відповідають основним смугам, є ідентичними до аналогічних центрів люмінесценції в об'ємних кристалах CdS (Cd_i та $V_{Cd}-V_S$) [62]. Водночас, показано, що матриця відіграє важливу роль у процесах збудження люмінесценції. Так, наявність желатину суттєво збільшує інтенсивність червоної люмінесценції.

Під час легування нанокристалів CdS у процесі синтезу атомами металу літію утворюються центри акцепторного типу, які беруть участь у рекомбінації з випромінюванням смуги ФЛ з максимумом інтенсивності при $\lambda_{max} = 520$ нм. Введення в сульфід кадмію донорної домішки – алюмінію – сприяє збільшенню інтенсивності люмінесценції та покращенню її стабільності [61].

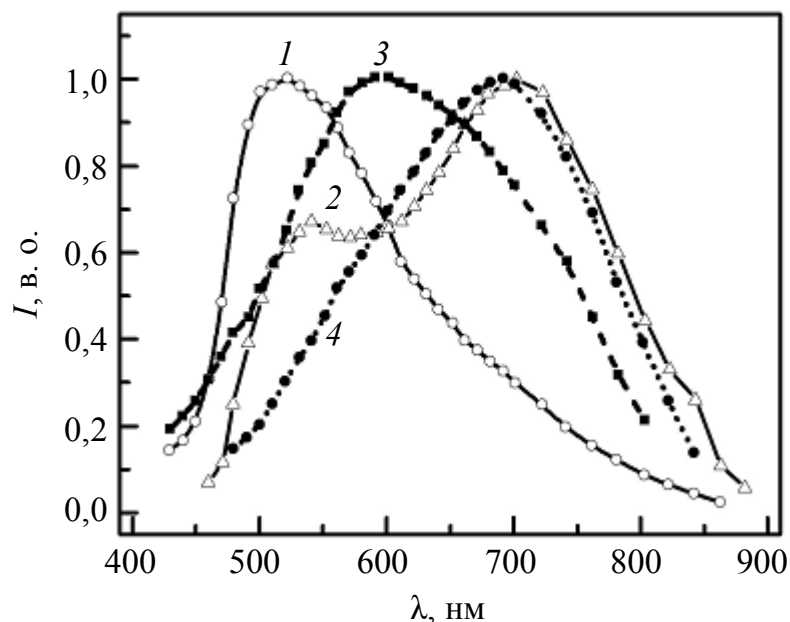


Рис. 2.24. Спектри ФЛ НК CdS, отриманих у поліакриловій кислоті (1, 2) та желатині (3, 4), виміряних при λ_{exc} : 337 нм (1, 3); 441,6 нм (2, 4) [62]

2.7. Фотолюмінесценція НК ZnSe за сильного збудження

В останні роки властивості сильно збуджених КРС на базі сполук A_2B_6 привертають до себе увагу багатьох дослідників, оскільки ці матеріали є доволі перспективними для побудови нового покоління ефективних лазерних джерел випромінювання в зелено-синій частині спектра.

Дані попередніх досліджень [63, 64] свідчать про те, що методом газофазної епітаксії, а також модифікованим методом фотостимульованої газофазної епітаксії на базі сполук ZnS_xSe_{1-x} на підкладках GaAs (100) можна отримати всі види КРС.

Крім того, завдяки процесам самоорганізації методом газофазної епітаксії на одній підкладці GaAs (100) отримано КТ ZnSe з бімодальним розподілом за розмірами: маленькі КТ у вигляді кульок мають радіуси $3,5 \div 4,0$ нм, у той час як великі кульки мають радіус $36,6 \div 41,2$ нм [65]. Виходячи з того, що борівський радіус вільного екситону в об'ємному ZnSe дорівнює ~ 50 Å, отримані зразки є унікальними, оскільки дають можливість порівняти поведінку носіїв заряду в субекситонних та суперекситонних за об'ємом НК ZnSe. Далі будемо вважати, що набір НК з меншим розміром є S-компонента, а з більшим – L-компонента відповідно. Спектри ФЛ НК, збуджені дією постійного слабкого випромінювання He-Cd лазера ($\lambda_{\text{випр.}} = 325$ нм), також свідчать про наявність бімодального розподілу КТ ZnSe за розмірами (рис. 2.25), оскільки вони добре поділяються на складові у вигляді двох симетричних гавсіанів: короткохвильовий з $\lambda_{\text{випр.}} = 435$ нм (смуга ФЛ від S-компоненти) та довгохвильовий з $\lambda_{\text{випр.}} = 444$ нм (смуга ФЛ від L-компоненти). Інтегральні інтенсивності цих смуг ФЛ співвідносяться між собою як і об'єми двох відповідних наборів НК, тобто S-компонента НК ZnSe є домінуючою.

Положення максимумів смуг ФЛ від S- та L-компонент добре узгоджується з теоретичними розрахунками щодо енергії екситонної щілини в S- та L-компонентах НК ZnSe з урахування їх розмірів. Тут треба підкреслити й те, що бімодальний розподіл КТ ZnSe за розмірами не є дивовижним фактом, оскільки подібне має місце і за інших методів синтезу НК ZnSe [66, 67].

Тепер зосередимо увагу на змінах у спектрах ФЛ КТ ZnSe, що відбуваються за високих рівнів збуджень [68, 69]. В якості джерела оптичного збудження ми використовували N₂ лазер ($\lambda_{\text{випр.}} = 337,1$ нм) з довжиною імпульсів 10^{-8} с та частотою повторення 100 Гц. Для нашого випадку таке збудження можна вважати квазіпостійним, оскільки використані імпульси за своєю довжиною були достатньо великими у порівнянні з усіма відомими часовими характеристиками для нерівноважених e-h пар у системі такого прямозонного напівпровідника як ZnSe. За допомогою нейтральних світлофільтрів та системи фокусування (діаметр світової плями в умовах слабосфокусованого збудження дорівнював $\sim 10^3$ мкм, у той же час при добре сфокусованому збудженні він був $\sim 10^2$ мкм) інтенсивність оптичного збудження ($I_{\text{збудж}}$) можна було змінювати на декілька порядків (від 10^{20} до 10^{23} кв/см²·с). Вимірювальний комп'ютеризований комплекс забезпечував цифрову реєстрацію даних у режимі рахунку фотонів, при цьому інтенсивність випромінювання ФЛ проводили за умов, коли імпульс оптичного збудження досягав максимуму. Обробка експериментальних результатів проводилася з урахуванням того, що накопичені дані відповідали таким імпульсам збудження, амплітуди яких відрізнялися на величину не більш як ± 5 %.

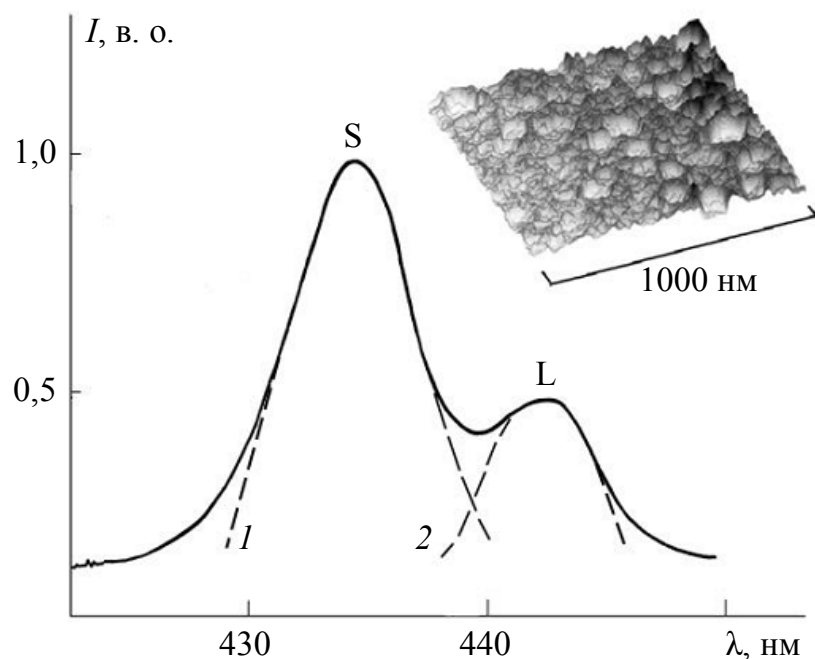


Рис. 2.25. Спектр ФЛ при $T = 77$ К НК у вигляді КТ ZnSe під дією постійного слабого збудження He-Cd лазером ($\lambda_{\text{випр}} = 325$ нм, $I_{\text{збудж}} \sim 4 \cdot 10^{17}$ кв/см²·с): на вставці – фрагмент морфології поверхні досліджуваного зразка); S, L – смуги ФЛ, зумовлені маленькими (S) та великими (L) за розміром КТ ZnSe відповідно; 1, 2 – симетричні гавсіани, якими можна провести апроксимацію відповідних смуг ФЛ: S (1); L (2)

На рис. 2.25 та рис. 2.26 наведено типові спектри ФЛ НК ZnSe при двох типах збудження: постійного слабого He-Cd лазером ($I_{\text{збудж}} \sim 4 \cdot 10^{17}$ кв/см²·с) та квазіпостійного слабо сфокусованого збудження N₂ лазером ($I_{\text{збудж}} \sim 10^{20}$ кв/см²·с). На перший погляд ці спектри ФЛ виглядають подібними: вони мають смуги ФЛ, зумовлені S- та L-компонентами НК ZnSe. За постійного збудження пікові інтенсивності цих смуг ФЛ слабо змінюються від зразка до зразка. При цьому також слабо змінюється положення центру піка S смуги, тоді як для смуги L така закономірність не простежується. Це, у свою чергу, може бути пов'язано з більшою розбіжністю великих кульок за розмірами. Беручи до відома слабку залежність положення центру піка S смуги від $I_{\text{збудж}}$ можна зв'язати її з невеликою розбіжністю маленьких кульок за розмірами. При цьому заслуговує на увагу той факт, що додаткових смуг, які можна було б пов'язати з неоднорідністю досліджуваних зразків, ми не виявили; вони також не з'являлися у разі зміни положення збуджуючої плями.

Незважаючи на подібність спектрів ФЛ, наведених на рис. 2.25 і 2.26, між ними є велика різниця: за квазіпостійного збудження смуга S стає асиметричною, а спектр ФЛ за такого збудження поділяється на асиметричний гавсіан для смуги S та завжди симетричний для смуги L. Крім того, параметр асиметрії δ ($0 < \delta < 1$) залежить від $I_{\text{збудж}}$: δ зменшується під час слабких лазерних імпульсів та наближається до насичення при інтенсивних (вставка рис. 2.27). Для урахування цього в подальшому, ми вирішили, що форму спектра ФЛ у разі квазіпостійного збудження можна визначити за допомогою комбінації двох залежностей:

$$\Gamma^{S,L}(\lambda, \lambda_0^{S,L}, \sigma^{S,L}, \delta^{S,L}) \equiv \frac{2}{\sigma^{S,L} \sqrt{2\pi} (2 - \delta^{S,L})} \begin{cases} \exp\left(\frac{(\lambda - \lambda_0^{S,L})^2}{2(\sigma^{S,L})^2}\right), \text{ якщо } \lambda > \lambda_0^{S,L}, \\ \exp\left(\frac{(\lambda - \lambda_0^{S,L})^2}{2(1 - \delta^{S,L})^2 (\sigma^{S,L})^2}\right), \text{ за інших умов,} \end{cases}$$

де параметри з індексами S пов'язані з S-смугою (це стосується і індексів L, що пов'язані з L-смугою); $\sigma^{S,L}$ та $0 \leq \delta^{S,L} \leq 1$ – середньоквадратичне відхилення та параметр асиметрії відповідно; λ та $\lambda_0^{S,L}$ – поточне значення довжини хвилі та положення центру максимуму випромінювання відповідної смуги.

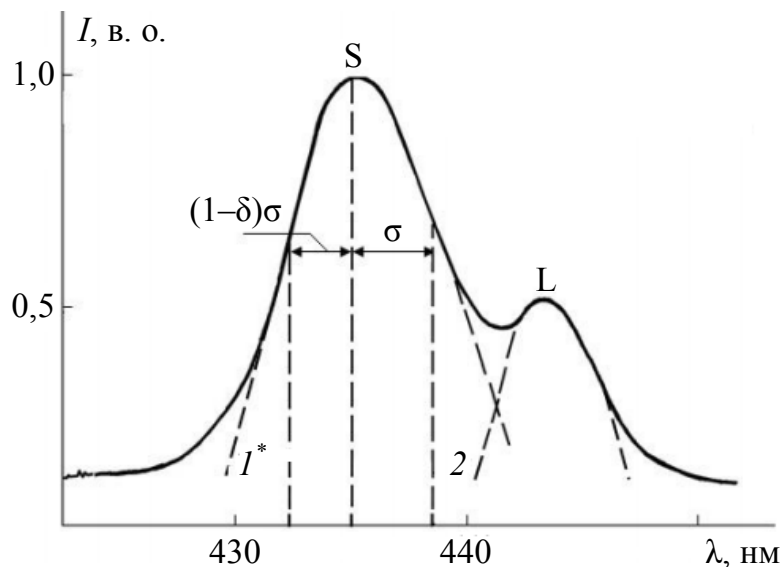


Рис. 2.26. Еволюція нормованих спектрів ФЛ при $T = 77$ К НК у вигляді КТ ZnSe під дією квазіпостійного слабкофокусованого збудження N_2 лазером ($\lambda_{\text{випр}} = 337,1$ нм, $I_{\text{збудж}} \sim 10^{20}$ кв/см²·с); S, L – смуги ФЛ, зумовлені маленькими (S) та великими (L) за розміром КТ ZnSe відповідно; 2 – симетричний та I^* – асиметричний гавсіан, якими можна провести апроксимацію відповідних смуг ФЛ: S (I^*); L (2); σ – напівширина та δ – параметр асиметрії гавсіану I^*

Крім того, співвідношення між смугами S та L змінюється при збільшенні $I_{\text{збудж}}$, вказуючи на відносно збільшення інтенсивності випромінювання смуги L з одночасним зменшенням інтенсивності «блакитного» плеча смуги S. Це явище може бути пов'язано з ефектом спектральної дифузії, хоча специфічні фактори щодо поверхневої рекомбінації тут також можуть спрацювати. Надамо додаткові аргументи, що встановлюють зв'язок між ефектом спектральної дифузії та зареєстрованим явищем. Діагностика досліджених зразків методом скануючої електронної мікроскопії вказує на те, що наші об'єкти є плівками зі щільно упакованими НК, а не окремими НК, сформованими на підкладці GaAs(100). При цьому НК великих розмірів знаходяться в оточенні

маленьких, за розмірами на порядок меншими. Тому у разі значної інтенсивності збудження має місце велика імовірність того, що, збуджений НК маленького розміру має контакт з НК великого розміру та передає йому енергію збудження. Іншими словами, у разі збільшення $I_{\text{збудж}}$ e-h пари будуть мігрувати від маленького НК до великого, що зумовлює асиметричність S- та збільшення інтенсивності L-смуги.

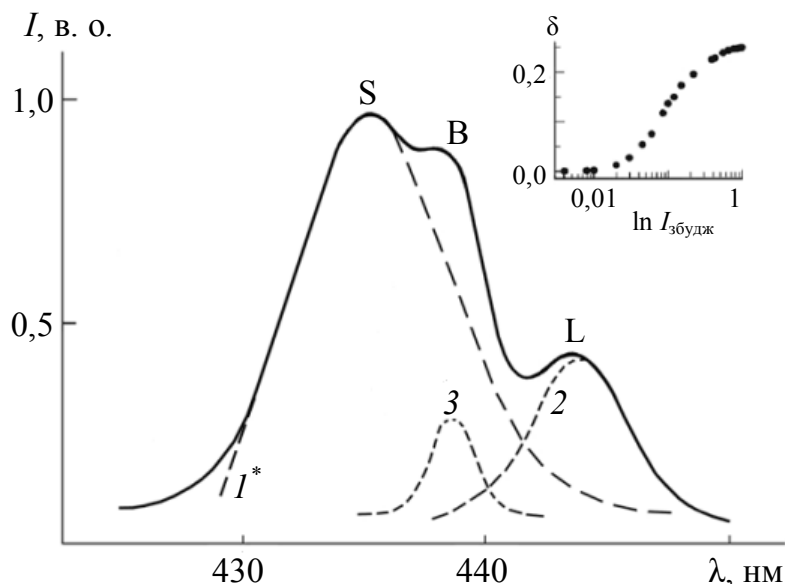


Рис. 2.27. Еволюція нормованих спектрів ФЛ при $T = 77$ К НК у вигляді КТ ZnSe під дією квазіпостійного добре сфокусованого збудження N_2 лазером ($\lambda_{\text{випр}} = 337,1$ нм, $I_{\text{збудж}} \sim 10^{23}$ кв/см²·с): на вставці – полулогарифмічна залежність параметра асиметрії δ смуги ФЛ S від $I_{\text{збудж}}$, нормованого на величину $I_{\text{збудж}} \sim 10^{20}$ кв/см²·с; S, L, B – смуги ФЛ, зумовлені маленькими (S) та великими (L) за розміром КТ ZnSe, а також біекситонами (B) відповідно; 2, 3 – симетричні та I^* – асиметричний гавсіан, якими можна провести апроксимацію відповідних смуг ФЛ: S (I^*); L (2); B (3)

Подібна міграція може мати місце навіть в тому випадку, коли s-зона в маленьких НК повністю не заповнена. Підвищення температури призводить до тих самих ефектів: S-смуга ФЛ стає більш асиметричною за рахунок зниження інтенсивності її «блакитної» частини; водночас зростає відносна інтенсивність L-смуги ФЛ. Це дає підставу стверджувати, що підвищення температури допомагає подолати поверхневий енергетичний бар'єр, який існує між НК у структурах зі щільною упаковкою і сприяє просторовій міграції енергії збудження. Міграція може починатися з найнижчого стану s-зони НК ZnSe або з наступного збудженого стану p-зони, заповнення якого (особливо за підвищених рівнів збудження) може бути не нульовим навіть у випадку відсутності насичення найнижчого рівня.

Насичення параметра δ із збільшенням $I_{\text{збудж}}$ не свідчить про стабілізацію процесу спектральної дифузії. Більш того, збільшення $I_{\text{збудж}}$ при добре сфокусованому випромінюванні N_2 лазера зумовлює суттєву зміну форми спектрів ФЛ, а саме – появу нової смуги ФЛ, позначеної нами як смуга B на рис. 2.27 з $\lambda_{\text{випр}} = 438$ нм. Для аналізу отриманих результатів ми,

використовуючи метод найменших квадратів, розклали отримані спектри ФЛ на три індивідуальні гавсіани: два симетричні (для L та B смуги) та один асиметричний (для смуги S), визначивши параметр δ для нього, відповідний насиченому стану. Оскільки смуга B найкраще реєструвалася за високих рівнів збудження, то відповідну процедуру було організовано при найбільш високих значеннях $I_{\text{збудж}}$ і потім було продовжено із зменшенням $I_{\text{збудж}}$ до тих значень, коли смуга B була дуже маленькою та практично непомітною. Зрозуміло, що результати обробки даних залежать від початкових значень використаних параметрів. Для стабілізації результатів значення використаних параметрів, отриманих за більш високого рівня збудження, використовувалися як початкові значення для наступного кроку. Таким чином, було отримано залежності інтенсивності випромінювання ($I_{\text{випр}}^{S,L,B}$) для S, L та B смуг ФЛ від рівня оптичного збудження (рис. 2.28).

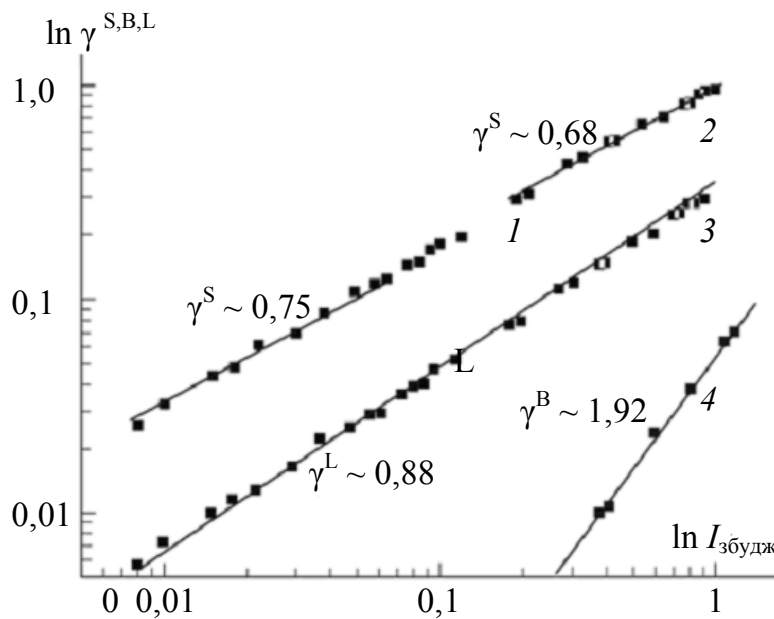


Рис. 2.28. Логарифмічна залежність інтенсивності смуг S (1, 2), L (3), B (4) ФЛ НК ZnSe у вигляді КТ при $T = 77$ К від логарифму інтенсивності рівня квазіпостійного збудження N_2 лазером. Значення параметрів $\gamma^{S,L,B}$ визначено з урахуванням нормування $I_{\text{збудж}}$ на величину $I_{\text{збудж}} = 10^{23}$ кв/см²·с. Експериментальні точки – темні квадратики; суцільні лінії – результат апроксимації експериментальних даних. Залежність інтенсивності S смуги ФЛ була апроксимована двома лініями (1 – за малих та 2 – за великих рівнів збудження) із різними γ^S , що мали значення 0,75 та 0,68 відповідно

Треба підкреслити той факт, що ступенева залежність виду $I_{\text{випр}}^{S,L,B} \sim I_{\text{збудж}}^\lambda$ погоджується з експериментальними даними. Загальні особливості отриманих залежностей полягають в такому:

- смуги S та L є сублінійними ($\gamma^{S,L} < 1$) в усьому діапазоні використання значень $I_{\text{збудж}}$;
- зміна параметра γ^S до меншого значення (від 0,75 до 0,68) пов’язана з появою B смуги у спектрах ФЛ та насиченням параметра асиметрії δ для S смуги;

– інтенсивність випромінювання В смуги зростає відповідно до закону, наближеного до квадратичного ($\gamma^B \sim 1,92$).

Практично квадратична залежність інтенсивності випромінювання В смуги ФЛ від інтенсивності оптичного збудження свідчить про те, що ми маємо справу з випромінюванням, зумовленим двома e-h парами, тобто біекситонами. Ця мультиекситонна смуга ФЛ виникає у випадку заповнення зон носіями заряду. Вказане відхилення від точної квадратичної залежності може бути зумовлене переходами e-h пар між контактуючими НК у щільно упакованій плівці та з безвипромінювальним оже-процесом у середині індивідуальної КТ.

Зроблено оцінку енергії зв'язку біекситонів Δ у просторово обмежених НК ZnSe. Зрозуміло, що широкі смуги ФЛ ускладнюють точне визначення Δ , тому наша оцінка базується на різниці між положенням центрів S та В смуг ФЛ. Виходячи із значення цієї різниці та нехтуючи можливою залежністю величини енергії зв'язку для екситонної молекули в діапазоні розмірів квантових точок $3,5 \div 4,0$ нм, можна стверджувати, що значення Δ для біекситонів у КТ ZnSe може бути більшим, ніж 23 меВ.

Слід зауважити, що за будь-яких значень інтенсивності оптичного збудження не виявлено ніяких змін у «червоному» плечі L-смуги ФЛ. Це може значити тільки те, що за умов слабого просторового обмеження в великих за розмірами НК ZnSe екситонні молекули нестійкі, тому спектри ФЛ великих НК зумовлюють тільки вільні екситони. Саме збільшення сил кулонівського притягання в суттєво обмежених за розмірами НК ZnSe може призвести до появи В смуги ФЛ.

Отримані результати свідчать про те, що масив КТ ZnSe з бімодальним розподілом КТ за розмірами може бути застосовним для побудови лазера в «блакитній» ділянці спектра.

РОЗДІЛ 3

ЗСУВ СТОКСА В НАНОКРИСТАЛАХ НАПІВПРОВІДНИКІВ A_2B_6

3.1. Особливості зсуву Стокса у напівпровідникових нанокристалах

Відомо, що в напівпровідникових нанокристалах зсув Стокса (різниця між довжиною хвилі випромінювання тіла та довжиною хвилі поглинутого світла) на декілька порядків величини більша, ніж відповідне об'ємне значення. Так, в об'ємному телуриді кадмію зсув Стокса становить 0,04 меВ, а у квантових точках діаметра порядку 2 нм може досягати 300 меВ і вище [1]. Зрозуміло, що такий гігантський ефект привернув увагу багатьох дослідників: як експериментаторів, так і теоретиків.

Крім такого ефекту зсув Стокса має ще одне, не менш важливе, значення: воно дозволяє чітко розмежувати поняття «атом», «молекула» і «нанокристали». Справа в тому, що зсув Стокса взагалі не спостерігається в атомних спектрах, однак є характерним також і для молекул. Для молекул такий зсув включає в себе зсув Франка–Кондона, який може досягати величини кількох електрон-вольт, тоді як для нанокристалів зсув Стокса на порядки менший. У своїх розрахунках Франческетті і Пантелідес [2] для нанокристалів кремнію показали, що у разі зменшення розмірів системи до ~ 1 нм відбувається практично стрибкоподібне збільшення зсуву Стокса на порядок. Таке різке збільшення пов'язане з тим, що за невеликої кількості атомів збуджена система може релаксувати в іншу, більш енергетично вигідну атомну конфігурацію ніж та, у якій вона знаходилася до збудження. Тоді рекомбінація відбудеться з нової атомної конфігурації з нижчою енергією, а це якраз і приводить до зсуву Франка–Кондона. При більших розмірах системи атомна конфігурація стає ближчою до кристалічної, а тому всі атомні конфігурації будуть характеризуватися близькими за значеннями енергіями локальних мінімумів, внаслідок чого зсув Франка–Кондона буде проявлятися значно менше.

Як у випадку об'ємних матеріалів, так і у КТ, зсув Стокса розділяють на резонансний та нерезонансний. Резонансний зсув Стокса – це різниця в енергії між основним випромінюючим та найнижчим поглинаючим станами. Такий зсув пояснюють існуванням «темних» і «яскравих» екситонів, які утворюються внаслідок розщеплення основного екситонного стану електрон-дірковою обмінною взаємодією. Тоді «темним» основним станом є спіновий триплет, який недозволений для оптичних переходів, а «яскравим» – синглетний стан. У результаті поглинання відбувається в дозволеному «яскравому» стані, а випромінювання відповідно – з нижчого за енергією «темного» стану.

Нерезонансний зсув Стокса – різниця між максимумом смуги люмінесценції та першим піком спектра поглинання, коли збудження КТ відбувається з енергією кванта вище першого піка смуги поглинання, тоді як

за резонансного зсуву ці енергії збігаються. Як правило, під час вимірювань нерезонансний зсув Стокса виявляється більшим від резонансного, оскільки вже включає останній. Аналогічно нерезонансний зсув може збігатися з резонансним, якщо немає чинників, які могли би привести до збільшення нерезонансної компоненти.

На рис. 3.1 показано залежності нерезонансного (*a*) та резонансного (*б*) зсуву Стокса від розміру *d* колоїдних квантових точок CdTe (трикутники) і CdS (кружечки). Видно, що зсув Стокса є функцією розміру нанокристала: чим менший нанокристал – тим більший зсув Стокса, і при розмірах порядку 2 нм він досягає 100 меВ і більше.

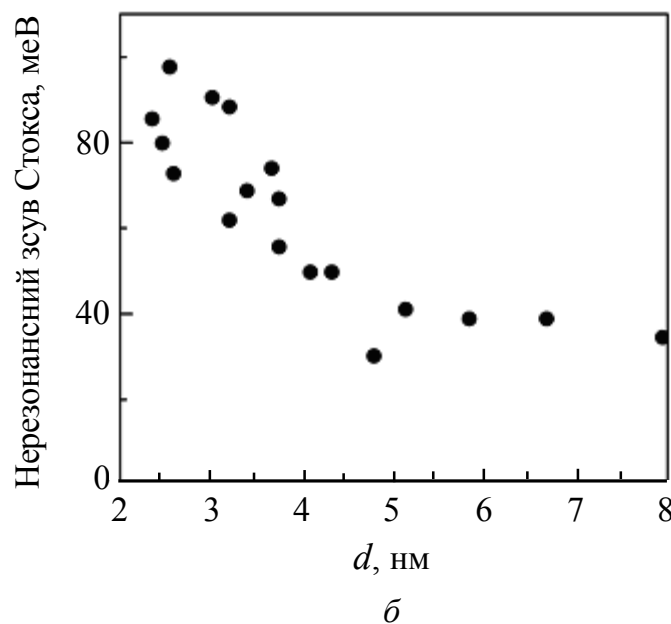
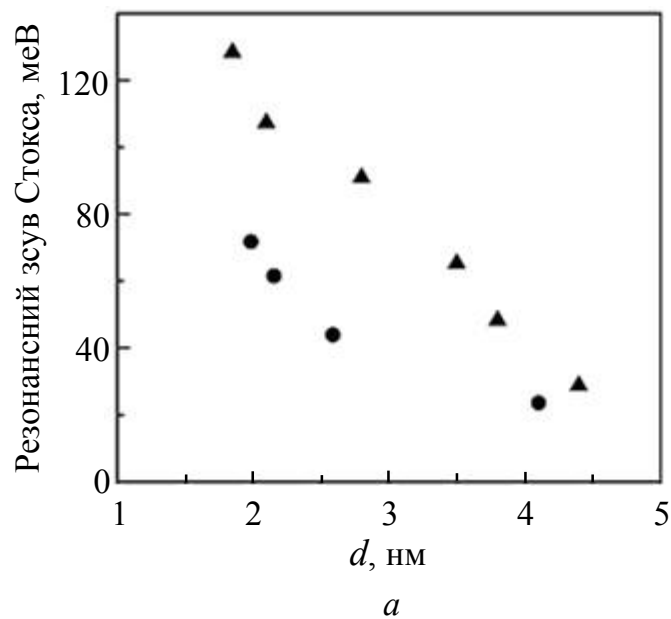


Рис. 3.1. Залежність резонансного (*a*) та нерезонансного (*б*) зсуву Стокса від розміру НК: CdTe (▲) [3]; CdS (●) [4, 5]

3.2. Вплив розподілу за розмірами НК

Одним із найпростіших пояснень виникнення великих зсувів Стокса у квантових точках є наявність у них розподілу за розмірами. Як відомо, у колоїдному розчині КТ характеризуються певним розподілом за розмірами, такими як розподіл Гауса чи Ліфшица–Сльозова, параметрами яких є середній розмір КТ d_0 та величина розкиду за розмірами Δd . Для того, щоб у КТ відбулася рекомбінація екситону, потрібно, щоб цей екситон спочатку утворився, причому утворитися він може як в основному, так і у вищих станах з подальшою термалізацією на основний стан. Таким чином, імовірність збудження екситону пропорційна густині електронних станів, яка, в свою чергу, пропорційна об'єму КТ d^3 , де d – діаметр КТ. Отже, спектр люмінесценції буде мати максимум, що відповідає світінню КТ найбільших розмірів у розподілі.

У свою чергу, перший пік спектра поглинання відповідає енергії основного стану екситону. Тому найбільше поглинання буде відповідати поглинанню КТ домінуючого у розподілі розміру d_0 , оскільки саме таких КТ найбільше. Виходячи з цього, величина зсуву Стокса буде визначатися величиною розкиду за розмірами Δd . Звичайно, дане пояснення є досить примітивним, оскільки не враховує низку факторів, зокрема залежність імовірності екситонної рекомбінації від розміру, яка може бути дуже сильною і змінюватися на порядки в досить вузькому діапазоні розмірів КТ, що суттєво вплине на спектри фотолюмінесценції і поглинання.

Спектр поглинання колоїдних розчинів нанокристалів телуриду кадмію навіть за низької температури демонструє доволі широкий пік, що значно ускладнює визначення його резонансної компоненти зсуву Стокса. Внаслідок цього виникають труднощі з описом електронної структури цих нанокристалів в цілому, тому для дослідження таких складних систем застосовують високоточні методи дослідження. Зокрема, обмежуючи енергію фотона збудження до червоного краю смуги поглинання, можна збуджувати лише найнижчі за енергією переходи в найбільших нанокристалах. Такий метод отримав назву «метод звуження ліній флуоресценції», оскільки в цьому разі отримується значно вужча смуга фотолюмінесценції в порівнянні з нерезонансним збудженням фотолюмінесценції.

Іншим методом дослідження електронної структури квантових точок є метод фотолюмінісцентного збудження. Згідно з цим методом проводиться вимірювання серії спектрів фотолюмінесценції за різних значень енергії збудження. В результаті таких вимірювань отримуємо двовимірну мапу, максимума якої відповідають енергіям переходів між основним і збудженими станами, що дозволяє отримати більш детальну інформацію про енергетичну структуру систем в цілому.

При використанні таких високоточних методів дослідження вдається виміряти спектри КТ [3, 6, 7] практично фіксованого розміру. В цьому разі також спостерігаються досить великі зсуви Стокса, чого, виходячи з вищезгаданого пояснення, не повинно бути. Таким чином, можна

припустити, що зсув Стокса у КТ має іншу природу, а розкид КТ за розмірами може лише приводити до його збільшення у ролі нерезонансної компоненти. Це також підтверджується і тим фактом, що, наприклад, у колоїдних розчинах КТ CdSe [8] з дисперсією розмірів 5 % спостерігається лише резонансний зсув Стокса.

3.3. Вплив поверхневих станів

Одне з можливих пояснень природи резонансної компоненти зсуву Стокса було запропоновано авторами [9] для нанокристалів CdSe і пов'язане з поверхневими станами, що утворюються внаслідок обриву хімічних зв'язків зовнішніх атомів чи поверхневих дефектів. Зрозуміло, що за малих розмірів кількість поверхневих атомів співмірна з кількістю всіх атомів КТ, а тому вплив таких поверхневих станів на енергетичні характеристики може бути надзвичайно великим. Обірвані зв'язки атомів катіонної підґратки формують поверхневі енергетичні стани акцепторного типу дещо нижче дна зони провідності, а аніонної підґратки – відповідно донорного типу вище стелі валентної зони [10, 11]. Таким чином, у КТ може відбуватися резонансне змішування екситонної хвильової функції, утвореної «внутрішніми» станами розмірного квантування електрона і дірки, та поверхневими станами. Таке змішування проявляється в тому, що спектр випромінювання екситона являє собою широку смугу, що складається з двох компонент: смуги високої інтенсивності з малим характеристичним часом затухання люмінесценції (порядку пікосекунд) та смуги низької інтенсивності з часом затухання порядку мікросекунд, причому інтенсивність другої смуги є залежною від температури. І хоча дані висновки було зроблено для КТ CdSe, автори припускають, що таке резонансне змішування може бути властиве нанокристалом усіх сполук типу II–VI та III–V.

Аналогічне припущення зроблено авторами роботи [6], в якій досліджували спектри розмірноселективного збудження квантових точок CdTe. Як стверджують автори, спектри затухання люмінесценції таких нанокристалів мають неекспоненціальний характер (рис. 3.2) і можуть бути описані лише сумою двох експоненціальних кривих з часом затухання $t_1 = 230$ пс і $t_2 = 1,7$ нс, хоча відповідний спектр фотолюмінесценції є абсолютно характерним для ефекту просторового обмеження.

Крім того, з результатів досліджень було отримано досить мале значення резонансного зсуву Стокса: ~ 14 меВ. Такий результат повністю узгоджується з результатами роботи [7] для нанокристалів CdSe, в якій отримано величину екстримально мілких поверхневих флуктуацій порядку 10 меВ. Тому автори роблять висновок, що таке мале значення резонансного зсуву Стокса може бути спричинене оптичними переходами, що включають екстримально мілкі електронні рівні поверхневих дефектів.

Поверхневі стани можуть захоплювати носії заряду, створюючи на поверхні електричне поле, напруженість якого зростає при зменшенні розміру КТ. Наявність електричного поля може суттєво перенормувати

енергетичний спектр носіїв внаслідок квантового ефекту Штарка. Крім того, у цьому разі, як показано в роботі [13], різна локалізація електронної і діркової хвильової функції може привести до досить великих зсувів смуг поглинання та люмінесценції, причому величина таких зсувів залежить від того, який заряд – електрон чи дірка – захоплено на поверхневому стані.

Слід зауважити, що поверхневі стани можуть формуватися не тільки внаслідок обірваних (незапасивованих) зв'язків, а також у разі пасивації КТ атомами інших хімічних елементів залежно від типу пасиватора. Можливість участі таких станів у рекомбінаційних процесах розглядали, зокрема, в роботі [14]. Також у НК можуть утворюватися певні дефектні центри, що необов'язково пов'язані з поверхневими станами, але здатні формувати енергетичні рівні в забороненій зоні. Такі центри досліджували, наприклад, у НК PbS [15].

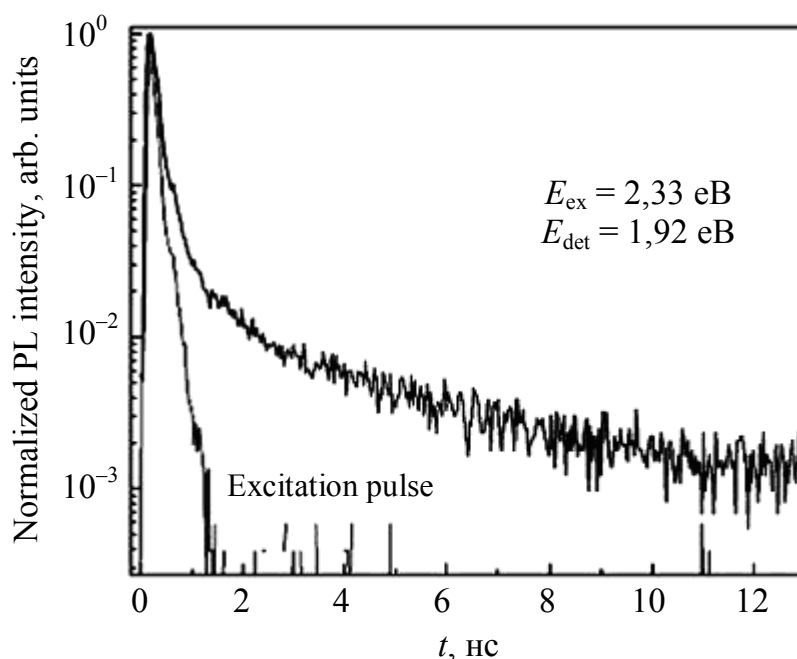


Рис. 3.2. Спектри затухання люмінесценції нанокристалів CdTe ($T = 295 \text{ K}$) [12]

Пояснення резонансного зсуву Стокса, як наслідок наявності поверхневих станів, упродовж довгого часу було єдиним можливим, оскільки більшість експериментів проводилося тільки для деяких фіксованих розмірів нанокристалів. З часом виявилось, що смуга ФЛ, яка відповідає поверхневим станам, дійсно може давати червоний зсув, але лише за певних розмірів нанокристала. Так, зокрема, для НК InP [16] поверхневий акцепторний рівень відщеплюється від дна зони провідності за певних фіксованих розмірів НК (порядку 3 нм), і його положення залишається сталим за подальшого збільшення розміру. В цілому ж енергетичне положення поверхневих рівнів не змінюється з розміром нанокристала, а тому самі лише поверхневі стани не можуть бути відповідальними за зсув Стокса, оскільки в експерименті спостерігаються зміщення як максимуму смуги поглинання, так і максимуму смуги ФЛ.

Однак, ідея змішування внутрішніх (екситонних) та поверхневих станів все ще актуальна, оскільки часто у спектрах ФЛ спостерігаються декілька смуг, що свідчить про наявність у системі різних механізмів люмінесценції. Зокрема, у роботі [12] показано спектри нерезонансної ФЛ та поглинання нанокристалів CdTe у фосфатному склі. На спектрах ФЛ спостерігалось три максимуми (рис. 3.3): найвищий за енергією пік практично збігається з першим піком спектра поглинання, тому автори відносять його до люмінесценції внутрішніх (екситонних) станів, тоді як два інших піки пов'язуються з рекомбінацією із станів всередині забороненої зони. Аналогічні результати було отримано для нанокристалів CdS [17].

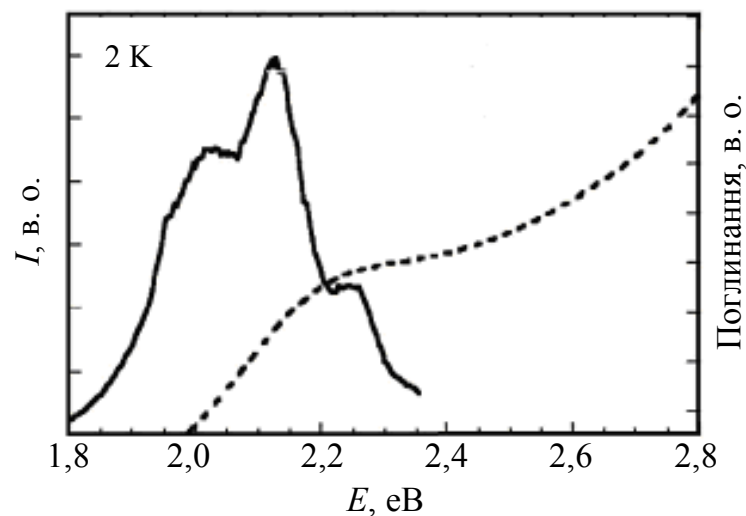


Рис. 3.3. Спектри низькотемпературної ФЛ (суцільна лінія) та поглинання (пунктирна лінія) нанокристалів CdTe [12]

Таким чином, виходячи із складної структури спектрів ФЛ та їх кінетики, можна зробити висновки, що випромінювання нанокристалів A_2B_6 формується процесами, що включають як внутрішні (екситонні) стани, так і зовнішні поверхневі стани. Встановлено, що енергетичні рівні, які відповідають поверхневим станам, до певної межі є залежними від розміру нанокристала і, таким чином, можуть формувати зсув Стокса. Проте, зсув Стокса залежить від розміру практично в усьому доступному діапазоні розмірів, а тому його природа не може бути пояснена виключно за рахунок поверхневих станів.

3.4. Вплив обмінної взаємодії

На сьогоднішній день найбільш адекватним поясненням природи резонансного зсуву Стокса є наявність тонкої структури екситонних рівнів [5]. Цікаво, що така модель зсуву Стокса запропонована тими ж авторами, які раніше пропонували у ролі пояснення модель поверхневих станів [9]. Загалом ця модель не є новою, вона широко використовується під час пояснення резонансного зсуву Стокса в об'ємних напівпровідниках. Зокрема, тонку структуру прямого екситону в об'ємних напівпровідниках різної структури було розраховано в роботі [18].

Основним чинником, який приводить до появи тонкої структури екситону, вважається електрон-діркова обмінна взаємодія, послідовну теорію якої було розвинуто Біром і Пікусом [19]. Як відомо, у напівпровідниковому нанокристалі з кубічною структурою ґратки дно зони провідності формується блохівськими функціями s -типу, а стеля валентної зони – функціями p -типу. Тоді основний стан електрона є двічі вироджений за спіном $1S_{1/2}$ стан, а перший квантований стан дірки чотирикратно вироджений за спіном $1S_{3/2}$. Таким чином, основний стан екситону є восьмикратно виродженим за спіном, і це виродження частково знімається електрон-дірковою обмінною взаємодією.

В цілому електрон-діркова обмінна взаємодія включає в себе короткодійну і далекодійну компоненти. Короткодійна компонента затухає експоненціально в межах однієї сталої ґратки, тоді як далекодійна має степеневий характер і спадає на значно більших відстанях. Далекодійна компонента, яку ще називають неаналітичною, пов'язана із диполь-дипольною взаємодією. Як показано в роботі [20], енергія далекодійної компоненти обмінної взаємодії може дорівнювати нулю внаслідок того, що у сферичних КТ хвильові функції основного стану електрона і дірки переважно мають симетрію s -стану, для яких диполь-дипольна взаємодія виключається. Таким чином, загальноприйнятим фактом є те, що для сферичних КТ основний внесок в енергію обмінної взаємодії робить короткодійна компонента. Однак є низка теоретичних робіт, в яких проведено детальну оцінку внеску короткодійної і далекодійної компонент електрон-діркової обмінної взаємодії на зсув Стокса у напівпровідникових НК, і в яких показано, що в деяких випадках далекодійна компонента може робити значно більший внесок у енергію обмінної взаємодії, ніж короткодійна [21 – 23].

3.5. Вплив інших факторів

Механізм виникнення резонансного зсуву Стокса залежить від певних факторів, таких як тип кристалічної ґратки матеріалу (цинкова обманка чи вюрцит), форма нанокристала (сферична, кубічна, еліптична) та матеріал його оточення. Дійсно, від типу кристалічної ґратки залежить симетрія основного стану дірки, з якого формується екситон: «темний» екситон може формуватися або забороненим за спіном станом, або забороненим за орбітальною симетрією станом. Наприклад, нанокристали напівпровідників із структурою цинкової обманки, такі як CdSe [24], InAs [25] і CdTe [12], характеризуються досить сильною спін-орбітальною взаємодією, тому відповідну відщеплену зону можна вважати віддаленою. У цьому випадку «темний» екситон формується $1S_{1/2}$ станами електрона та $1S_{3/2}$ станами дірки внаслідок електрон-діркової обмінної взаємодії, і він є забороненим за спіном. Тому для таких матеріалів характерним є механізм синглетно-триплетного розщеплення (a). У напівпровідникових нанокристалах із структурою вюрциту (CdS) спін-орбітальна взаємодія є досить слабкою, тому відщепленою зоною не можна нехтувати. В результаті основним станом дірки є стан $1P_{1/2}$, а «темний» екситон утворюється із заборонених за

орбітальною симетрією станів $1S_{1/2}1P_{1/2}$. У цьому випадку зсув Стокса формується за рахунок різниці в енергії між s - і p -станами дірки (δ).

Слід зазначити, що наявність симетрії $1S_{1/2}1P_{1/2}$ основного стану екситону у НК напівпровідників із структурою вюрциту приводить до цілої низки особливостей формування резонансного зсуву Стокса. Зокрема, для CdS принципово важливим є розмір нанокристала: як показано в роботах [4, 26], для НК, менших 7 нм, основним екситонним станом екситону є $1S_{1/2}1P_{1/2}$, тоді як за більших розмірів – $1S_{1/2}1S_{3/2}$ стан. Така зміна відбувається за рахунок різного характеру залежностей енергії відповідних діркових станів від розміру НК: при характерному розмірі ~ 7 нм енергія $1S_{3/2}$ стану стає меншою від енергії стану $1P_{1/2}$, що приводить до зміни симетрії основного екситонного стану та до зміни механізму утворення зсуву Стокса. Однак, при цьому не спостерігається різкої зміни в залежності величини зсуву Стокса від розміру НК, хоча зазвичай зсуви, утворені внаслідок синглет-триплетного розщеплення E_{ST} , є значно меншими, ніж утворені внаслідок рекомбінації екситону на дірковий p -стан E_{SP} . Іншою особливістю виникнення резонансного зсуву Стокса у напівпровідникових НК зі структурою вюрциту є вплив кристалічного поля на електронну структуру нанокристала, тоді як у напівпровідниках типу цинкової обманки такі ефекти відсутні. Наявність кристалічного поля приводить до розщеплення основного екситонного стану аналогічно до розщеплення електрон-дірковою обмінною взаємодією і може суттєво підсилити резонансну компоненту зсуву Стокса [5, 27].

Форма нанокристала також є важливим фактором, що впливає на величину зсуву Стокса. У роботах [28 – 30] досліджували екситонні стани у нанокристалах кубічної форми, залежність енергії зв'язку екситону, сили осцилятора переходу в екситонний стан та обмінної енергії екситону як функцію розмірів квантової точки. У роботі [5] досліджували залежності положення рівнів тонкої структури екситону у квантових точках сферичної (увігнутої та випуклої) й еліпсоїдальної форм від їх розміру. Розрахунки показали, що така залежність є досить сильною, і це може проявитися при дослідженні люмінесценції ансамблю квантових точок, серед яких можуть траплятися НК різної форми, що може привести до збільшення нерезонансного зсуву Стокса.

На величину резонансного зсуву Стокса може впливати також оточення нанокристала. Так, саме наявність гетероінтерфейсу на межі поділу середовищ «НК – матриця» формуються потенціальні бар'єри, за рахунок яких, власне, і виникає квантоворозмірний ефект. Крім того, якщо діелектрична стала матеріалу оточення значно менша, ніж матеріалу КТ, виникає так званий ефект діелектричного підсилення, який полягає у збільшенні від'ємного енергетичного внеску в повну енергію екситону від кулонівської взаємодії між електроном і діркою. В такому контексті вплив оточення на зсув Стокса досліджено в роботі [31]. Автори показали, що для НК CdTe зі зростанням висоти потенціальних бар'єрів у 2 рази по відношенню до їхніх реальних значень величина резонансного зсуву Стокса збільшується лише приблизно на 20 % і досягає найбільшого, але скінченного

значення за безмежно високих потенціальних бар'єрів. За результатами розрахунків не спостерігається впливу діелектричної сталої оточення на величину зсуву Стокса. Це пов'язано з тим, що внесок потенціальної енергії від ефекту діелектричного підсилення у повну енергію синглетного і триплетного станів екситону однаковий, а тому на величину синглет-триплетного розщеплення не впливає [31 – 33]. Проте, є дані, що різниця діелектричних сталих матеріалів НК і оточення може суттєво вплинути на далекодійну компоненту обмінної електрон-діркової взаємодії, що приведе до зміни величини синглет-триплетного розщеплення [21, 22].

У межах теорії «темних» і «яскравих» екситонів механізм виникнення нерезонансного зсуву Стокса також пов'язують із наявністю розподілу НК за розмірами. Однак, у цьому разі, на відміну від згаданої простої моделі, поглинання і випромінювання світла відбувається з енергетичних рівнів тонкої структури екситону, які характеризуються окремими, власними залежностями від розміру НК, про що свідчить наявність залежності від розміру величини синглет-триплетного розщеплення. Крім того, імовірності процесів поглинання і випромінювання світла по-різному залежать від розміру НК, і це також суттєво впливає на величину нерезонансного зсуву Стокса.

3.6. Експериментальне дослідження зсуву Стокса в НК CdTe

На рис. 3.4 приведено спектри оптичного поглинання (справа) і фотолюмінесценції (зліва) синтезованих НК CdTe з різним процентним співвідношенням пасиваторів ТГК і L-Cys.

Із спектрів ФЛ та оптичного поглинання НК CdTe визначено величину зсуву Стокса залежно від розмірів НК (рис. 3.5). Зі зменшенням розмірів НК d від 2,8 до 2,3 нм, зсув Стокса збільшується від 0,17 до 0,20 еВ, що пояснюється зростанням електрон-фононої взаємодії (табл. 3.1). Фактор Хуанга-Ріс S , який характеризує ступінь електрон-фононої взаємодії, визначений з формули:

$$\Delta E_{ST} = 2S\hbar\omega_{LO}, \quad (3.1)$$

де ΔE_{ST} – зсув Стокса; $\hbar\omega_{LO}$ – енергія LO -фонона.

Отже, зі зменшенням розмірів НК ступінь електрон-фононої взаємодії зростає. Ця залежність зсуву Стокса від розмірів НК якісно узгоджується з експериментальними залежностями, приведеними для НК CdSe [34] та для НК CdS [4].

Таблиця 3.1. Залежність фактора Хуанга-Ріс від розмірів НК CdTe

№	ΔE_{ST} , меВ	d , нм	Фактор Хуанга-Ріс
1	200	2,3	4,7
2	180	2,5	4,2
3	170	2,8	4,0

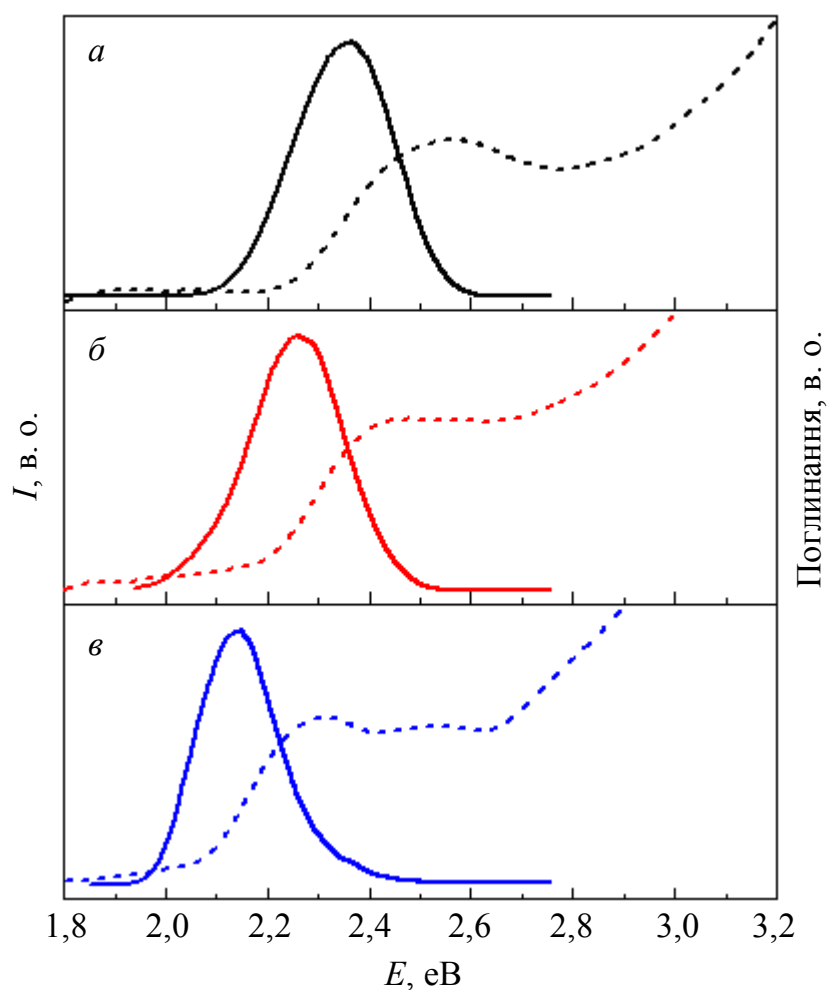


Рис. 3.4. Спектри ФЛ (суцільна лінія) і поглинання (штрихова лінія) НК CdTe залежно від співвідношення молярних концентрацій пасиваторів [ТГК]:[L-Cys]: *a* – 100:0; *б* – 50:50; *в* – 0:100. Спектри виміряні за 300 К

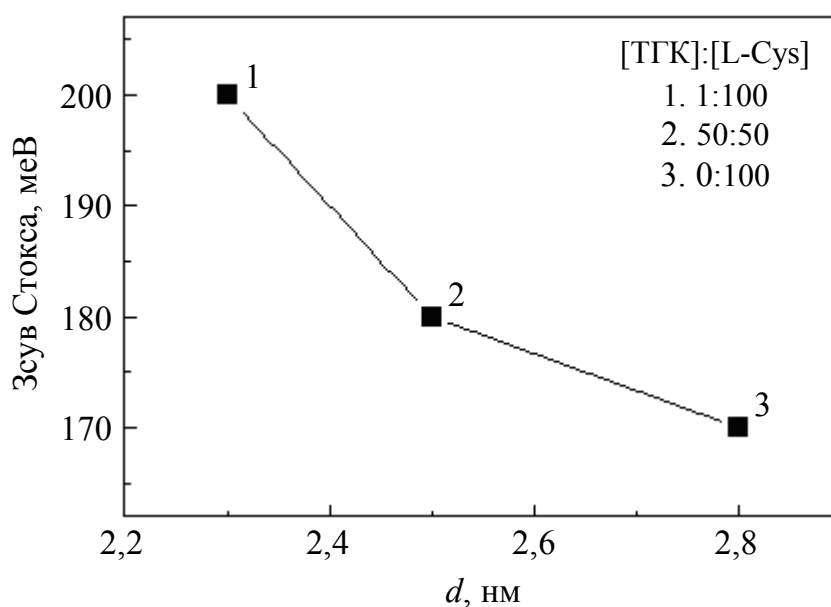


Рис. 3.5. Залежність зсуву Стокса від розмірів НК CdTe

На рис. 3.6 наведено спектри ФЛ і поглинання НК CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю ПДДА порівняно з вихідним колоїдним розчином НК CdTe. Енергетичне положення максимуму ФЛ у разі перенесення нанокристалів CdTe з колоїдного розчину в полімерну матрицю практично не змінюється, напівширина лінії ФЛ для НК CdTe у полімерних матрицях є дещо вужчою, що свідчить про менший розкид за розмірами НК. Для НК CdTe у полімерній матриці ПДДА спостерігається значний зсув Стокса ($\sim 0,6$ eV).

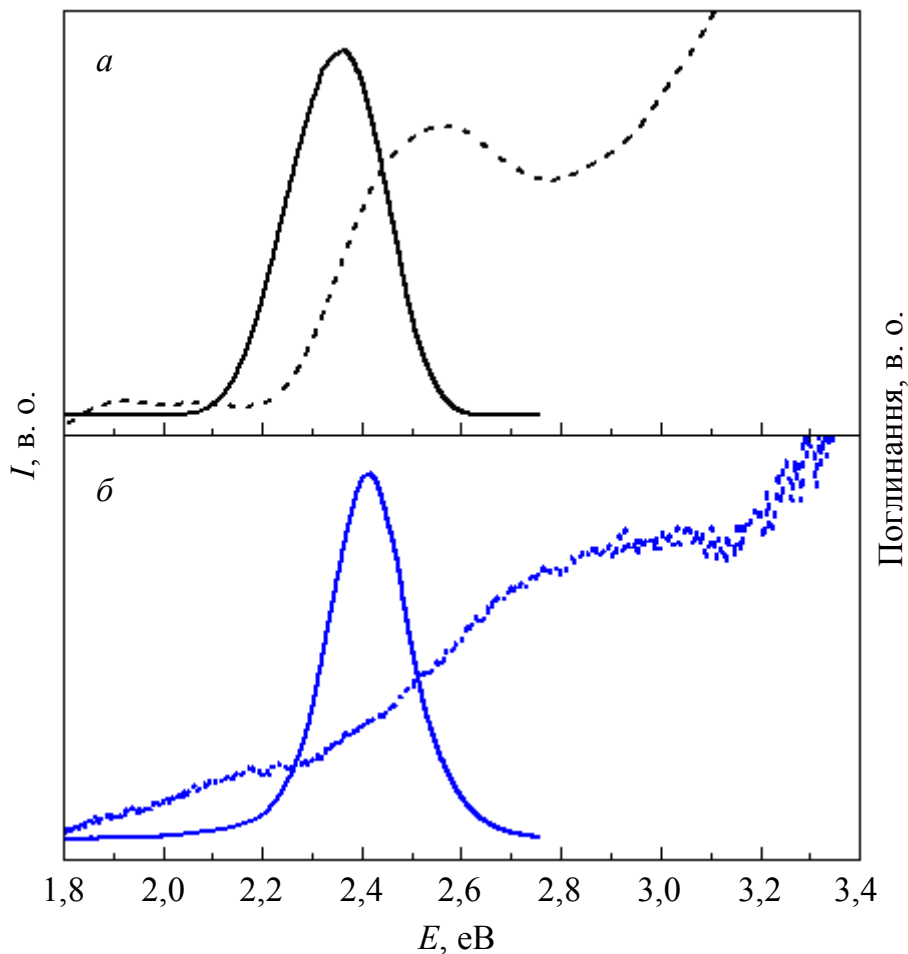


Рис. 3.6. Спектри ФЛ (суцільна лінія) і поглинання (штрихова лінія) НК CdTe у колоїдному розчині (а) та в полімері (б)

3.7. Теоретичний розрахунок зсуву Стокса в нанокристалах CdTe

Наведені нижче теоретичні розрахунки зсуву Стокса детально описані в роботі [31]. Розглянемо сферично-симетричну квантову точку (матеріал 1) з радіусом R , розташовану в діелектричному середовищі (матеріал 2). Параметрами розрахунку для такої системи є величини розривів валентної зони U_h і зони провідності U_e на гетеромежі «КТ – діелектрик» та ширина забороненої зони E_g матеріалу 1. Будемо вважати, що матеріал 1 характеризується діелектричною сталою ϵ_1 , ефективними масами електрона m_{e1} , важкої й легкої дірки m_{hh1m} та m_{hl1} відповідно. Аналогічні параметри

діелектричної матриці навколо КТ позначимо як ε_2 , m_{e2} , m_{hh2} та m_{hl2} . Екситонні стани будемо шукати як розв'язок наступного рівняння Шредінгера:

$$\left[H^e + H^h + U_s(r_e) + U_s(r_h) + U_c(r_e) + U_v(r_h) + U_{eh}(r_e, r_h) + H^{exch}(r_e, r_h) \right] \times \Phi(r_e, r_h) = [E_x - E_g] \Phi(r_e, r_h), \quad (3.2)$$

де H^e і H^h – електронний і дірковий оператори кінетичної енергії для електрона і дірки; $H^{exch}(r_e, r_h)$ – оператор електрон-діркової обмінної взаємодії; $U_s(r_e)$ та $U_s(r_h)$ – потенціальні енергії, які описують самодію електрона і дірки в полі сил власних зображень, що виникає внаслідок поляризації гетероінтерфейсу; U_c та U_v – складові потенціальної енергії, які описують енергетичні ями для електронів і дірок, що утворюються внаслідок розривів зон провідності і валентної на гетеромежі:

$$U_{c(v)}(r) = \begin{cases} 0, & r < R, \\ U_{e(h)}, & r > R. \end{cases} \quad (3.3)$$

$U_{eh}(r_e, r_h)$ описує кулонівську взаємодію між електроном і діркою, включаючи як пряму, так і непряму (взаємодію електрона із зображенням дірки та дірки із зображенням електрона) і знаходиться з розв'язку рівняння Пуасона $\nabla_r \cdot [\varepsilon(r) \nabla_r U(r, r')] = 4\pi e^2 \delta(r - r')$, де $\varepsilon(r)$ – діелектрична проникність, причому у першому наближенні $\varepsilon(r) = \varepsilon_1$ усередині КТ і $\varepsilon(r) = \varepsilon_2$ поза її межами. Коли і електрон, і дірка є всередині квантової точки, тобто коли і $r' < R$, і $r < R$, то

$$U(r, r') = -\frac{e^2}{\varepsilon_1 |r - r'|} - \frac{e^2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2 (l+1)} \left(\frac{rr'}{R^2} \right)^l P_l(\cos \Omega_{rr'}). \quad (3.4)$$

Коли і електрон, і дірка є зовні квантової точки в області бар'єру, тобто коли і $r' > R$, і $r > R$, то відповідний вираз має вигляд

$$U(r, r') = -\frac{e^2}{\varepsilon_2 |r - r'|} - \frac{e^2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2 (l+1)} \left(\frac{R^2}{rr'} \right)^{l+1} P_l(\cos \Omega_{rr'}). \quad (3.5)$$

Нарешті, якщо електрон і дірка по різні боки від гетеромежі, то

$$U(r, r') = -\frac{e^2}{\bar{\varepsilon} |r - r'|} - \frac{e^2 \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{r_> \varepsilon_1 + \varepsilon_2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2 (l+1)} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^l P_l(\cos \Omega_{rr'}), \quad (3.6)$$

де $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) / 2$; $P_l(x)$ – поліноми Лежандра; радіальні координати $r_>$ і $r_<$ – найбільше і найменше значення з координат r і r' відповідно; перший доданок у правих частинах формул (3.4) – (3.6) – кулонівська енергія взаємодії електрона й дірки, розташованих у середовищі з ефективною діелектричною сталою ε_1 , ε_2 або $\bar{\varepsilon}$; другий доданок – відповідна складова електростатичного поля сил зображень, що виникає внаслідок поляризації цими зарядами гетеромежі «КТ – навколишнє середовище».

Потенціальну енергію самодії заряду в полі сил власних зображень, яке виникає внаслідок поляризації гетероінтерфейсу, можна отримати з виразів (3.4) і (3.5), якщо прийняти $r = r'$, змінити знак і помножити на 1/2:

$$U_s(r) = \frac{e^2}{2R} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l+1}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2 (l+1)} \left(\frac{r}{R}\right)^{2l} \quad \text{для } r < R, \quad (3.7)$$

$$U_s(r) = \frac{e^2}{2R} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{\varepsilon_1 l + \varepsilon_2 (l+1)} \left(\frac{R}{r}\right)^{2(l+1)} \quad \text{для } r > R. \quad (3.8)$$

Зазначимо, що перший доданок у правих частинах (3.4) і (3.5) при цьому не має фізичного змісту, тому у вирази (3.7) і (3.8) не входить.

Хвильову функцію екситону будемо шукати у найпростішому вигляді:

$$\Phi(r_e, r_h) = \Psi_e(r_e) \Psi_h(r_h). \quad (3.9)$$

Зрозуміло, що для точнішого опису екситонних станів у вираз (3.9) треба вводити кореляційну функцію на зразок $\exp(-\alpha|r_e - r_h|)$, однак така функція дасть найбільшу поправку в енергію зв'язку екситону. Слід очікувати, що за різних станів тонкої структури екситону ця поправка буде приблизно однаковою і при порівнянні енергій різних станів особливої ролі не відіграє.

У загальному випадку хвильові функції електрона чи дірки формуються станами всіх зон, включених у розрахунок. Як правило, розрахунки можуть включати зону провідності, валентну зону й зону, відщеплену спін-орбітальною взаємодією, що в результаті дає гамільтоніан розмірністю 8×8 . У разі CdTe, ширина забороненої зони якого $E_g = 1,6$ eV, а спін-орбітальна взаємодія досить сильна (відщеплена зона зсунута на $E_\Delta = 0,95$ eV), можна зробити ряд спрощень. Зокрема, можна враховувати зону провідності й відщеплену зони як достатньо віддалені від валентної, і таким чином знехтувати анізотропним змішуванням хвильових функцій відповідних станів у модельному гамільтоніані через відділені зони. У межах сферичного наближення $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -методу для напівпровідникового нанокристала з кубічною структурою ґратки основний стан електрона є двічі вироджений за спіном $1S_{1/2}$ стан, що описується хвильовою функцією [35]:

$$\Psi_{S_z}(r) = R_e(r) Y_{00}(\theta, \varphi) |S\alpha\rangle, \quad (3.10)$$

де $R_e(r) = C_e \left\{ \theta(R-r) j_0(k_e r) + \theta(r-R) \frac{j_0(k_e R)}{h_0(\lambda_e R)} h_0(\lambda_e r) \right\}$ – радіальна частина

функції; $|S\alpha\rangle$ – функція Блоха зони провідності; $\alpha = \uparrow (\downarrow)$ – проекція спіну

електрона; $S_z = \pm \frac{1}{2}$, j_l та h_l – сферичні функції Бесселя та Ханкеля відповідно;

\hbar – стала Планка; $k_e^2 = 2m_{e1}E_e / \hbar^2$, $\lambda_e^2 = 2m_{e2}(U_e - E_e) / \hbar^2$ – хвильові числа;

$\theta(x)$ – ступінчата тета-функція; C_e – константа (знаходимо з додаткової умови нормування $\int_0^\infty r^2 R_e^2(r) dr = 1$).

Відповідний найнижчий енергетичний рівень електрона E_e обчислюємо з дисперсійного рівняння [35]:

$$\frac{k_e j_1(k_e R)}{m_{e1} j_0(k_e R)} = \frac{\lambda_e h_1(\lambda_e R)}{m_{e2} h_0(\lambda_e R)}, \quad (3.11)$$

що є наслідком умов неперервності хвильової функції та густини потоку на гетеромежі.

Діркові стани валентної зони Γ_8 описуємо функціями $|J, J_z\rangle$, що є прямими добутками функцій Блоха $|I, I_z\rangle$ у вершині валентної зони зі значенням орбітального моменту $I=1$ та спінових функцій $|S, S_z\rangle$ зі значенням спіну $S = \frac{1}{2}$, $|J, J_z\rangle = |I, I_z\rangle |S, S_z\rangle$:

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (x + iy) \uparrow, \quad \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{i}{\sqrt{6}} [(x + iy) \downarrow - 2z \uparrow], \quad (3.12)$$

$$\left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (x - iy) \downarrow, \quad \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{i}{\sqrt{6}} [(x - iy) \uparrow + 2z \downarrow],$$

де J – ефективний спін дірки (повний орбітальний момент руху дірки в Блохівських станах), причому $J = I + S$.

При введенні додаткового модельного потенціалу за рахунок розриву зон провідності й валентної зони на межі поділу середовищ хвильові функції діркових станів будуть мати вигляд

$$\Psi_h(r) = \sum_{J, J_z} |J, J_z\rangle \psi_{J, J_z}(r), \quad (3.13)$$

де $\psi_{J, J_z}(r)$ – огибаюча функція. У рамках сферичного наближення $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методу для оператора кінетичної енергії дірок сума орбітального моменту J внутрішнього руху дірок, що описується функціями Блоха та їх спіновим станом, й орбітального моменту огибаючої функції L , $M = J + L$, має бути константою руху [36]. У базисі власних значень M^2 та M_z гамільтоніан у точці Γ_8 зони Бриллюена для дірок має блочно-діагональну структуру і складається з блоків H_{M, M_z} . Оскільки стани з різними значеннями повного моменту не змішуються, кожний вказаний блок можна розглядати окремо.

Як показано у роботі [37], блок гамільтоніана H_{M, M_z} із значенням моменту $M = \frac{1}{2}$ та його проєкціями $M_z = \pm \frac{1}{2}$ не може бути відповідальним за основний стан, бо не містить жодної компоненти із симетрією s -типу і, крім того, включає лише легкі дірки. Важкі дірки, як і компонента s -типу,

з'являються в блоці гамільтоніана із значенням моменту $M = \frac{3}{2}$ та його проєкціями $M_z = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$. Базис такого блоку містить огинаючі функції з послідовністю орбітальних моментів $L = 0, 2, 1, 3$ і має наступний вигляд:

$$H_{\frac{3}{2}} = \begin{vmatrix} E_v^i - \gamma_1 \frac{K^2}{2} & \gamma_2 K^2 & 0 & 0 \\ \gamma_2 K^2 & E_v^i - \gamma_1 \frac{K^2}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_v^i - \left(\gamma_1 - \frac{8}{5} \gamma_2 \right) \frac{K^2}{2} & \frac{6}{5} \gamma_2 \frac{K^2}{2} \\ 0 & 0 & \frac{6}{5} \gamma_2 \frac{K^2}{2} & E_v^i - \left(\gamma_1 + \frac{8}{5} \gamma_2 \right) \frac{K^2}{2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{L=0,2} & 0 \\ 0 & H_{L=1,3} \end{vmatrix}, \quad (3.14)$$

де γ_1, γ_2 – параметри Латінжера (у сферичному наближенні $\gamma_3 = \gamma_2$); $E_v^{I,II}$ – положення вершини валентної зони матеріалу 1 і 2 (у наших позначеннях з позитивним напрямком осі енергій для дірок, направленим усередину валентної зони, $E_v^I = 0$ і $E_v^{II} = U_h$); K – оператор імпульсу. Розв'язками рівняння Шредінгера для дірки з гамільтоніаном (3.14) у новому базисі, що діагоналізує цей гамільтоніан, є хвильові функції:

$$\Psi_{M_z}(r) = \sum_{l,m,J_z} \langle J, J_z; l, m | M, M_z \rangle |J, J_z\rangle R_l(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (3.15)$$

де $\langle J, J_z; l, m | M, M_z \rangle |J, J_z\rangle$ – коефіцієнти Клебша-Гордона. Гамільтоніан (3.14) має блочно-діагональну форму і його блоки відповідають парним ($H_{L=0,2}$) і непарним ($H_{L=1,3}$) станам. Зрозуміло, що основним станом є саме парний стан, який містить компоненту s -типу:

$$\Psi_{M_z}(r) = \sum_{l=0,2} R_l(r) \sum_{J_z=-J}^J \langle J, J_z; l, M_z - J_z | M, M_z \rangle |J, J_z\rangle Y_{l, M_z - J_z}(\theta, \varphi). \quad (3.16)$$

Радіальні функції $R_0(r)$ та $R_2(r)$ мають такий вигляд:

$$R_0(r) = \Theta(r - R) [A j_0(k_{hh} r_h) + B j_0(k_{th} r_h)] + \Theta(R - r) [C h_0(\lambda_{hh} r_h) + D h_0(\lambda_{th} r_h)], \quad (3.17)$$

$$R_2(r) = \Theta(r - R) [A j_2(k_{hh} r_h) - B j_2(k_{th} r_h)] + \Theta(R - r) [C h_2(\lambda_{hh} r_h) - D h_2(\lambda_{th} r_h)].$$

за умови нормування

$$\int [R_0^2(r) + R_2^2(r)] r^2 dr = 1, \quad (3.18)$$

де $k_\alpha^2 = 2m_\alpha(E_h - E_v^I)/\hbar^2$; $\lambda_\alpha^2 = 2m_\alpha(E_v^{II} - E_h)/\hbar^2$; $m_{hh} = 1/(\gamma_1 - 2\gamma_2)$ – маса важкої дірки; $m_{lh} = 1/(\gamma_1 + 2\gamma_2)$ – маса легкої дірки; E_h – енергія діркового стану в квантовій точці. Коефіцієнти, що входять у функції (3.17), знаходять стандартним способом, прирівнявши хвильові функції та їх потоки зсередини і ззовні на гетеромежах «квантова точка – оточення»; у результаті отримуємо систему алгебраїчних рівнянь та коефіцієнти A, B, C, D . Вимагаючи нетривіальних розв'язків цієї системи, одержуємо дисперсійне рівняння для дозволених енергетичних рівнів діркових станів у вигляді:

$$\begin{vmatrix} j_0(k_{hh}r_h) & j_0(k_{lh}r_h) & h_0(\lambda_{hh}r_h) & h_0(\lambda_{lh}r_h) \\ j_2(k_{hh}r_h) & -j_2(k_{lh}r_h) & h_2(\lambda_{hh}r_h) & -h_2(\lambda_{lh}r_h) \\ \frac{1}{m_{hh1}} \frac{d}{dr_h} j_0(k_{hh}r_h) & \frac{1}{m_{lh1}} \frac{d}{dr_h} j_0(k_{lh}r_h) & \frac{1}{m_{hh2}} \frac{d}{dr_h} h_0(\lambda_{hh}r_h) & \frac{1}{m_{lh2}} \frac{d}{dr_h} h_0(\lambda_{lh}r_h) \\ \frac{1}{m_{hh1}} \frac{d}{dr_h} j_2(k_{hh}r_h) & -\frac{1}{m_{lh1}} \frac{d}{dr_h} j_2(k_{lh}r_h) & \frac{1}{m_{hh2}} \frac{d}{dr_h} h_2(\lambda_{hh}r_h) & -\frac{1}{m_{lh2}} \frac{d}{dr_h} h_2(\lambda_{lh}r_h) \end{vmatrix} = 0. \quad (3.19)$$

У результаті в нульовому наближенні хвильову функцію екситону в найнижчому енергетичному стані ($1S_{3/2}1S_{1/2}$) можна записати так:

$$|S_z, M_z\rangle = \Phi_{s_z, M_z}(r_e, r_h) = \Psi_{s_z}(r_e) \Psi_{M_z}(r_h), \quad (3.20)$$

тобто екситонний рівень є восьмикратно виродженим. Це виродження частково знімається електрон-дірковою обмінною взаємодією, яка змішує різні діркові і електронні стани. Зокрема, в об'ємних напівпровідниках обмінна взаємодія приводить до розщеплення екситонного рівня на синглет і триплет, причому величина такого розщеплення E_{ST}^{bulk} значною мірою формує резонансний зсув Стокса, який можна визначити експериментально.

В цілому, електрон-діркова обмінна взаємодія включає в себе короткодіючу і далекодіючу компоненти. Короткодіюча компонента затухає експоненційно в межах однієї сталої ґратки, тоді як далекодіюча має степеневий характер і спадає на значно більших відстанях. Далекодіюча компонента, яку ще називають неаналітичною, пов'язана із диполь-дипольною взаємодією. Як показано в роботі [20], енергія далекодіючої компоненти обмінної взаємодії може дорівнювати нулеві внаслідок того, що у сферичних КТ хвильові функції основного стану електрона й дірки більшою мірою мають симетрію s -стану, для яких диполь-дипольна взаємодія виключається. Отже, для сферичних КТ основний внесок в енергію обмінної взаємодії робить короткодіюча компонента. Сам оператор електрон-діркової обмінної взаємодії має такий вигляд [5]:

$$H^{exch} = -\frac{2}{3} \varepsilon_{exch} (a_0)^3 \delta(r_e - r_h) \sigma J, \quad (3.21)$$

де a_0 – стала ґратки; σ і J – матриці Паулі спіну 1/2 електрона й ефективного спіну 3/2 дірки відповідно; ε_{exch} – константа обмінної взаємодії, яку визначаємо з такого співвідношення:

$$E_{ST}^{bulk} = \frac{8}{3\pi} \left(\frac{a_0}{a_x} \right)^3 \varepsilon_{exch}, \quad (3.22)$$

де a_x – борівський радіус екситону. Як і в об'ємних напівпровідниках, у загальному випадку обмінна взаємодія приводить до розщеплення восьмикратно виродженого екситонного рівня на п'ять рівнів з відповідними значеннями повного кутового моменту екситону $F_z = M_z + S_z$: один рівень із $F_z = \pm 2$, два рівні з $F_z = \pm 1$ і два рівні з $F_z = 0$. Значення моменту $F_z = \pm 2$ можна отримати лише за умови, коли електрон і дірка мають паралельні спіни, тобто коли екситон перебуває у триплетному стані. Всі інші значення F_z відповідають синглетному станові екситону. Енергії, що відповідають цим станам, знаходимо з розв'язку секулярного рівняння $\det|H_{F, F'} - E_F| = 0$, де $H_{F, F'}$ – оператор гамільтоніана для екситону, поданий лівою частиною рівняння (3.2), у якому оператор електрон-діркової обмінної взаємодії в базисі екситонних функцій $|S_z, M_z\rangle$ має наступний вигляд:

$$H^{exch} = \begin{matrix} \left| \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ \left| -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \end{matrix} \begin{pmatrix} -\frac{3}{2}\eta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\eta & 0 & 0 & -i\sqrt{3}\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\eta & 0 & 0 & -2i\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}\eta & 0 & 0 & -i\sqrt{3}\eta & 0 \\ 0 & i\sqrt{3}\eta & 0 & 0 & \frac{3}{2}\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i\eta & 0 & 0 & \frac{1}{2}\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3}\eta & 0 & 0 & -\frac{1}{2}\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\eta \end{pmatrix}, \quad (3.23)$$

$$\text{де } \eta = \frac{a_x^3 \varepsilon_{exch}}{12} \int_0^\infty r^2 R_e^2(r) \left[R_0^2(r) + \frac{1}{5} R_2^2(r) \right] dr.$$

Із розв'язку такого секулярного рівняння випливає, що електрон-діркова взаємодія приводить до розщеплення восьмикратно виродженого екситонного рівня на п'ятикратно вироджений рівень із значенням повного кутового моменту $F = 2$ і енергією $E_T = E_x - 3/2\eta$ та трикратно вироджений рівень із $F = 1$ і енергією $E_S = E_x + 5/2\eta$. Таким чином, величина синглет-триплетного розщеплення у випадку сферичних квантових точок дорівнює $E_{ST} = 4\eta$.

Як показано у роботі [27], триплетний стан є оптично пасивним, тоді як синглетний – оптично активним. Вони формують відповідно так звані «темний» і «яскравий» екситони. Основним станом екситону є саме триплетний стан. Тому механізм виникнення зсуву Стокса є таким.

Збудження відбувається зі стану валентної зони, що містить s -компоненту, в синглетний екситонний стан, і так формується «яскравий» екситон. Потім екситон термалізується в оптично пасивний триплетний стан, з якого відбувається рекомбінація за участю фонона або зміни спіну, що приводить до червоного зсуву максимуму смуги люмінесценції. Отже, цей механізм спричиняє появу резонансної компоненти зсуву Стокса.

Для розрахунку нерезонансної компоненти зсуву Стокса потрібно врахувати як розподіл квантових точок за розмірами, так і внесок фононів у формування спектрів поглинання й люмінесценції. Крім того, при нерезонансному збудженні (в експериментах з ФЛ) імовірність збудження електрона й дірки у відповідні високоенергетичні стани в КТ і, як наслідок, подальша випромінювальна рекомбінація екситону з найнижчого рівня (після релаксації носіїв заряду з високоенергетичних станів у квантовій точці), поряд з квадратом інтеграла перекриття $K(D)$ електронної й діркової огинаючих хвильових функцій пропорційна об'ємові самої квантової точки D^3 (кількості станів, які беруть участь у поглинанні збуджуючих фотонів) [5], тоді як імовірність поглинання фотона у разі резонансного збудження найнижчих екситонних станів (при вимірюванні спектрів поглинання) – тільки квадратів інтеграла перекриття $K(D)$:

$$K(D) = \left| \int_0^\infty R_e(r) R_0(r) r^2 dr \right|^2. \quad (3.24)$$

Отже, за аналогією до [27], форму смуг фотолюмінесценції й поглинання описуємо такими виразами:

$$I_{PL}(E) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\gamma}} \sum_{n=0}^4 \frac{S^n}{n!} \int D^3 K(D) f_G(D, D_0, \sigma) \exp\left(-\frac{(E - E_T(D) + n\hbar\omega_{LO})^2}{2\gamma^2}\right) dD, \quad (3.25)$$

$$I_{Abs}(E) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\gamma}} \sum_{n=0}^4 \frac{S^n}{n!} \int K(D) f_G(D, D_0, \sigma) \exp\left(-\frac{(E - E_S(D) - n\hbar\omega_{LO})^2}{2\gamma^2}\right) dD, \quad (3.26)$$

де S – фактор Хуанга-Ріса; $\hbar\omega_{LO}$ – енергія LO -фонона; γ – напівширина смуги люмінесценції. Вираз $f_G(D, D_0, \sigma)$ описує розподіл квантових точок за розмірами, що характеризується середнім розміром D_0 та дисперсією σ . Як функція розподілу за розмірами, найчастіше використовується розподіл Гауса або Ліфшиця-Сльозова. Теоретичне значення нерезонансної компоненти зсуву Стокса для заданого значення середнього розміру квантової точки D_0 можна отримати, якщо побудувати спектри люмінесценції й поглинання за формулами (3.25) та (3.26); тоді відстань між максимумами смуги люмінесценції і першого піка поглинання і дасть шукану величину.

При розрахунках зсуву Стокса в колоїдних розчинах квантових точок CdTe використовувалися такі значення параметрів [38]:

- величина розриву зон: $U_h = 4,17$ еВ, $U_e = 2,83$ еВ;
- маса важкої та легкої дірки: $m_{hh} = 0,8m_0$, $m_{lh} = 0,12m_0$;
- ефективна маса електрона: $m_{e1} = 0,11m_0$, $m_{e2} = m_0$;
- діелектрична проникність: $\epsilon_1 = 10,4$, $\epsilon_2 = 81$;
- ширина забороненої зони: $E_g = 1,6$ еВ;
- стала ґратки: $a_0 = 0,648$ нм;
- фактор Хуанга-Ріса: $S = 4$;
- енергія LO -фонона: $\hbar\omega_{LO} = 20,3$ меВ;
- величина синглет-триплетного розщеплення: $E_{ST}^{bulk} = 0,04$ меВ.

Як розподіл квантових точок за розмірами використовували розподіл Гауса.

Розраховані залежності резонансної та нерезонансної компонент зсуву Стокса для колоїдного розчину квантових точок CdTe з дисперсією розмірів 10 % приведено на рис. 3.7. Видно, що зсув Стокса є функцією розміру квантових точок і зі зменшенням розміру до $\sim 1,6$ нм його резонансна компонента досягає значення 125 меВ, тобто у 3000 разів перевищує відповідне об'ємне значення. При цьому нерезонансна компонента за цих же розмірів квантових точок досягає ще більшого значення ~ 250 меВ, яке є близьким до значення, що має місце в експерименті.

Слід зазначити, що за результатами розрахунків не спостерігається впливу діелектричної сталої оточення на величину зсуву Стокса. Це пов'язано з тим, що внесок ефекту діелектричного підсилення кулонівської електрон-діркової взаємодії внаслідок поляризації гетеромежі в повну енергію синглетного і триплетного станів екситону однаковий, а тому на величину синглет-триплетного розщеплення не впливає.

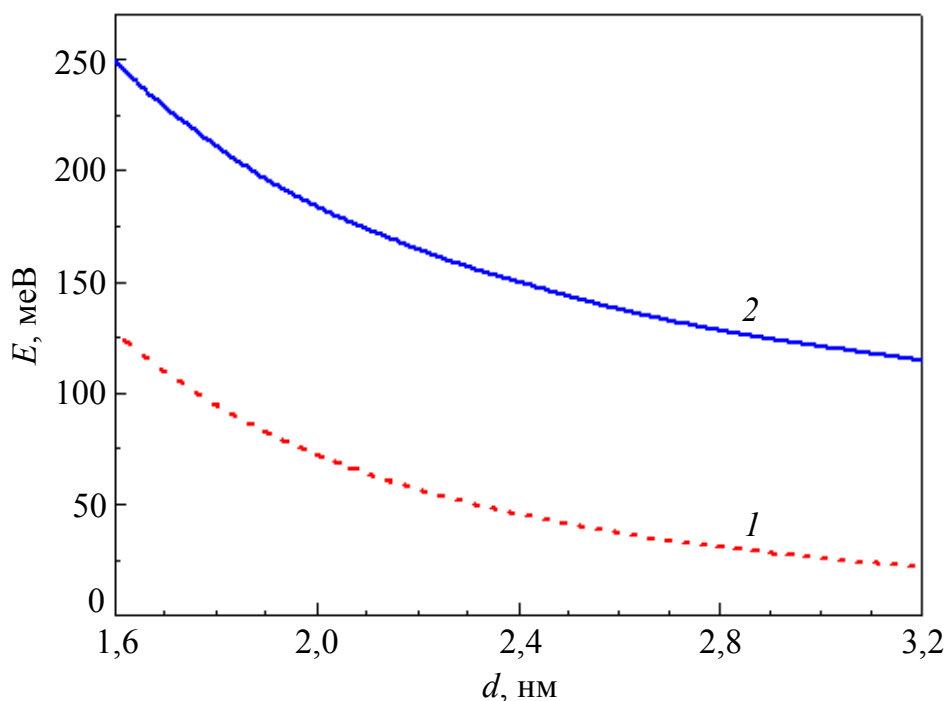


Рис. 3.7. Залежності резонансної (1) та нерезонансної (2) компонент зсуву Стокса від діаметра квантових точок CdTe у водному розчині

В цілому, якщо змінюється матеріал оточення (розчинник чи матриця), одночасно зі зміною його діелектричної сталої можуть змінюватися також енергетичні характеристики, зокрема, висота потенціальних бар'єрів на гетеромежі. Залежності зсуву Стокса від розміру квантових точок залежно від висоти потенціальних бар'єрів показано на рис. 3.8 та 3.9. Розрахунки проводили для дисперсії розмірів КТ 10 % й енергії фононів, що беруть участь у екситон-фононній взаємодії – 20,3 меВ.

Як видно, збільшення висоти потенціального бар'єру для електронів і дірок приводить до суттєвого збільшення як резонансної (рис. 3.8), так і нерезонансної (рис. 3.9) компонент зсуву Стокса. Очевидно, що найбільше значення зсуву Стокса буде за безмежно високих потенціальних бар'єрів. Але навіть у цьому випадку не вдається отримати збільшення зсуву Стокса в рази, наприклад, при збільшенні висоти потенціальних бар'єрів удвічі щодо їхніх реальних значень зсув Стокса збільшується лише приблизно на 20 %, хоча й таке збільшення є досить суттєвим.

Залежності нерезонансної компоненти зсуву Стокса від розміру квантових точок, розраховані за різних значень енергії фонона, показано на рис. 3.10. Видно, що збільшення енергії фонона приводить до суттєвого збільшення зсуву Стокса. Зокрема, якщо припустити можливість рекомбінації екситону за участю фонона, енергія якого відповідає енергії LO-фонона нанокристалічного телуриду кадмію (~ 20,3 меВ), то при цьому зсув Стокса збільшується приблизно на 40 % щодо зсуву при нуль-фононній рекомбінації (лінія ZPL на рис. 3.10); зі збільшенням енергії фонона до 35,3 меВ (за нашими припущеннями – інтерфейсний фонон межі поділу «нанокристали – полімер») зсув Стокса збільшується майже вдвічі. Отже,

порівняно з результатами, отриманими для потенціальних бар'єрів різної висоти, видно, що енергія фонона значно сильніше впливає на величину зсуву Стокса для квантових точок із фіксованою величиною дисперсії за розмірами.

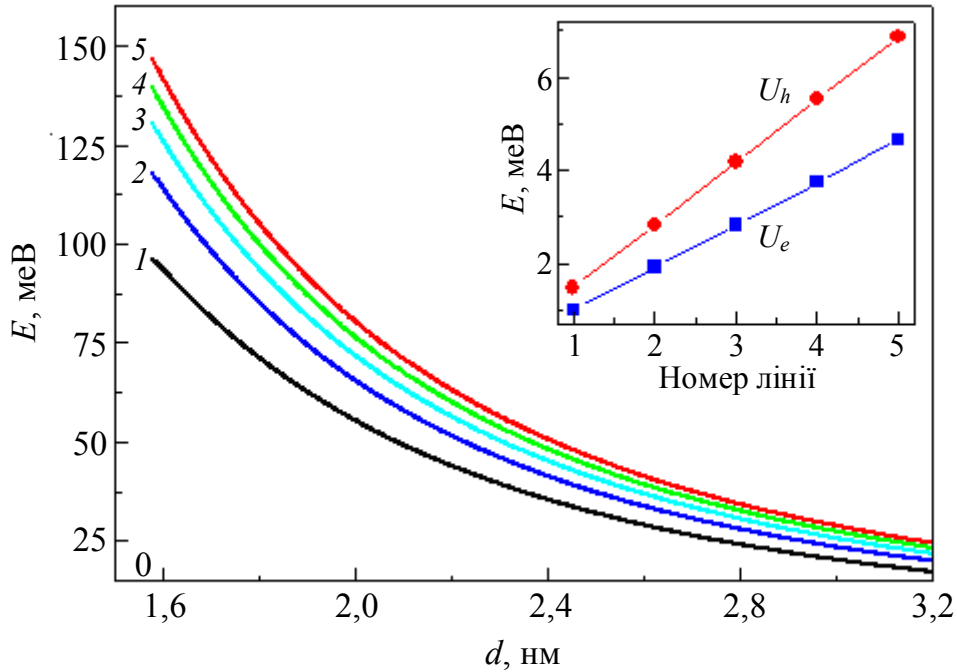


Рис. 3.8. Залежність резонансного зсуву Стокса від розміру квантових точок за різних значень висоти потенціальних бар'єрів (на вставці – значення висоти потенціальних бар'єрів для кожної лінії)

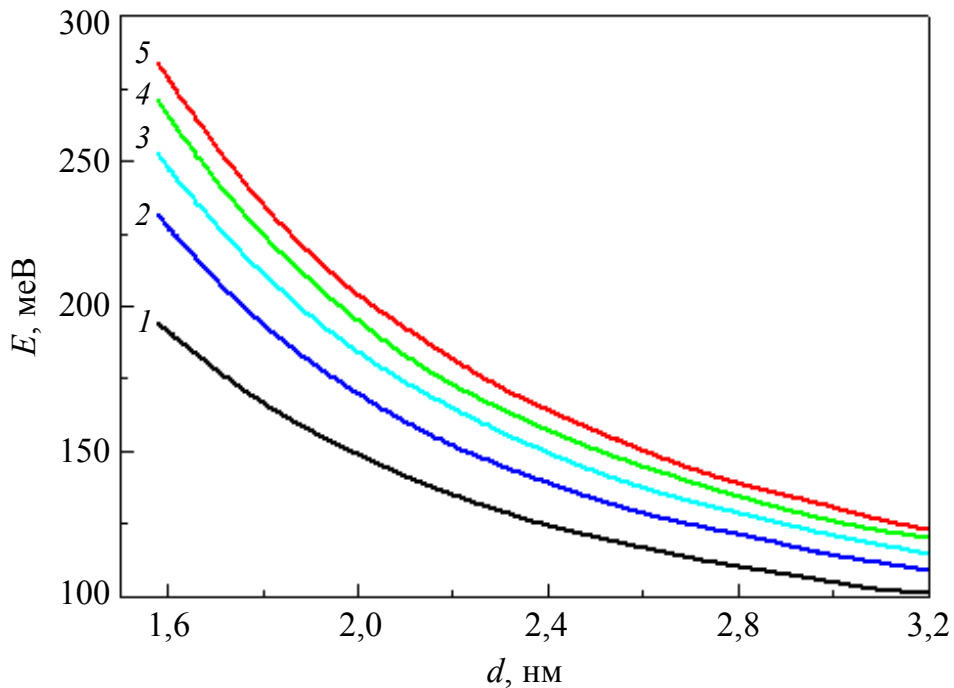


Рис. 3.9. Залежність нерезонансного зсуву Стокса від розміру квантових точок за різних значень висоти потенціальних бар'єрів (див. вставку на рис. 3.8)

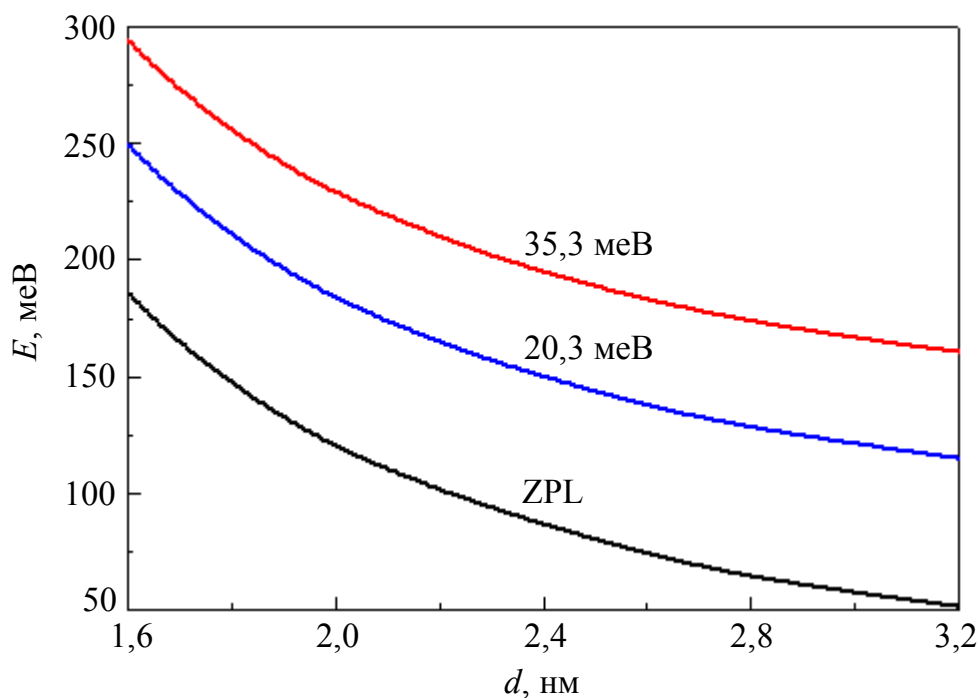


Рис. 3.10. Залежність нерезонансного зсуву Стокса від розміру квантових точок CdTe у водному розчині: лінія ZPL – без урахування фононів; інші лінії – з урахуванням фононів відповідно з енергіями 20,3 і 35,3 меВ. Дисперсія розмірів нанокристалів – 10 %

Іншим важливим чинником, який приводить до суттєвого збільшення зсуву Стокса, є дисперсія розмірів квантових точок. На рис. 3.11 показано розраховані залежності нерезонансного зсуву Стокса для колоїдного розчину квантових точок CdTe із дисперсією розмірів 1 – 25 %. Видно, що зі збільшенням дисперсії розмірів квантових точок нерезонансний зсув Стокса зростає досить сильно, як і при збільшенні висоти потенціального бар'єру чи енергії фонона. Зокрема, при розмірах квантових точок 1,6 нм з дисперсією 25 % зсув Стокса досягає ~ 400 меВ. Проте, на відміну від результатів з залежності від висоти потенціальних бар'єрів, при збільшенні дисперсії розмірів квантових точок величина зсуву Стокса збігається до максимальних значень значно повільніше.

Слід відмітити, що дані результати отримано з урахуванням лише короткодіючої компоненти обмінної електрон-діркової взаємодії. Врахування ж далекодіючої компоненти обмінної електрон-діркової взаємодії приводить до значного збільшення величини зсуву Стокса до величин, які є близькими до експериментальних значень, отриманих для НК CdTe у полімерній матриці ПДДА.

Таким чином, величина нерезонансного зсуву Стокса у квантових точках CdTe суттєво залежить від розміру КТ, енергії фононів, що беруть участь у процесах поглинання та випромінювання, висоти потенціального бар'єру для носіїв заряду на гетеромежі КТ-матриця та дисперсії розмірів КТ. Задовільне узгодження експериментальних результатів з теоретичними розрахунками спостерігається при врахуванні далекодіючої компоненти обмінної електрон-діркової взаємодії.

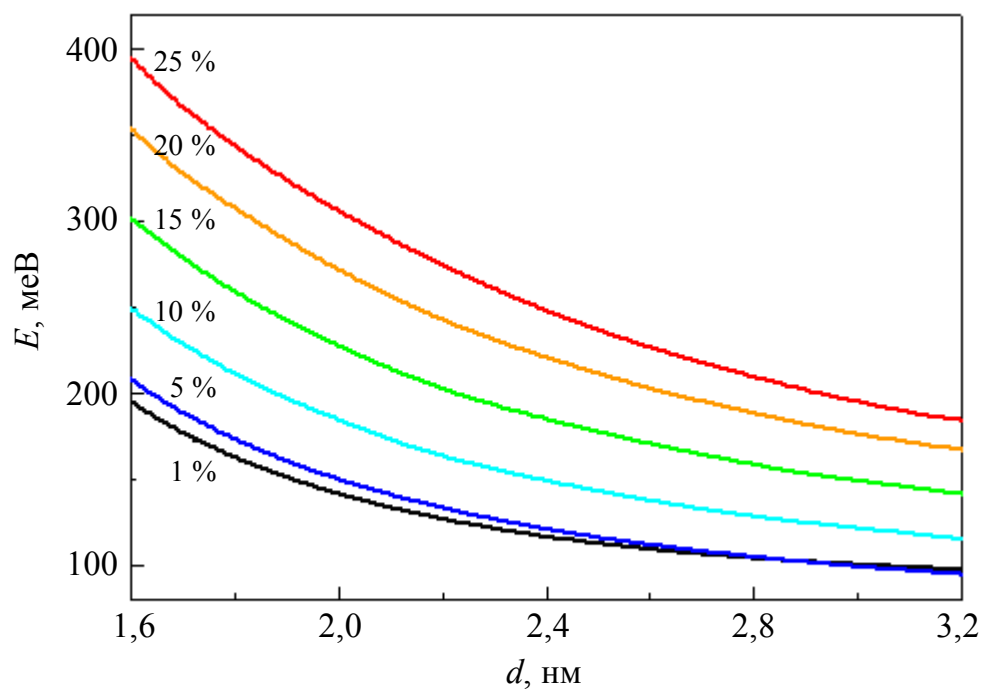


Рис. 3.11. Залежність нерезонансного зсуву Стокса від розміру квантових точок CdTe у водному розчині за різної дисперсії розмірів КТ

РОЗДІЛ 4

СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧІ ДІОДИ

4.1. Світлодіоди на основі квантових точок A_2B_6

Незважаючи на значний прогрес у створенні випромінюючих структур (як світлодіодних, так і лазерних) на основі нітридів, сполук A_4B_4 , A_3B_5 , сполуки A_2B_6 продовжують залишатися найбільш перспективними матеріалами для розробки випромінюючих структур від УФ- до ІЧ-діапазону спектра випромінювання. Так, для УФ, фіолетового і синьо-блакитного діапазону спектра перспективними сполуками є ZnO , ZnS , $ZnSe$; для ІЧ і червоного діапазону спектра – $CdTe$, $HgSe$, $HgTe$, а такі матеріали, як $ZnTe$, CdS , $CdSe$, разом з уже переліченими сполуками, успішно перекривають оранжево-жовто-зелений діапазон спектра випромінювання. При цьому слід підкреслити, що межі спектральних діапазонів випромінюючих структур досить умовно прив'язані до певного виду сполук A_2B_6 . Добре відомо, що кристали ZnS , володіючи шириною забороненої зони $\sim 3,7$ еВ, дозволяють створити за рахунок домішкових центрів випромінювальної рекомбінації (Mn , Cu , Ag , Al , Cr , Fe) фотолюмінесцентні структури, що випромінюють від УФ- до ІЧ-діапазону. Тут також слід зазначити, що лазерні середовища на базі сполук A_2B_6 можуть бути створені на основі об'ємних кристалів, класичних $p-n$ - або гетеропереходів, гібридних систем типу A_3B_5/A_2B_6 або A_4B_4/A_2B_6 , а останніми роками і на основі квантово-розмірних структур.

Нині зростаючий інтерес до сполук A_2B_6 у вигляді квантово-розмірних структур і перспективи їх практичного застосування у випромінюючих структурах визначаються можливостями нанотехнологій. Особливе значення серед них займають квантові точки. Зміни в електронній підсистемі КТ зумовлюють істотні відмінності їх властивостей у порівнянні з об'ємними аналогами. У цьому напрямку слід виділити дві обставини. По-перше, оптичні властивості КТ, в тому числі і їх спектри ФЛ, визначаються їх розмірним фактором, а не наявністю легуючих домішок. По-друге, в КТ значно зростає ймовірність випромінювальної рекомбінації. Зазначені властивості КТ відкривають нові перспективи їх практичного використання. Очевидно, що, змінюючи розмірний фактор нанокристалів, на основі однієї хімічної сполуки можна створити ефективні випромінюючі монохроматичні структури.

Наприклад, змінюючи розміри КТ НК $CdSe$, можна отримати монохроматичні випромінюючі структури, які перекривають практично весь видимий діапазон довжин хвиль. З другого боку, якщо в оптичній матриці будуть міститися НК різних розмірів, то ми можемо отримати матеріал для твердотільного ефективного джерела білого світла. За допомогою КТ також легко сконструювати «маркери» для біологічних досліджень, ефективні системи відображення інформації (дисплеї, табло, індикатори), люмінесцентні барвники, призначені для захисту цінних паперів від підробок

та ін. Оскільки перспективи застосування КТ у випромінюючих структурах досить великі, в даному розділі ми зосередимо увагу на їх практичному застосуванні в світлодіодних структурах.

У одній з перших публікацій про створення світлодіодів на основі нанокристалів CdSe [1] досліджувалися структури, що склалися з полімерного р-парафенілен вінілового (PPV) шару діркового транспорту (HTL – hole transport layer) та 15 – 25 нм товщини шару НК CdSe (5 моношарів квантових точок розмірами 3 – 5 нм), який виступав шаром електронного транспорту. У ролі контактів використовували Mg та ITO. Вольт-амперні характеристики та схематична будова структури CdSe/PPV наведено на рис. 4.1. Суцільними лініями показано ВАХ структур ITO/CdSe/PPV/Mg та ITO/PPV/CdSe/Mg, які подібні до вольт-амперних характеристик класичного діода. Для структури ITO/CdSe/PPV/Mg спостерігалось свічення зеленого кольору, пов'язане з рекомбінацією електронів та дірок у приконтактній ділянці полімера PPV. Напруга ввімкнення такої структури становила близько 7 В (рис. 4.1, а), а значення світності – близько 100 кд/м² (видиме за звичайного кімнатного освітлення).

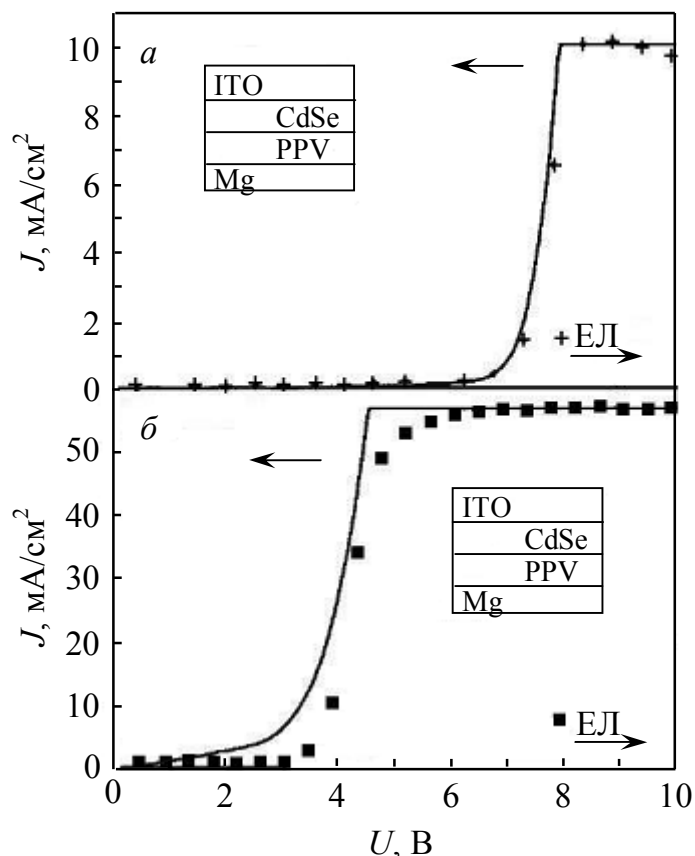


Рис. 4.1. Вольт-амперні характеристики та схематична будова зразків світловипромінюючих структур CdSe/PPV

У даному випадку нанокристали CdSe не беруть активної участі у випромінювальних процесах, що підтверджується дослідженням у суто полімерних випромінюючих структурах [2]. Деяка інша картина спостерігається для структури, зображеної на рис. 4.1, б.

Оскільки вже за напруги 4 В спостерігалось випромінювання, було висловлене припущення, що електрооптичні характеристики такої структури пов'язані не тільки із більшою спорідненістю з електроном нанокристалів CdSe, але й процесом перенесення зони рекомбінації від електродів та формування на межі шарів PPV та CdSe сильного електричного поля, яке, в свою чергу, збільшує ймовірність тунелювання електронів у шар PPV та дірок у шар НК CdSe. Сформовані таким чином екситони дифундують переважно в матеріал з меншою шириною забороненої зони, що приводить до випромінювальної рекомбінації у нанокристалах.

Ще одним цікавим аспектом досліджуваних у роботі [1] структур є залежність кольору свічення від напруги (рис. 4.2). За низьких напруг переважає випромінювання жовтого кольору, пов'язане з шаром НК CdSe, в той час як за високих – зеленого, пов'язане з шаром PPV. Така поведінка пояснюється тим, що НК CdSe та полімер PPV є кардинально різними матеріалами з неспіврозмірними діелектричними константами та механізмами транспорту носіїв заряду. Якщо форми залежності транспорту носіїв від електричного поля або дифузії екситонів є різними для двох матеріалів, тоді зона рекомбінації може просторово рухатися від шару до шару у разі збільшення напруги. Можливим також є той факт, що нанокристали CdSe за збільшення напруги поведуть себе подібно до типових твердотільних напівпровідникових світлодіодів, для яких характерне зменшення інтенсивності випромінювання під час збільшення напруги внаслідок нагрівання зразка.

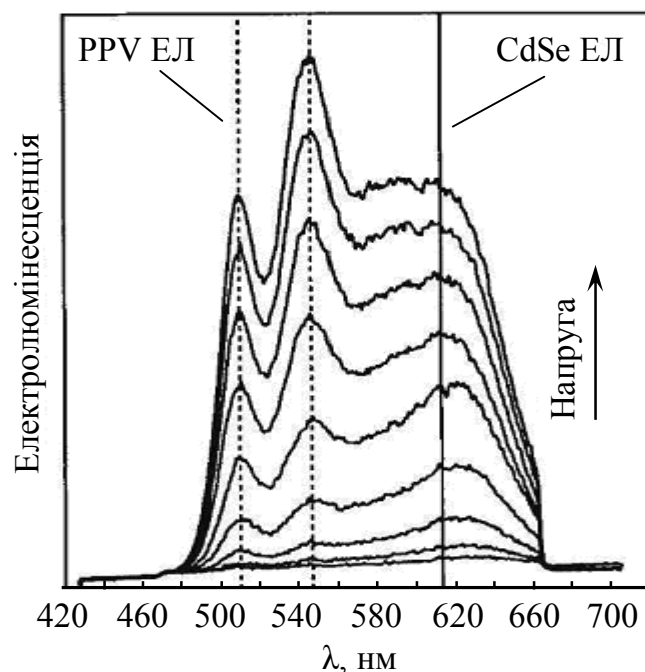


Рис. 4.2. Спектри електролюмінесценції структур CdSe/PPV залежно від прикладеної напруги. За малих напруг домінує свічення НК CdSe, при підвищенні напруги – інтенсивність свічення полімерного шару PPV [1]

Хоча квантова ефективність електролюмінесценції даної структури була меншою за 0,01 %, дослідження вказали на принципову можливість

електричної генерації електролюмінесценції у квантових точках та їх технологічний потенціал.

Роботи [2 – 6] стали розвитком ідеї створення світлодіодних структур на базі полімерних матеріалів та нанокристалів A_2B_6 . Зокрема, було досліджено електролюмінісцентні властивості гетероструктур на основі PPV та нанокристалів типу «ядро – оболонка» CdSe (ZnS) [3], CdSe(CdS) [4].

Електролюмінісцентні пристрої на основі НК CdTe створено та досліджено їх характеристики у роботі [7]. Стабілізовані в тіогліколевій кислоті нанокристали CdTe були перенесені в тонку полімерну плівку ПДДА методом пошарової адсорбції протилежно заряджених електролітів. Електролюмінісцентна комірка отримана шляхом перенесення НК CdTe/ПДДА-плівки на ІТО-електрод та напилення алюмінієвого електрода з другого боку плівки. Спектри випромінювання вказаної структури залежно від розмірів нанокристалів CdTe наведено на рис. 4.3. У разі збільшення розмірів нанокристала відбувається зсув максимуму випромінювання в довгохвильовий діапазон. Квантовий вихід структури CdTe/ПДДА не перевищував 0,1 % і значною мірою залежав від кількості моношарів CdTe/ПДДА. Напругаввімкнення світлодіодної структури, за якої спостерігалось видиме випромінювання, становила 2,5 – 3,5 В.

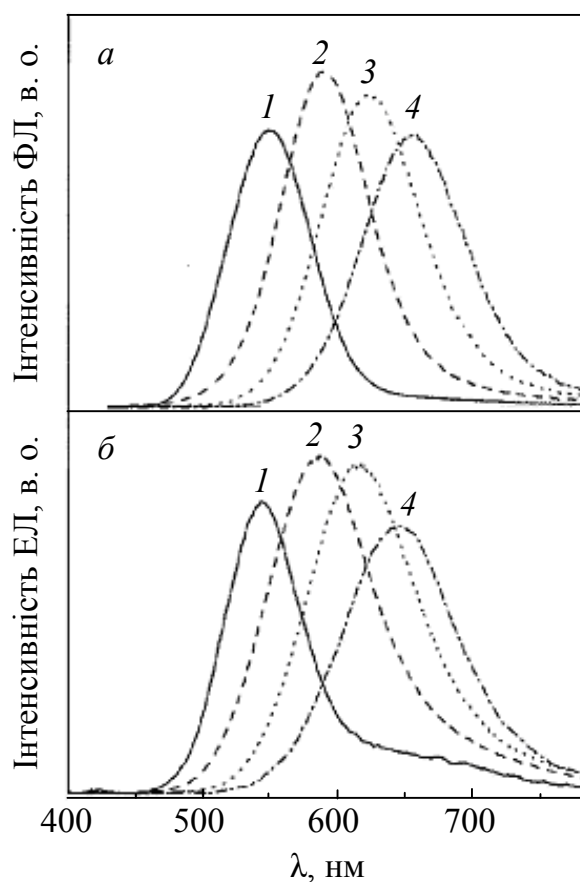


Рис. 4.3. Спектри фотолюмінесценції КТ CdTe в калоїдному розчині (а). Спектри електролюмінесценції КТ CdTe у полімері CdTe/ПДДА (б): 1 – $\lambda_m = 549$ нм, $\eta = 18$ %; 2 – $\lambda_m = 589$ нм, $\eta = 16$ %; 3 – $\lambda_m = 622$ нм, $\eta = 10$ %; 4 – $\lambda_m = 655$ нм, $\eta = 9$ % [7]

Ще одним прикладом створення світлодіода на КТ CdTe є робота [8]. На відміну від попередньої [7], застосовано дещо іншу конструкцію ЕЛ-комірки (рис. 4.4), а саме: на ІТО-електрод попередньо наносили полімер PPV, який слугував шаром діркового транспортування. Алюмінієвий електрод методом термічного осадження наносили на плівку з НК CdTe/ПДДА. Детектування електролюмінесценції відбувалося за напруги в 4 В. Спектри електролюмінесценції світлодіода з КТ CdTe залежно від прикладеної напруги показують, що максимум інтенсивності свічення спостерігається за напруги 9,21 В, і за подальшого збільшення інтенсивність зменшується, а положення максимуму зсувається в червону ділянку спектра (рис. 4.4).

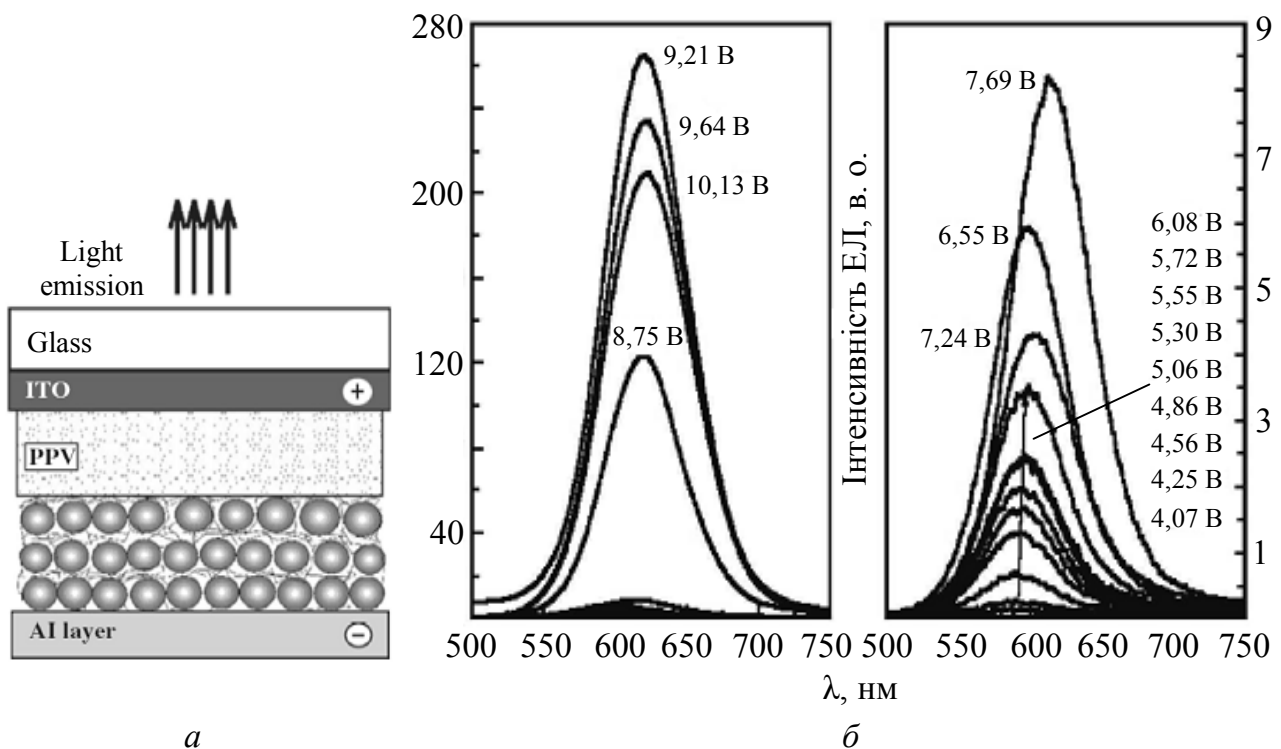


Рис. 4.4. Схематична модель світлодіода та спектри ЕЛ світлодіода на КТ CdTe залежно від прикладеної напруги [7]

У спектрах електролюмінесценції спостерігається тільки випромінювання, пов'язане з нанокристаллами CdTe, внаслідок просторового обмеження носіїв заряду в нанокристалічних шарах. Було також встановлено, що в порівнянні зі спектрами ФЛ тонких плівок та водних розчинів НК CdTe для спектрів електролюмінесценції є характерним зсув максимуму ЕЛ у довгохвильову ділянку. Такий зсув положення максимуму ЕЛ відносно максимуму ФЛ також спостерігався раніше в роботі [4] та, на думку авторів, зумовлений, з одного боку, ефектом реадсорбції частини електролюмінесценції шаром нанокристалів CdTe, а з другого – завдяки ферстерівському перенесенню енергії, який полягає в близькодійній передачі енергії збудження від малих до більших наночастинок завдяки диполь-дипольній взаємодії. Однак, дане пояснення не є цілком прийнятним, оскільки вищезазначені явища є характерними як для фотолюмінесценції, так і для

електролюмінесценції за умови часткового перекриття спектра випромінювання малих та спектра поглинання більших наночастинок. Локальний розігрів та окислення також розглядаються як можлива причина ефекту червоного зсуву у спектрах випромінювання, оскільки окислення може приводити до появи дефектних рівнів у забороненій зоні нанокристалів. Можливість захоплення збудженого носія заряду (електрона чи дірки) поверхневими станами незавершених зв'язків нанокристалів, може приводити до того, що у спектрах люмінесценції будуть спостерігатися як екситонна, так і поверхнева складові люмінесценції. Енергія збудження для електролюмінесценції, порівнянна або більша за енергію бар'єра гетероструктури та становить 1 – 2 еВ. При прикладенні напруги до діодної структури відбувається інжекція носіїв з поверхневих станів нанокристалів, енергія залягання яких 0,5 – 2 еВ, і відбувається процес електролюмінесценції. Енергії збудження у даному випадку недостатньо для реалізації екситонного механізму випромінювання, як у випадку фотолюмінесценції, що загалом пояснює червоний зсув спектрів електролюмінесценції [9].

У роботі [10] у ролі полімерної матриці використано поліаналін (PAni), напівпровідникові властивості якого можна ефективно контролювати у процесі хімічного та електрохімічного синтезу. Крім того, його використання зумовлене високою функціональністю у процесі інжекції дірок, а в роботах [11, 12] повідомлялося, що поліаналін був використаний як анодний матеріал у полімерних світлодіодах. Для порівняння світловипромінюючих характеристик виготовлено структури, зображені на рис. 4.5, а.

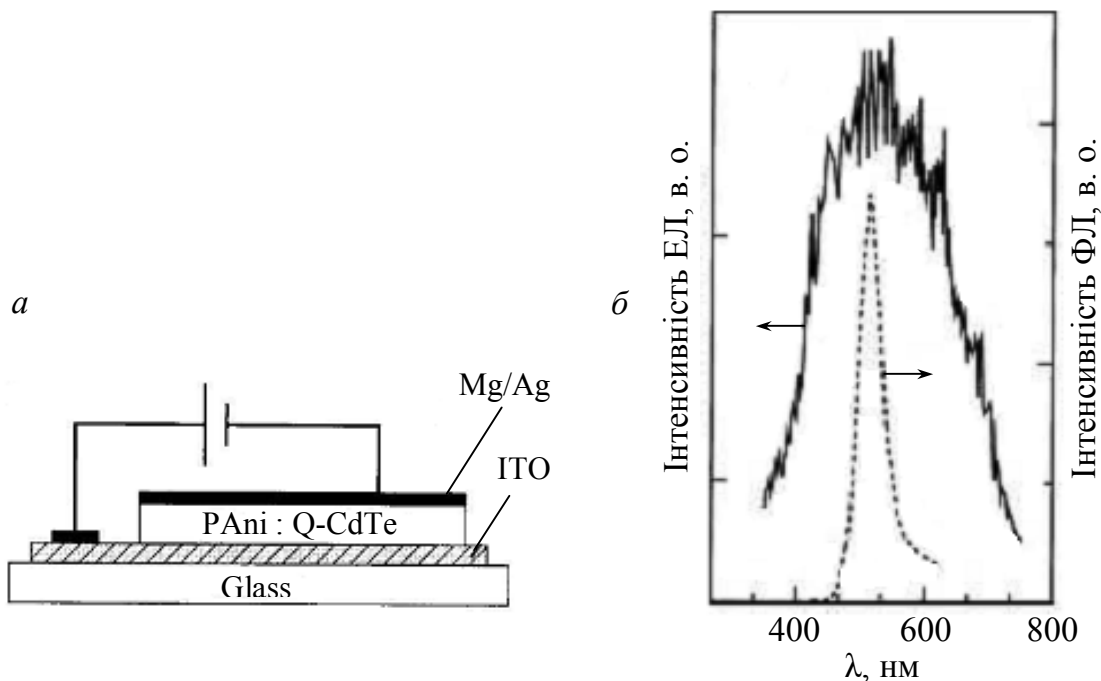


Рис. 4.5. Схематичне зображення досліджуваної структури ITO//PAni:QD-CdTe//Mg/Al (а); спектри електролюмінесценції (ЕЛ) структури ITO//PAni:QD-CdTe//Mg/Al (суцільна крива) за напруги 6 В та фотолюмінесценції (пунктирна крива) ($\lambda_{36} = 360$ нм) квантових точок CdTe у водному розчині [10] (б)

Напруга включення структури, зображеної на рис. 4.5, а, становила $\sim 2,5$ В. У даній роботі проведено порівняльний аналіз вольт-амперних характеристик структури ITO//PAni:QD-CdTe//Mg/Al та структури, яка не містила провідного поліаналінового матеріалу. Встановлено, що за напруг, більших 4 В, структура, яка містила поліаналін мала більшу квантову ефективність, що пояснюється тим, що композит PAni:QD-CdTe володіє прямим електричним контактом між нанокристалом CdTe та поліаніліном, а стаючи у процесі полімеризації з кислотних розчинів матеріалом з дірковою провідністю, поліанілін виступає в ролі транспортного шару для дірок.

У роботі [13] створено гібридну світлодіодну структуру на основі органічного люмінофора tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) та неорганічних КТ (рис. 4.6). У ролі неорганічних КТ типу «ядро – оболонка» використовували нанокристали CdSe, вкриті шаром ZnS та шаром пасиватора триоктилфосфін оксиду (ТОРО). Змінюючи діаметр КТ від 3,2 до 5,8 нм положення максимуму електролюмінесценції змінювалося з 540 до 632 нм.

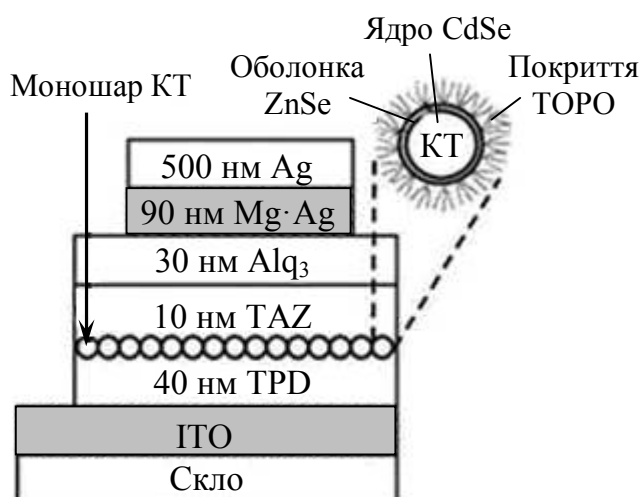


Рис. 4.6. Світлодіод на квантових точках типу «ядро – оболонка» CdSe(ZnS) [13]

Збільшення товщини покривного шару ZnS до 2,5 моношарів ($\sim 0,5$ нм) приводило до покращення зовнішньої квантової ефективності згідно з ферстерівським механізмом передачі енергії [14] при формуванні збуджених станів КТ.

Робоча напруга такого світлодіода становить 4 – 7 В. Було встановлено, що зміна густини струму через структуру від 0,38 до 380 mA/cm^2 веде до перерозподілу в максимумах інтенсивності електролюмінесценції, які відповідають КТ CdSe (ZnS) та органічному люмінофору Alq_3 , а саме до збільшення внеску останнього. Поясненням даного факту запропоновано авторами модель, у якій внаслідок збільшення величини струму через структуру відбувається розширення ділянки генерації екситонів, внаслідок чого зростає внесок люмінесценції органічних компонентів до загальної ЕЛ.

Тришарова гібридна полімер – КТ світлодіодна структура з КТ (PQD LED) досліджувалася у роботі [15]. У ролі КТ використовували нанокристали CdSe (ядро), вкриті шаром ZnS (оболонка). Активний шар з КТ знаходився

між двома «транспортними» шарами полімерів полівінілкарбазолу (PVK) та похідної оксидіазолу (butyl-PBD) для дірок і електронів відповідно. Порогова напруга, за якої відбувається свічення в такій структурі становить 7 В. Спектр випромінювання сильно залежить від прикладеної напруги, тому при $U > 12$ В починає домінувати свічення полівінілкарбазолу (PVK). Квантова ефективність світлодіодної структури 0,2 %. Низькі значення квантової ефективності, яскравості, отримані в ході експериментів, пояснюються структурними недосконалотями, які утворюються у процесі нанесення шарів.

Особливістю розглянутої в роботі [16] гібридної структури є можливість за допомогою зміни масової частки компонентів КТ та полімера, а також прикладеної напруги змінювати колір свічення від жовтого до білого. Схематичну будову, енергетичну діаграму структури та нормовані спектри електро- та фотолюмінесценції наведено на рис.4.7, 4.8.

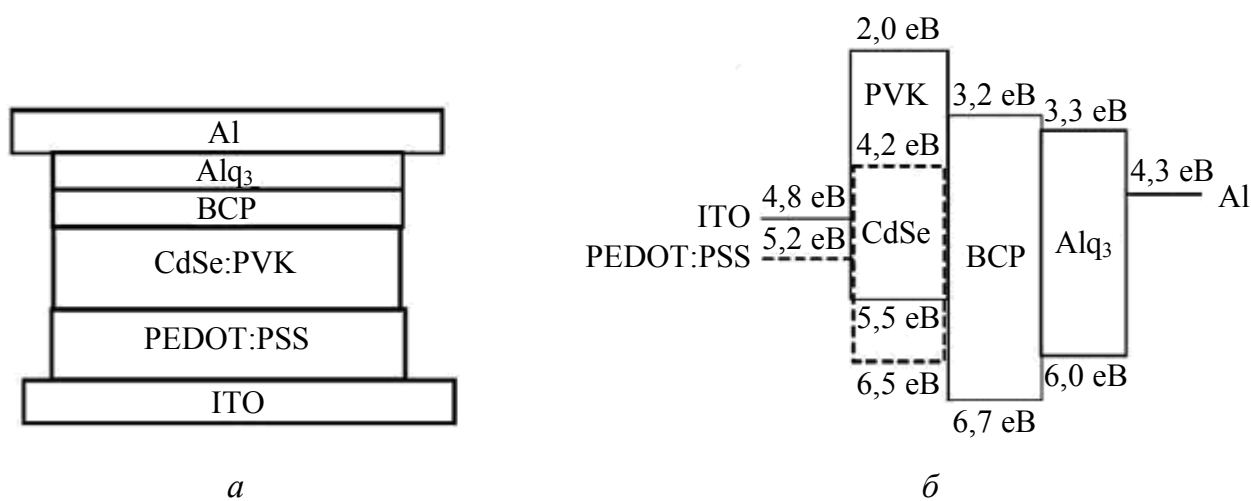


Рис. 4.7. Схематична будова (а) та енергетична діаграма (б) гібридного світлодіода з КТ SdSe [16]

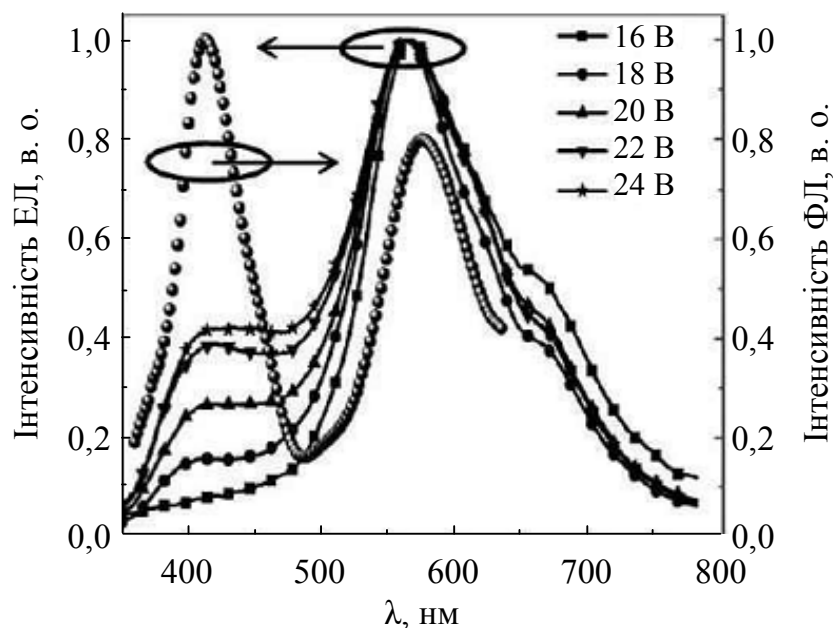


Рис. 4.8. Нормовані спектри ЕЛ та ФЛ гібридного світлодіода з КТ CdSe [16]

Світлодіодну структуру отримано шляхом нанесення прозорого провідного шару ненасиченого (спряженого) полімера полі(3,4-етилендіокитіофен):полі(стиренсульфонат) (PEDOT:PSS) на скляну пластинку з осадженим шаром ІТО. Товщина шару PEDOT:PSS становила 50 – 60 нм. Після нанесення отриману структуру витримували 10 хв за температури 80 °С. Шар PEDOT:PSS використовували для покращення транспорту дірок. Далі відбувалося пошарове осадження плівки нанокристалів CdSe та PVK з розчину хлороформу на шар PEDOT:PSS, причому для дослідження впливу співвідношення компонентів в активному шарі на електролюмінесценцію масове співвідношення CdSe:PVK становило 2 : 1, 5 : 1, 9 : 1. Товщина цього шару становила 60 – 80 нм. Подальшим кроком формування світлодіодної структури було нанесення органічних плівок Bathocuproine (BCP) (10 нм) [17] та Alq₃ (10 нм). Плівки BCP та Alq₃ виступають у ролі шару блокування дірок та транспортного шару для електронів відповідно. Завершальним етапом формування було нанесення алюмінієвого електрода. Біле свічення такої структури отримано при співвідношенні CdSe:PVK = 9 : 1 та прикладеній напрузі $U = 24$ В. Автори роботи [18] вважають, що основним механізмом електролюмінесценції в отриманій структурі є неповна передача енергії та захоплення носіїв на пастки безпосередньо на НК CdSe.

Для отримання світлодіодів із свіченням у різних діапазонах довжин хвиль у роботі [19] було запропоновано конструкцію, що складалася із голубого 425 нм GaN світлодіода, який виступав у ролі джерела збудження та полімерної матриці поліаурилметакрилату (PLMA) з квантовими точками (CdSe)ZnS з радіусом ядра 1,0; 1,3; 2,3 та 2,8 нм (рис. 4.9).

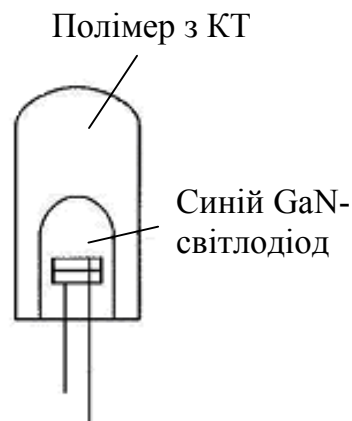


Рис. 4.9. Конструкція конверсійного GaN світлодіода з полімером, що містить КТ [19]

Положення максимумів інтенсивності ЕЛ даних конверсійних світлодіодів відповідно становить 495, 514, 594 та 626 нм. Застосування пошарового нанесення полімера з нанокристаллами різного розміру дає можливість отримати повний спектр кольорів та отримати «біле» свічення.

Прикладом практичного застосування нанокристалів, як конверсійного матеріалу в світлодіодах, є також робота [20]. Реалізована схема безвипромінювальної передачі енергії від квантової ями InGaN до квантових

точок CdSe. Було показано, що гібридна структура, яка складається з одного моношару квантових точок CdSe, нанесених зверху InGaN/GaN ями, дає приблизно 10 % ефективність перетворення кольору. Таке значення конверсії значно більше того, яке спостерігається у звичайній схемі конверсії кольору завдяки адсорбції-реадсорбції випромінювання. Розрахунки, проведені для оцінки величини конверсії кольору, дали значення 17 %, яке є близьким до експериментально отриманого значення 13 %.

Неорганічні багатоколірні світлодіоди на основі квантових точок, нанесених на кремнієву підкладку *p*-типу провідності, яка слугувала шаром діркового транспортування, досліджувалися в роботі [21]. Однією з переваг використання *p*-кремнію у ролі позитивного електрода є те, що на відміну від ІТО, відпадає потреба використання додаткового шару транспорту дірок. Інжекція носіїв з кремнієвого електрода краща завдяки наявності великого перепаду електричного поля в тонкому високоомному шарі SiO₂ (рис. 4.10).

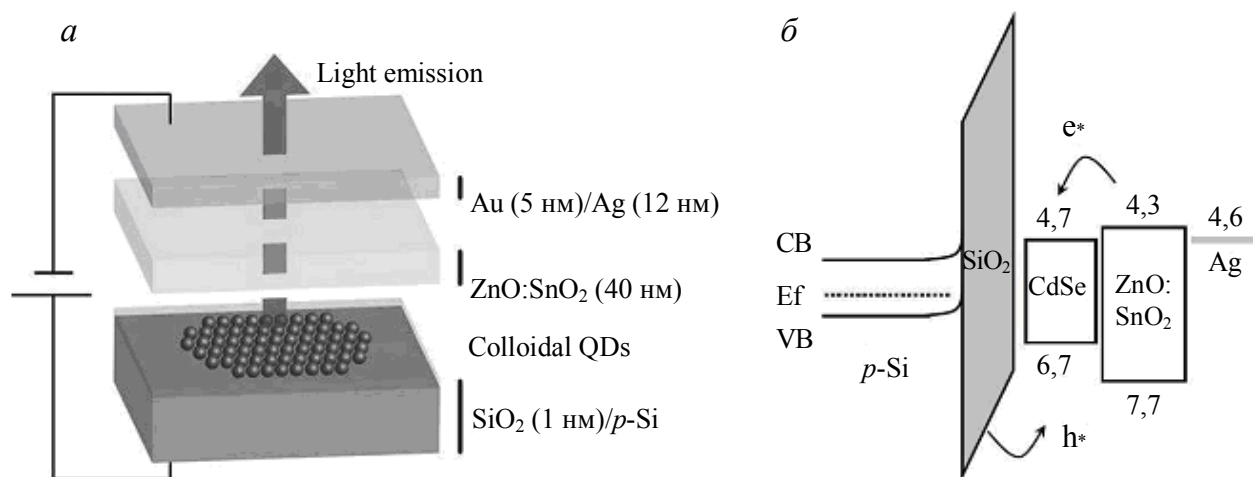


Рис. 4.10. Схематичне зображення кремнієвого світлодіода з колоїдними квантовими точками (а) та його енергетична діаграма (б) [21]

SiO₂ також виступає у ролі буферного шару системи, який стримує інжектвані дірки та покращує баланс між електронною та дірковою інжекцією. У результаті висока ймовірність випромінювальної рекомбінації сприяє підвищенню ефективності електролюмінесценції та яскравості свічення. Рівень Фермі у кремнії та люмінесцентному матеріалі CdSe знаходиться практично на одному рівні [22].

Екситони, які утворюються в шарі квантових точок CdSe, можуть легко згаснути в безпосередній близькості від металічного електрода. Тому електрод та електролюмінесцентний шар з КТ розділяють шаром ZnO:SnO₂. Останній також збільшує інжекцію електронів у систему та є блокуючим шаром для дірок. На енергетичній діаграмі можна бачити, що інжекційний бар'єр між ZnO:SnO₂ та випромінюючим шаром є малим. Висока інжекція дірок забезпечується шаром SiO₂ на кремнії.

Вольт-амперні характеристики таких світловипромінюючих діодів

показують, що напруга ввімкнення світлодіода становить відповідно 2, 4 і 5 В для структур з середнім розміром наночастинки 9,8, 9,0 та 8,4 нм.

Вдосконалення технології отримання нанокристалів заданого розміру з малим розкидом за розмірами дозволило авторам роботи [23] отримати вузькі спектри електролюмінесценції світлодіодів в усьому видимому діапазоні від синього (460 нм) до далекого червоного (650 нм). У роботі також зазначено важливість правильного підбору блокуючих і транспортних шарів для збільшення зовнішньої квантової ефективності світловипромінюючих структур.

4.2. Білі світлодіоди

Останніми роками інтенсивно проводять розробки ефективних джерел білого світла. Світлодіоди претендують на першість у ролі освітлювальних приладів, перш за все, завдяки низькому енергоспоживанню. Передові позиції в комерціалізації наукових досягнень в галузі розробки ефективних білих світлодіодів належать США, де у продаж надійшли перші світлодіодні лампи з 11-річною гарантією.

Можливостей для реалізації білого свічення світлодіодних структур на даний час існує декілька. Першочергово – це повністю органічні (більш детально див. п. 4.3) білі світлодіоди [24 – 28], безперечними перевагами яких є низька вартість, відносна простота виготовлення, можливість створення гнучких структур та освітлювальних панелей великої площі. До недоліків слід віднести малі строки служби таких приладів та деградацію випромінювальних характеристик внаслідок нагріву за високих значень свічення, потрібних для застосування в освітлювальних приладах (> 1000 кд/м²). У цьому випадку інтеграція КТ у світлодіоди вирішує більшість проблем та відкриває широкі перспективи для наукових досліджень.

Колоїдні квантові точки, завдяки своїй високій люмінесцентній ефективності та можливості контролю енергетичних характеристик через зміну розміру ефективно використовуються у ролі люмінофора в білих світлодіодах. У роботі [29] таким люмінофором виступали квантові точки ZnSe, пасивовані стеарин/триоктилфосфін оксидом (SA/TOPO), а джерелом збудження була 385 нм світлодіодна структура InGaN. Для отримання білого світлодіода квантові точки, змішані з епоксидним компаундом, наносилися безпосередньо на чіп InGaN. Такий світловод має непоганий індекс кольоропередачі (CRI – color rendering index), а біле свічення згідно з стандартами Міжнародної комісії з освітленості (Commission internationale de l'clairage) має параметри CIE $x = 0,38$ та $y = 0,41$.

Для формування білих світлодіодних структур у роботі [30] також використано InGaN світлодіод у ролі джерела збудження, а в якості люмінофора – квантові точки CdSe–ZnSe типу ядро – оболонка. Спектр електролюмінесценції такої структури наведено на рис. 4.11. Він (спектр) характеризується наявністю трьох спектральних смуг (синя – InGaN, зелена та червона – КТ CdSe–ZnSe).

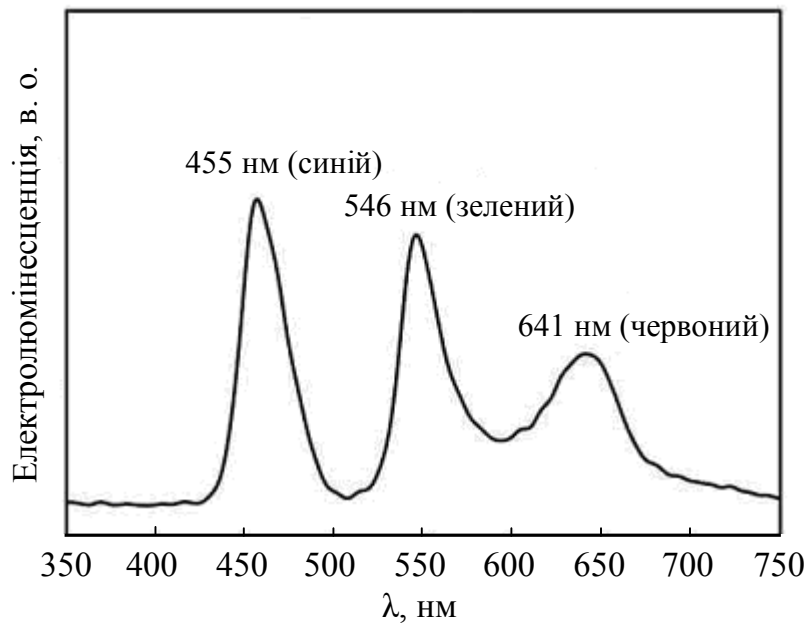


Рис. 4.11. Спектр електролюмінесценції білого InGaN світлодіода з КТ CdSe–ZnSe у ролі люмінофора [30]

СІЕ координати такого світлодіода мають значення $x = 0,33$, $y = 0,33$, а індекс кольоропередачі CRI = 91.

Білі світлодіоди на основі нанокompозита з квантових точок CdSe та випромінюючого в синій області спектра полімеру PDHFPPV отримано в роботі [31].

На рис. 4.12 показано спектр ЕЛ світлодіодної структури ITO/CdSe:PDHFPPV/Li:Al (виміряно за прикладеної напруги $U = 10$ В).

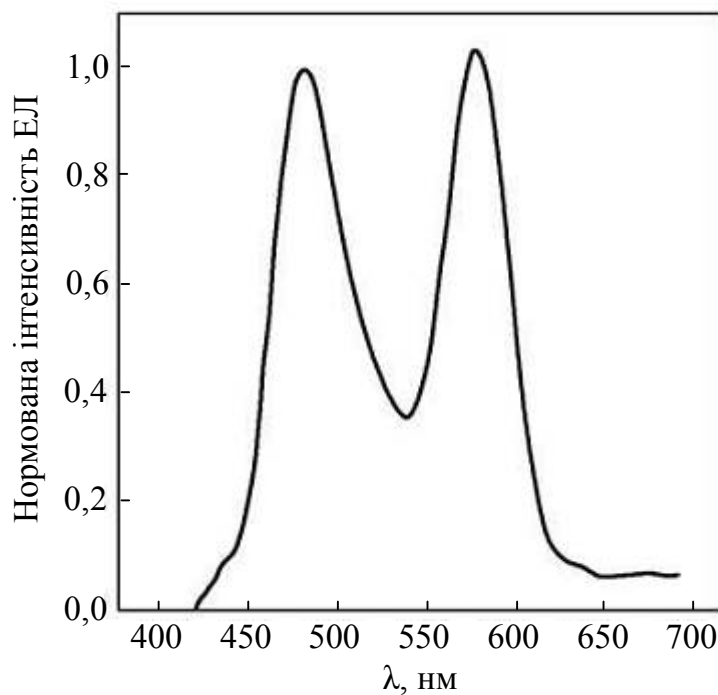


Рис. 4.12. Спектр електролюмінесценції структури ITO/CdSe:PDHFPPV/Li:Al [31]

Часткова передача енергії від полімеру до КТ дозволяє КТ випромінювати червоне світло, яке разом з блакитним світлом від полімера генерує біле випромінювання. Полімерна матриця PDHFPPV завдяки своїй високій технологічності забезпечує доволі простий процес створення світловипромінюючих структур, а метод простого змішування компонентів може бути використаний для отримання на основі полімерів білих світлодіодів.

Перовскітні КТ з вузькосмуговим випромінюванням виглядають багатобічними кандидатами в якості конверторів для зниження частоти випромінювання і застосування в LCD дисплеях з підсвічуванням [32].

Wang et al. [33] використовували повністю неорганічні CsPbBr₃ перовскітні КТ у світлодіодах білого світла для підсвічування і виявилось, що їх колірний обхват перекриває простір NTSC приблизно на 113 %, що вище, ніж для попередніх світлодіодів білого світла на основі фосфору (86 %) і Cd КТ (104 %) (рис. 4.13).

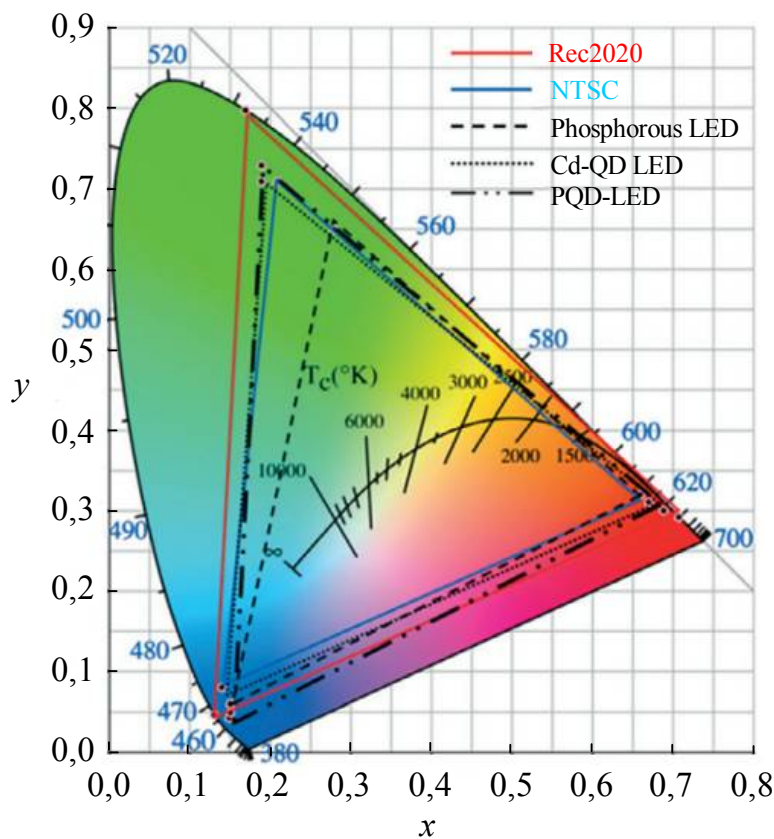


Рис 4.13. Колірна гамма трьох різних типів світлодіодів білого світла [33]

На рис. 4.14, *a* наведено схему типового дисплея на рідких кристалах [34]. Проте, світлодіоди білого світла на основі перовскітних КТ для використання в плоских дисплеях мають високі значення енергоспоживання і є складними у використанні для тонких і гнучких дисплеїв.

Найбільш важливим досягненням останнього десятиліття є застосування світлодіодів на квантових точках в якості активної матриці дисплея (AM-QLED – activematrixquantumdotsLED), що дозволить вирішити багато ключових проблем. Дисплеї AM-QLED є самовипромінюючими пристроями, які

використовують управління струмом. Типову структуру AM-QLED дисплеїв показано на рис. 4.14, б [34]. Висока ефективність червоного, зеленого, синього та білого світлодіодів на основі КТ з електричним керуванням (EQE > 10%) показана в роботах [35 – 48]. Високоєфективні QLED з EQE, більше 20 %, використовують в ультратонкому шарі полі(метилметакрилату) (PMMA) для поліпшення балансу заряду [36] і використання в тандемній структурі [35, 42].

Незважаючи на досягнутий великий прогрес, деякі чинники обмежують продуктивність QLED, включаючи оже-рекомбінацію (AR), передачу енергії по резонансу Фьорстера (FRET) і польове індуковане гасіння (FIQ). Крім того, більшість досліджень і зусилля в галузі розвитку були зосереджені на КТ на основі Cd, що також обмежує їх подальшу комерціалізацію.

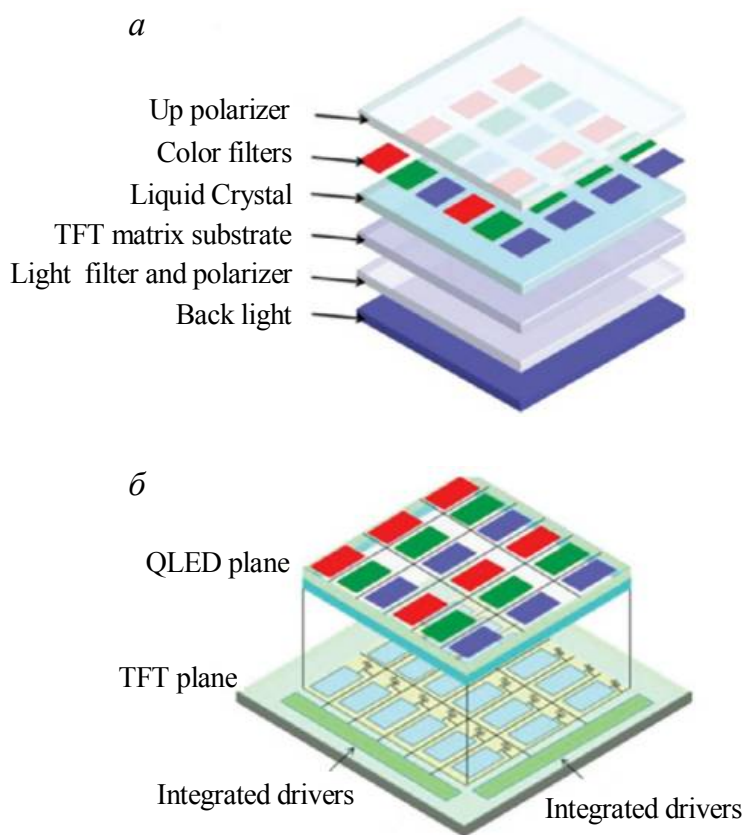


Рис 4.14. Схема пропонованої структури: (а) рідкокристалічних дисплеїв (LCD); (б) QLED дисплеїв з активною матрицею [34]

4.3. Органічні світлодіоди

Технологія органічних світлодіодів (OLED) останнім часом розвивалася і вдосконалювалася, а на даний час широко використовується для створення дисплеїв різних пристроїв, таких як смартфони, телевізори та іншої апаратури. OLED забезпечують однорідну емісію на великій площі, а відношення внутрішнього заряду до конверсії фотонів складає майже 100 % [49, 50], що робить їх перспективними кандидатами нових дисплейних програм.

OLED, як правило, складається з шарів органічних напівпровідників, розташованих між електродами. Катод віддає електрони в емісійний шар, що призводить до випромінювання фотонів у мультишаровій структурі. Такі пристрої є ефективні та довговічні, вони мають такі характеристики, як сталий рівень енергії, висока прозорість, добре блокування, хороша провідність, стабільність, надлишковий заряд транспортноого шару (charge transport layer – CTL).

Типовий багатошаровий OLED подано на рис. 4.15. Багатошарова структура для OLED може бути побудована з використанням вакуумного термічного випаровування або спінкоатора.

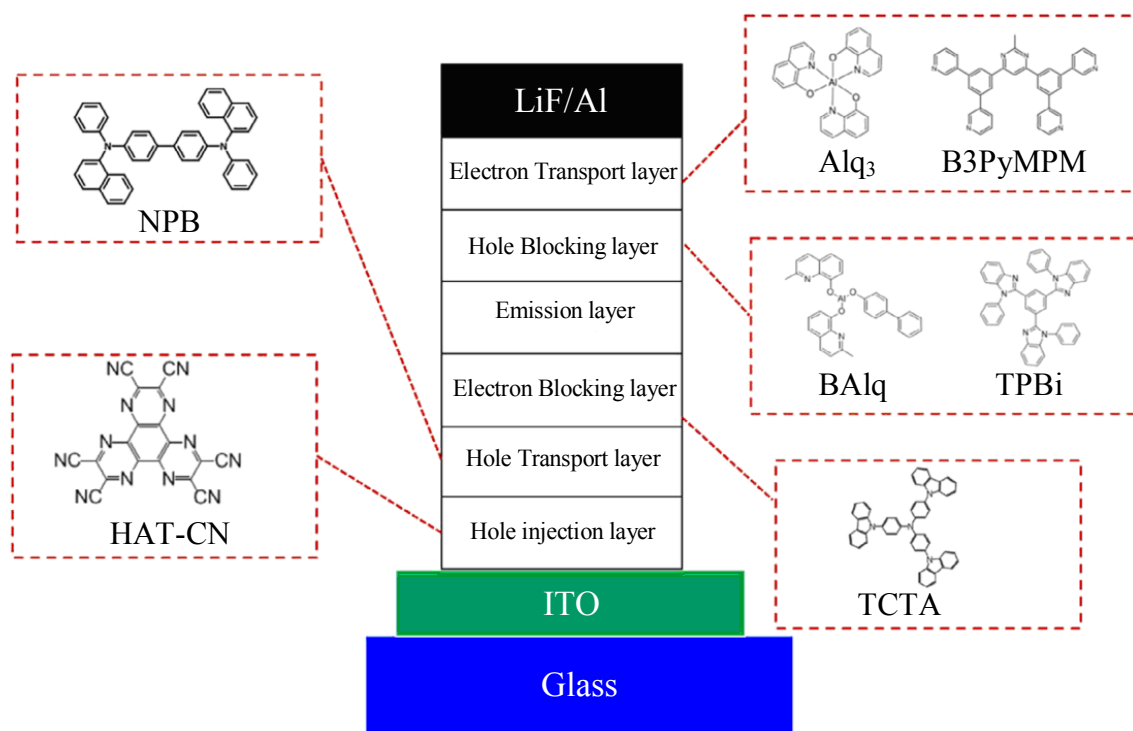


Рис. 4.15. Відповідність органічних матеріалів для кожного шару низькоемісійного світлодіодів

Перевагою використання техніки вакуумного випаровування є неруйнівне осадження шарів, тоді як при застосуванні спінкоатінгу не виключено фізичне пошкодження нанесених шарів. На даний момент комерційні OLED виготовляються за допомогою процесу термічного випаровування.

Найважливішими елементами у пристроях OLED є люмінесцентні матеріали, до яких належать матеріали з невеликими молекулами та полімерні матеріали. У межах OLED існує декілька структур для формування білого світла, які поділяються за кількістю світловипромінюючих шарів. В основному, одношарові OLED виготовляють методом легування червоним, синім та зеленим люмінофорами в єдиний емісійний шар і зазвичай легко виготовляються та є економічно доцільними.

Розрізняються як вертикально складені OLED, так і пікселізовані OLED у багатоемісійному шарі. Структуру емісійного шару OLED детально

описано в роботах [51 – 54]. Зважаючи на те, що білі OLED уперше виготовлені в лабораторії, світлова ефективність OLED зараз перевищує 120 лм/Вт із зовнішньою квантовою ефективністю (external quantum efficiency EQE, відношення кількості випромінюваних фотонів в напрямку спостереження до кількості введених електронів) більше 63 %. Значення індексу кольоропередачі (CRI) білих OLED для освітлення становить близько 90 % [55 – 58].

Проте є і певні проблеми, пов'язані з використанням органічних світлодіодів. Широкий і асиметричний спектр випромінювання OLED – це комплексне питання, яке все ще потребує уваги. Звичайні монохромні OLED випромінюють світло, що характеризується великою напівшириною в половині максимуму (FWHM), як правило, > 60 нм (рис. 4.16, пунктирні лінії) [59].

Широкий спектр може сприяти великому значенню CRI; однак це зменшує насиченість кольору в освітлювальному приладі. Внаслідок широких спектрів OLED дисплеї рідко відповідають стандартам кольорів, встановлених національним телевізійним комітетом (NTSC). Тому чистота кольорів є великою перешкодою для використання технології OLED у високоякісних дисплеях. Крім того, складна структура пристрою, високе енергоспоживання, низька роздільна здатність пікселів, мала стабільність також перешкоджають його широкому використанню у комерційних продуктах.

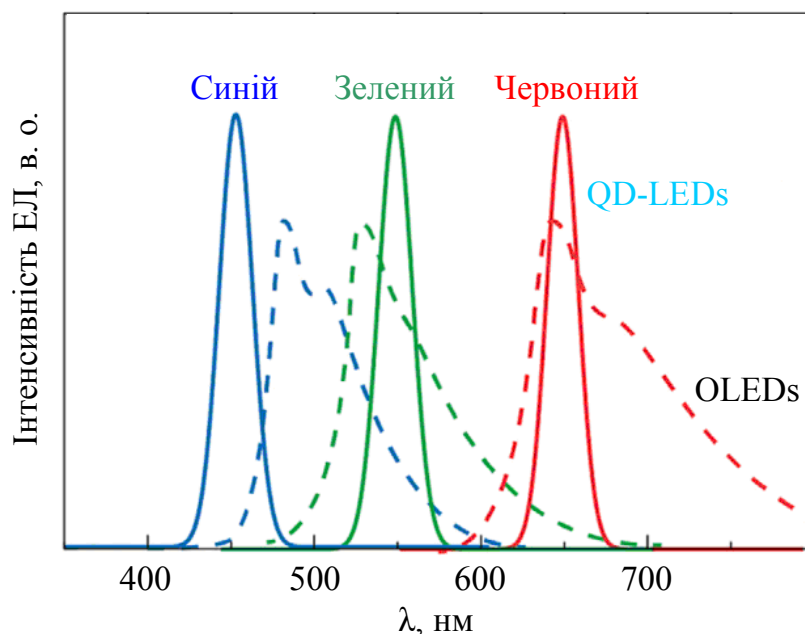


Рис. 4.16. Висока якість кольору випромінювання квантових точок (КТ). Порівняння типових електролюмінесцентних спектрів синього, зеленого і червоного QLED (світловипромінювальних діодів) (суцільні лінії) зі спектрами OLED, які випромінюють на аналогічних довжинах хвиль (пунктирні лінії) [59]

РОЗДІЛ 5 ЗАСТОСУВАННЯ КВАНТОВИХ ТОЧОК A_2B_6 У ЛАЗЕРНИХ СТРУКТУРАХ

5.1. Лазерні структури з накачкою електронним пучком

Для практичного застосування в лазерних структурах КТ CdSe знаходяться на передових позиціях. Так, лазерна генерація була отримана в КРС з квантовими острівцями CdSe [1, 2], вкрапленими в матрицю ZnMgSSe, а також у КРС з КТ у вигляді НК CdSe [3]. В огляді [4] зазначено перспективу застосування КТ на основі потрійних сполук CdS_xSe_{1-x} , $CdSe_xTe_{1-x}$. Слід зауважити, що за своїми характеристиками лазерні структури на основі надграток (НГ) найбільш перспективні. На особливу увагу заслуговують лазерні системи, де КТ розміщуються в активній ділянці НГ для формування структури спектра випромінювання. У роботі [5] досліджено ZnSe-гетероструктури, використані у ролі активних елементів напівпровідникового лазера з накачуванням електронним пучком, з хвилеводом на основі змінно-напруженої НГ ZnSSe/ZnSSe і КТ CdSe/ZnSe в активній ділянці. Такі структури продемонстрували генерацію в синьо-зеленому діапазоні за $T = 300$ К і енергії електронного пучка в діапазоні 8 – 25 кеВ. При цьому граничну густину струму знижено до рівня $0,8$ А/см² (за енергії електронів 16 – 18 кеВ).

У роботі [6] за рахунок оптимізації конструкції багатошарової гетероструктури на основі селеніду цинку отримано генерацію у разі рекордно малих значень робочої енергії електронного пучка (меншого 4 кеВ) за $T = 300$ К і низьких значень порогової густини струму.

Структури вирощено методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) псевдоморфно на підкладках GaAs (001) за температури 270 – 280 °С. Структури містять нижній (товщиною D) і верхній (товщиною d) обмежуючі шари $Zn_{0,9}Mg_{0,1}S_{0,15}Se_{0,85}$, хвилевод у вигляді НГ $15\text{Å} - ZnS_{0,14}Se_{0,86}/18\text{Å} - ZnSe$ товщиною 250 – 620 нм і активну ділянку у вигляді ZnSe квантової ями (КЯ) з площиною самосформованих КТ CdSe в її центрі [5]. Схематичне зображення залежності ширини забороненої зони від координати для досліджуваних структур подано на рис. 5.1, а.

Досліджували структури як з симетричним, так і з асиметричним розташуванням активного шару у хвилеводі W . Параметри використаних структур наведено у табл. 5.1 (у таблиці і на рисунках збережено авторське позначення [6] досліджуваних КРС).

Таблиця 5.1. Параметри дослідження КРС [6]

№ структури	d , нм	Товщина хвилевода W , мкм	Розташування активного шару в хвилеводі	D , мкм
#4445	20	0,62	Симетричне	1,2
#4446	20	0,37	Асиметричне	1,15
#4436	50	0,254	Асиметричне	1

На відміну від структур, використаних раніше [5], у роботі [6] товщину d зовнішнього приповерхневого шару зменшено до 20 нм. Завдяки цьому були знижені втрати енергії накачки в зовнішньому обмежуючому шарі ZnMgSSe, досить значні за малих енергій електронного пучка.

Використано поперечну геометрію збудження. Лазерні резонатори виготовлялися шляхом сколювання, відбиваючі покриття на поверхні не наносили. Експерименти проводили за кімнатної температури зразків. Для накачки використовували імпульсний електронний пучок з енергією електронів до 12 кеВ і густиною струму у площині зразка до 3 А/см². Тривалість імпульсів становила близько 200 нс, частота слідування – до 10 Гц.

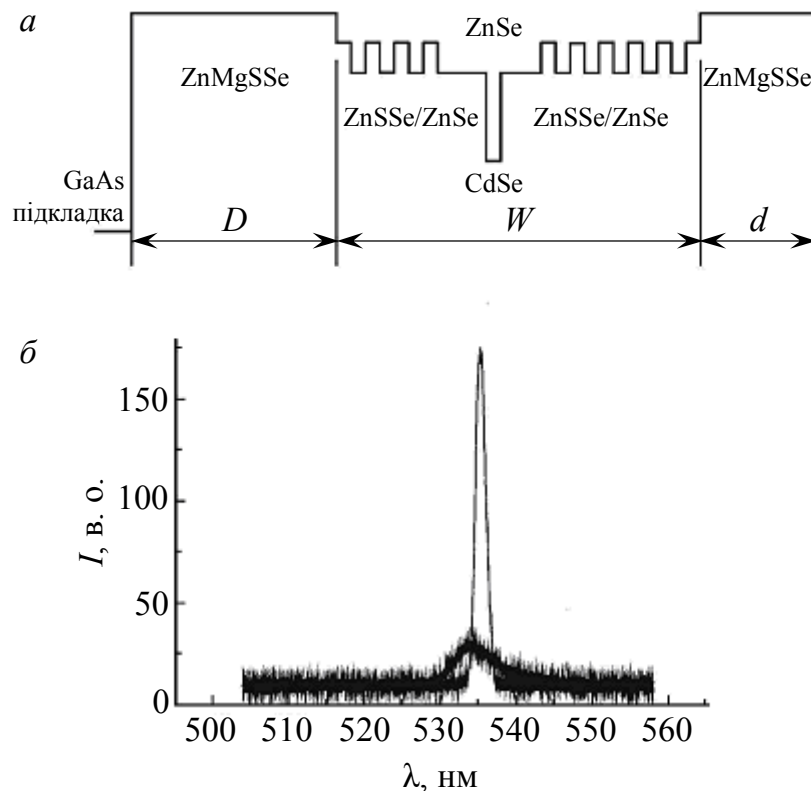


Рис. 5.1. Схематична зонна діаграма досліджуваних структур (а); спектр випромінювання лазера на основі структури #4446 (б) [6]

На рис. 5.2 наведено залежність порогової густини струму J_{thr} від енергії електронів U для лазерів на основі різних структур.

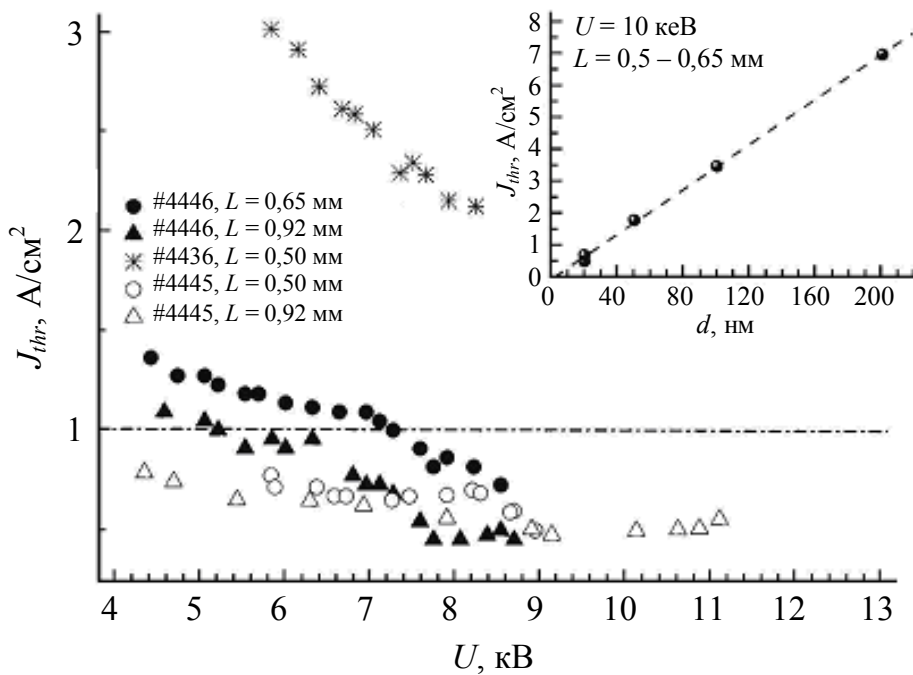


Рис. 5.2. Залежність порогової густини струму від енергії електронного пучка для лазерів на основі різних структур [6]. На вставці – залежність порогової густини струму від товщини зовнішнього обмежуючого шару ZnMgSSe

Мінімальне значення порогової густини струму $0,4 - 0,5$ А/см² спостерігалось за енергії пучка $8 - 9$ кеВ для лазерів з товщиною зовнішнього шару $d = 20$ нм і з довжиною резонатора $L = 0,92$ мм. Залежність J_{thr} зростає при зменшенні довжини резонатора і суттєво збільшується із збільшенням товщини зовнішнього шару d (структура #4436, $d = 50$ нм). Глибина проникнення електронного пучка з енергією, меншою 10 кеВ, у кристал становить частки мікрона і зменшується під час зниження енергії. Тому зі зменшенням товщини зовнішнього обмежуючого шару ZnMgSSe, в якому транспортування носіїв істотно поступається транспортуванню в ZnSSe/ZnSe НГ [6], зменшуються втрати енергії накачки і, відповідно, гранична густина струму (див. залежність на вставці до рис. 5.2). Мінімальна енергія U електронного пучка, за якої вдалося отримати лазерну генерацію, становила $3,7$ кеВ.

На рис. 5.3, а наведено залежність порогової густини потужності накачки (P) від енергії електронного пучка. Як видно з рисунка, P слабо залежить від енергії пучка в усьому дослідженому діапазоні.

Мінімальне значення порогової інтенсивності (близько $3,5$ кВт/см²) спостерігалось для лазерів на основі структур з довжиною резонатора $0,92$ мм. Для таких структур на рис. 5.3, б подано залежності вихідної імпульсної потужності, що випромінюється з одного торця лазера, від густини струму накачки для різних значень енергії U електронного пучка (вказано на рисунку). За енергії пучка близько 5 кеВ максимальна імпульсна потужність становила ~ 2 Вт. Спектр випромінювання лазера на основі структури #4446 до і після порогу генерації подано на рис. 5.1, б. Довжина хвилі в максимумі становила 535 нм при ширині лінії близько $2 - 3$ нм. Використання ZnSe-

гетероструктур із хвилеводом у вигляді змінно-напруженої НГ і зовнішнього обмежуючого шару (20 нм) ZnMgSSe у ролі активного елемента зеленого лазера з електронно-променевою накачкою дозволило істотно зменшити робочу енергію електронного пучка. Генерація отримана за кімнатної температури для енергії пучка понад 3,7 кеВ. Мінімум порогової густини струму становив (0,4 – 0,5) А/см², а максимальна імпульсна потужність – 2 Вт за енергії електронів ~ 5 кВт.

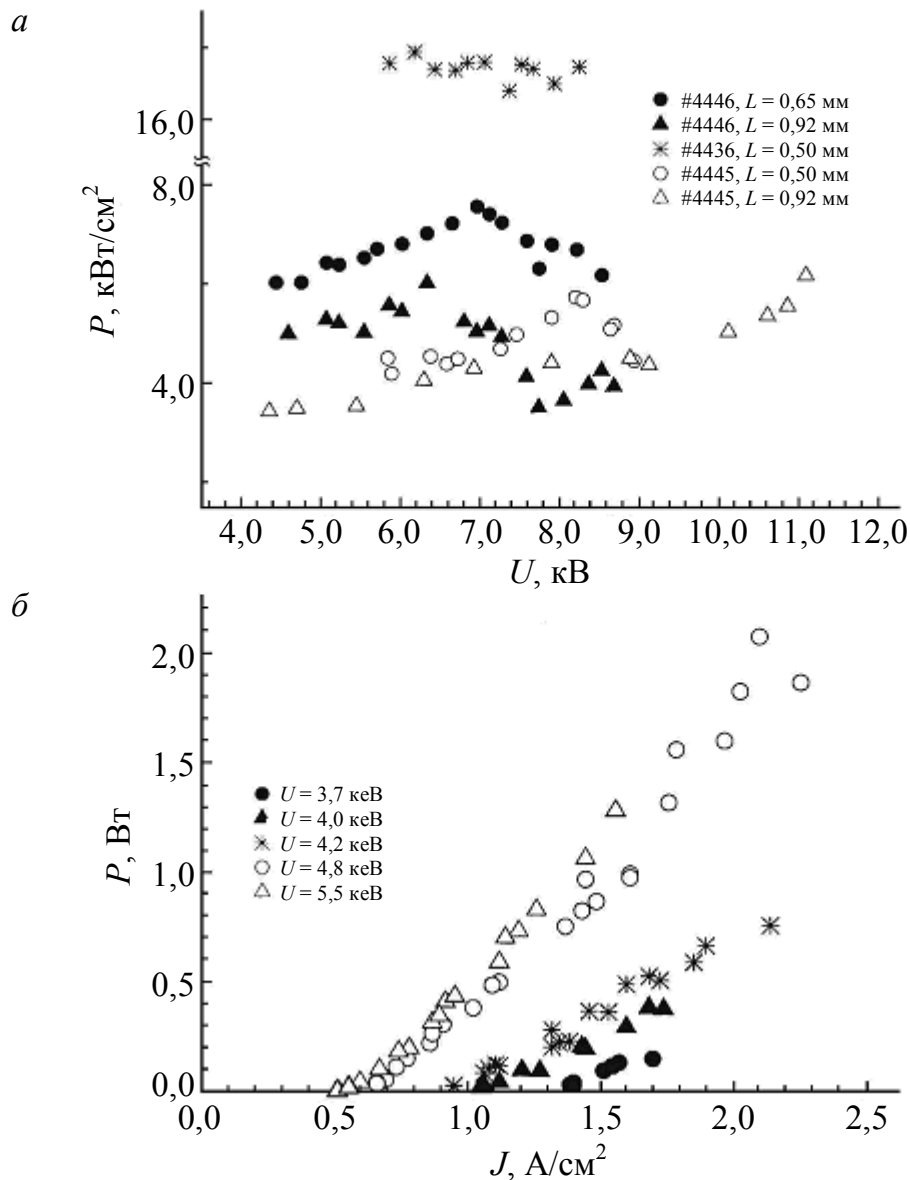


Рис. 5.3. Залежність порогової густини потужності накачки від енергії електронного пучка для різних структур (а); залежність вихідної потужності від густини струму накачки для різних значень енергії електронного пучка для лазера з $L = 0,92$ мм (б) [6]

Для збільшення ефективності перетворення енергії електронного пучка в лазерне випромінювання потрібно узгодити значення робочої енергії пучка з конструкцією напівпровідникової структури. Для кожної енергії пучка існує

оптимальний розмір структури, оскільки за малих значень U частина енергії накачки витрачається в зовнішньому шарі структури, а за великих U гетероструктура прострілюється електронним пучком наскрізь, і значна частина енергії накачки втрачається в підкладці. Ефективності випромінювання 1,6 % з однієї грані кристала при енергії електронного пучка 17 – 21 кеВ було досягнуто при 300 К у разі використання гетероструктури з одним шаром КТ CdSe, розташованих в центрі 10 нм – ZnSe КЯ. Загальна товщина структури становила $\sim 1,1$ мкм при товщині хвилеводу 0,2 мкм [5]. Збільшення товщини хвилеводу до 0,4 мкм і використання структури з трьома однаковими активними шарами КТ CdSe/ZnSe (загальна товщина структури 1,3 мкм) дозволило науковій групі [7, 8] отримати генерацію з ефективністю з кожної грані $\sim 4\%$ за енергії пучка 20 – 22 кеВ. Надалі у роботі [9] подано результати досліджень зеленого лазера (рис. 5.1, б) з накачкою електронним пучком на основі гетероструктури Cd(Zn)Se/ZnMgSSe з 10 активними шарами КТ CdSe/ZnSe, еквідистантно розташованими у хвилеводі на основі короткоперіодної НГ ZnSe/ZnSSe товщиною 0,65 мкм, в якому ефективність перетворення енергії електронного пучка в світло з однієї грані лазерного кристала становила 8,5 %.

Гетероструктури Cd(Zn)Se/ZnMgSSe для лазерів з електронною накачкою вирощено методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) псевдоморфно на підкладках GaAs (001) за температури 270 – 280 °С [10, 11]. Структури містять нижній обмежуючий шар n -типу $Zn_{0,9}Mg_{0,1}S_{0,15}Se_{0,85}$:Cl товщиною 1,6 мкм і верхній нелегований обмежуючий шар такого ж складу товщиною 20 нм, хвилевод у вигляді короткоперіодної НГ 2,4 нм-ZnS_{0,14}Se_{0,86}/0,9 нм-ZnSe загальною товщиною 0,65 мкм, в якому рівномірно розташовані 10 активних шарів, які являють собою КЯ ZnSe шириною 4 нм із шаром КТ CdSe номінальною товщиною 2,5 моношари в центрі КЯ. Використання змінно-напруженої короткоперіодної НГ дозволяє підвищити стійкість всієї структури до механічних напружень, а також захистити активну ділянку від проникнення протяжних і точкових дефектів та їх розвитку у процесі експлуатації лазерної структури.

Виміри проводили за кімнатної температури у поперечній геометрії збудження. Відбиваючі покриття на грані кристала не наносилися. Для накачки використовували імпульсний електронний пучок, тривалість імпульсу накачки становила 50 нс за частоти проходження імпульсів до 10 Гц. Розмір електронного пучка в напрямку, перпендикулярному осі лазерного резонатора, обмежувався діафрагмою розміром 0,25 мм. Енергія електронів могла варіюватися від 10 до 30 кеВ. Спектри генерації реєструвалися за допомогою приймача на основі ПЗЗ-лінійки, закріпленої на виході монохроматора МДР-2. Для вимірювання форми світлового імпульсу і потужності генерації використовувався калібрований коаксіальний фотоелемент ФЕК-22.

На рис. 5.4, а схематично зображено енергетичну діаграму структури, а також просторовий розподіл втрат енергії електронів у ZnSe для пучків відповідно з енергією 7, 15, 24 і 30 кеВ [9].

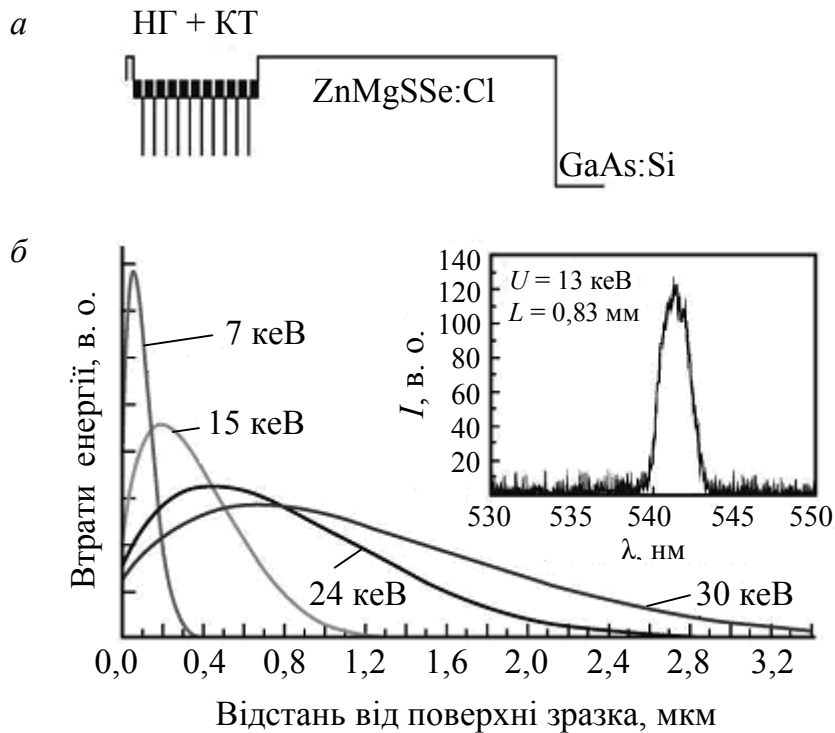


Рис. 5.4. Енергетична діаграма гетероструктури (а); просторовий розподіл втрат енергії електронів у ZnSe для пучків з різною енергією (б) [9]. На вставці – спектр генерації при енергії електронного пучка 13 кеВ і довжині резонатора 0,83 мм

Генерація спостерігалася на довжині хвилі 542 нм при півширині лінії випромінювання 2 – 3 нм. Спектр випромінювання показано на вставці до рис. 5.4, б.

На рис. 5.5 наведено залежності імпульсної потужності випромінювання з одного торця лазера від струму накачки, виміряні за різних значень енергії електронного пучка (вказані на рисунку).

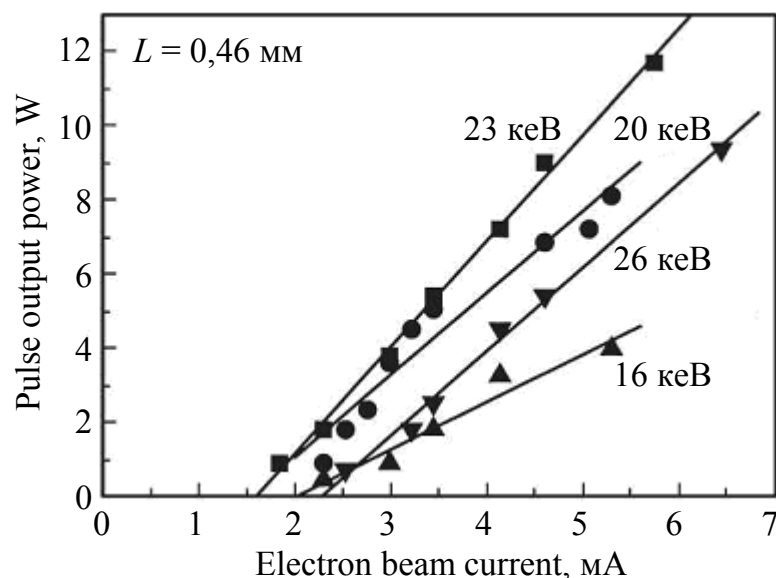


Рис. 5.5. Залежності імпульсної потужності від струму накачки, отримані за різних значень енергії електронного пучка [9]

Довжина резонатора $L = 0,46$ мм, поперечний розмір пучка лазера дорівнює 0,25 мм. Максимальна потужність 12 Вт досягається за енергії електронного пучка 23 кеВ і струмі 5,5 мА. Слід зауважити, що повний струм електронної гармати у цій експериментальній установці зменшується зі зменшенням прискорюючої напруги через вплив на нього просторового заряду пучка.

У зв'язку з цим за великої напруги є можливість забезпечити більше перевищення над порогом, а отже, збільшити потужність генерації. Однак це може привести також і до зростання втрат носіїв у підкладці. Оптимальним рішенням у цьому випадку є модернізація конструкції електронної гармати, що дозволяє збільшувати густину струму електронів у пучку у разі збереження величини прискорюючої напруги в межах 20 – 30 кеВ. На рис. 5.6, *a* подано залежність ефективності випромінювання з одного торця лазерного кристала від струму електронного пучка за значень енергії пучка відповідно 23 і 26 кеВ.

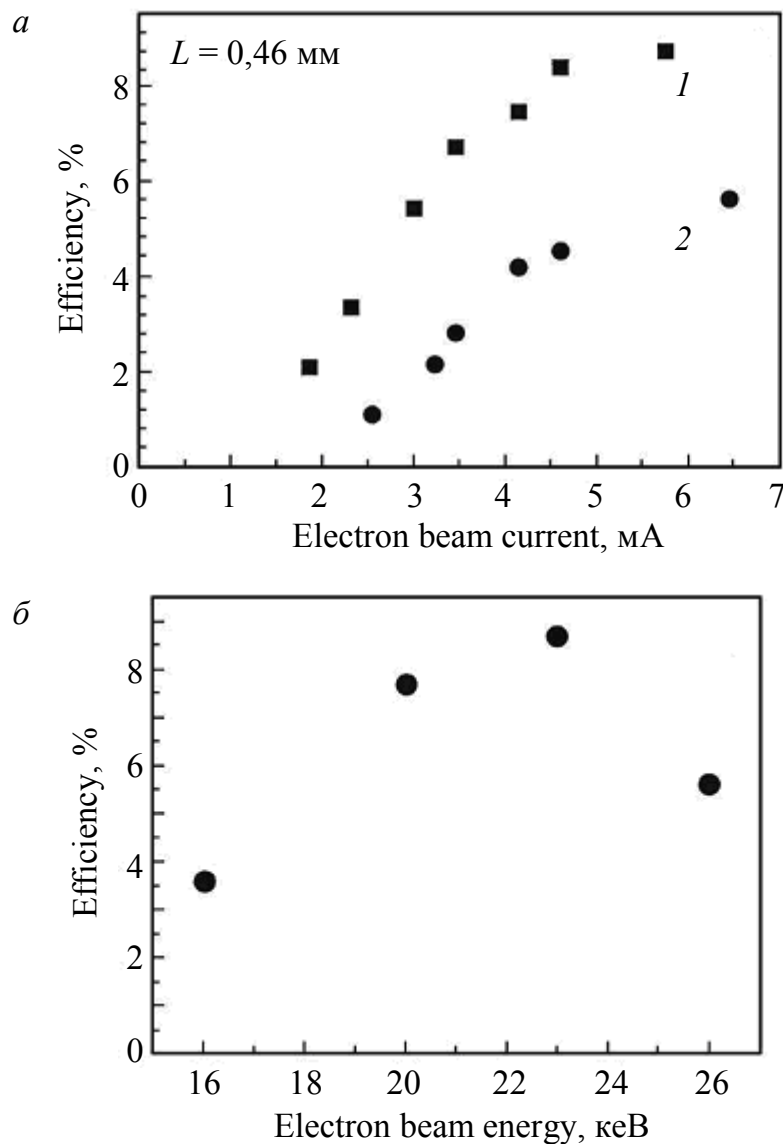


Рис. 5.6. Залежності ефективності випромінювання з одного торця лазера від струму електронного пучка для значень енергії пучка 23 (1) і 26 (2) кеВ (*a*); залежність максимального значення ефективності від енергії електронного пучка (*b*) [9]

Максимальне значення отриманої ефективності ($\sim 8,5\%$) є рекордно великим для лазерів цього типу. Оскільки випромінювання виходить у два боки, справжнє значення ефективності вдвічі більше, тобто $\sim 17\%$. Залежність максимального значення отриманої в експериментах ефективності від енергії електронного пучка наведено на рис. 5.6, б. Зауважимо, що подані на рисунку значення ефективності за малих значень енергії електронного пучка обмежені можливостями експериментальної установки, а саме: сильним взаємозв'язком прискорюючої напруги і струму в електронному пучку.

Подальше вдосконалення лазерних структур на КРС тісно пов'язане з отриманням високоякісних НК CdSe зі строго контрольованими розмірами і формою КТ і, як наслідок, відтворюваними оптичними характеристиками. Природно, що такі потреби стимулюють подальше вдосконалення технологій вирощування, аналіз процесів самоорганізації, оптичних властивостей КТ і механізмів оптичного підсилення в НК [12 – 14]. Практичний прогрес у таких розробках очевидний.

5.2. Лазерні структури з оптичною накачкою

У роботі [15] наведено результати досліджень лазерно-індукованої ФЛ ($\lambda_{\max} = 616 - 628$ нм) НК CdSe/ZnS у розчині і в конденсованій фазі під час збудження потужним випромінюванням видимого і УФ-діапазону. НК CdSe/ZnS були отримані методом високотемпературного синтезу з металорганічних сполук, середній розмір яких становив ~ 4 нм.

Морфологію поверхні такої структури подано на рис. 5.7, а. Залежно від виду НК спектри ФЛ таких плівок змінюються, що, в свою чергу, обумовлює і зміну положення максимуму лазерної лінії випромінювання (рис. 5.7, б).

На рис. 5.8 подано залежність інтенсивності ФЛ у такій структурі від потужності накачки та зміна спектрів ФЛ у разі переходу від спонтанного випромінювання до вимушеного, яке відбувається за потужності накачки 60 мкВт.

У роботі [17] наведено результати щодо створення вискоефективного компактного лазерного конвертера, що працює в зеленому спектрі випромінювання на основі структури CdSe/ZnSSe/ZnMgSSe (рис. 5.9). Відповідну залежність інтенсивності ФЛ такого конвертера від потужності накачки наведено на рис. 5.10. Як видно з рисунка, перехід від спонтанного випромінювання до лазерного відбувається за величини потужності накачки 1,58 Вт (на рис. 5.9 і 5.10 збережено авторське позначення досліджуваної структури #4452). Це значення можна істотно зменшити (до величини 0,8 Вт), використовуючи в конверторі п'ять плівок з КТ CdSe [17].

КТ CdSe з метою формування оптичних характеристик вводять не тільки в ділянку випромінювальних КЯ СР, але й в активні ділянки лазерних інжекційних діодів нового покоління. Цей напрямок є дуже перспективним [18 – 20]. Слід зауважити, що такі діоди для зеленої ділянки спектра випромі-

нювання істотно відрізняються від класичних аналогів. За допомогою технології МПЕ на підкладках GaAs формуються багатошарові композиційні плівкові структури на основі ZnSe, при цьому в деякі активні епітаксійні шари імпантуються КТ CdSe [18, 19]. В інших випадках бінарні плівки ZnSe замінюють на плівки потрійних ZnSSe і навіть четверних сполук MgZnSSe, CdZnSSe [20]. При цьому, як і в роботах [18, 19], окремі епітаксійні шари таких діодів містять імпантат у вигляді КТ CdSe. Схематичні структури таких інжекційних діодів та їх спектри ФЛ подано на рис. 5.11 і 5.12.

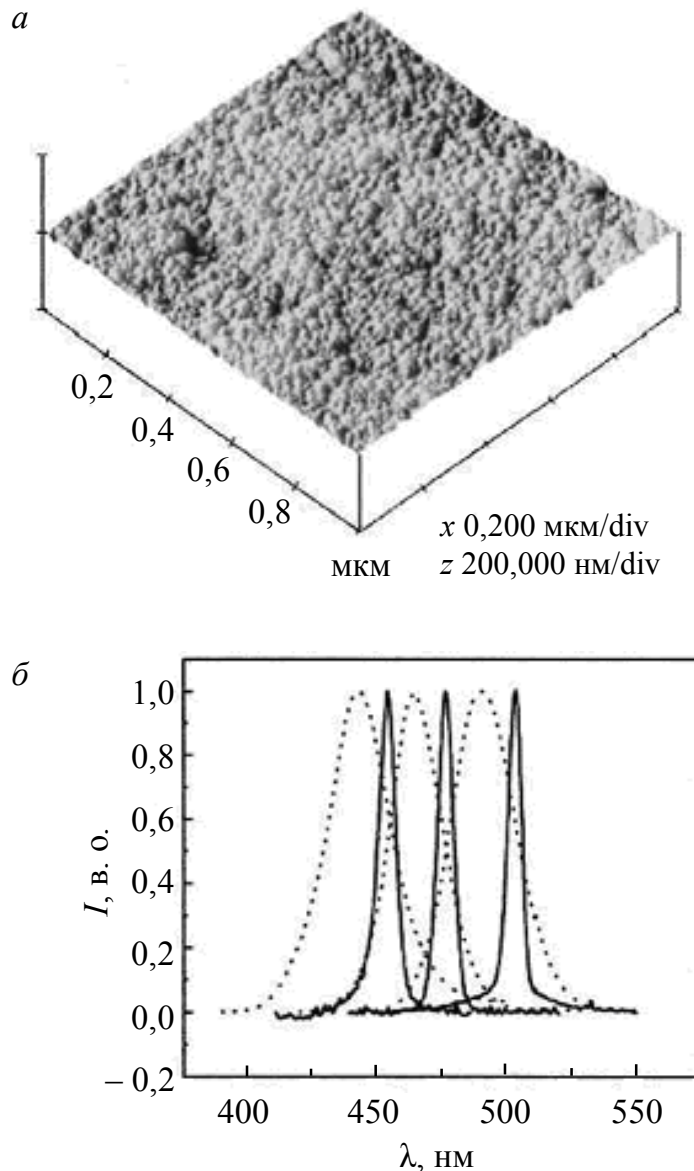


Рис. 5.7. Морфологія поверхні плівкової напівпровідникової структури з НК CdS/ZnS, вкрапленими в Si матрицю (а); перебудовувані спектри ФЛ НК CdS/ZnS в Si матриці (пунктирні лінії), яким за $T = 300$ К відповідають лазерні піки ФЛ (суцільні лінії) з максимумами 454, 477, 503 нм (півширина спектрів ФЛ при переході від спонтанного випромінювання до лазерного зменшується з 25 до 5 нм) (б) [16]

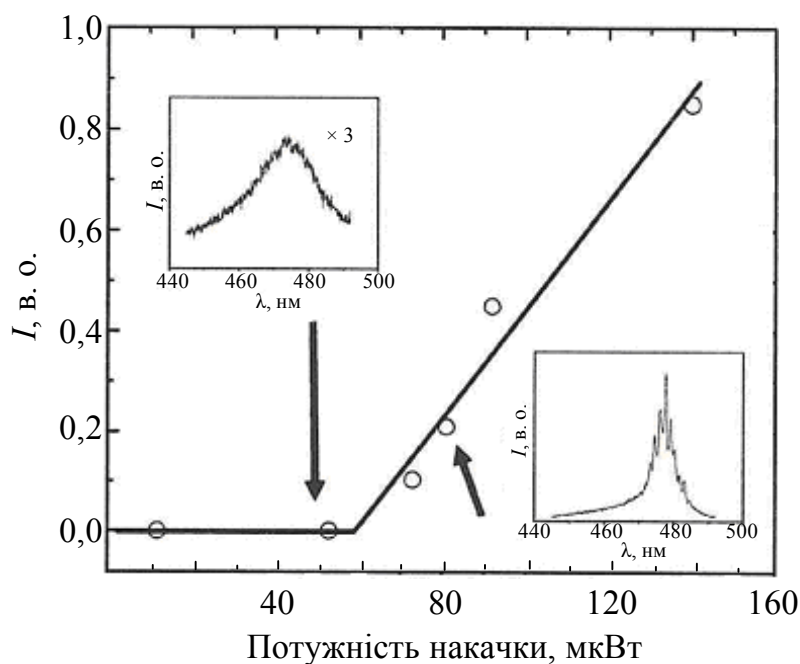


Рис. 5.8. Залежність інтенсивності ФЛ НК CdS/ZnS у Si матриці від потужності накачки (на вставках – спектри ФЛ досліджуваного об’єкта на ділянках спонтанного і лазерного випромінювання) (за даними роботи [16])

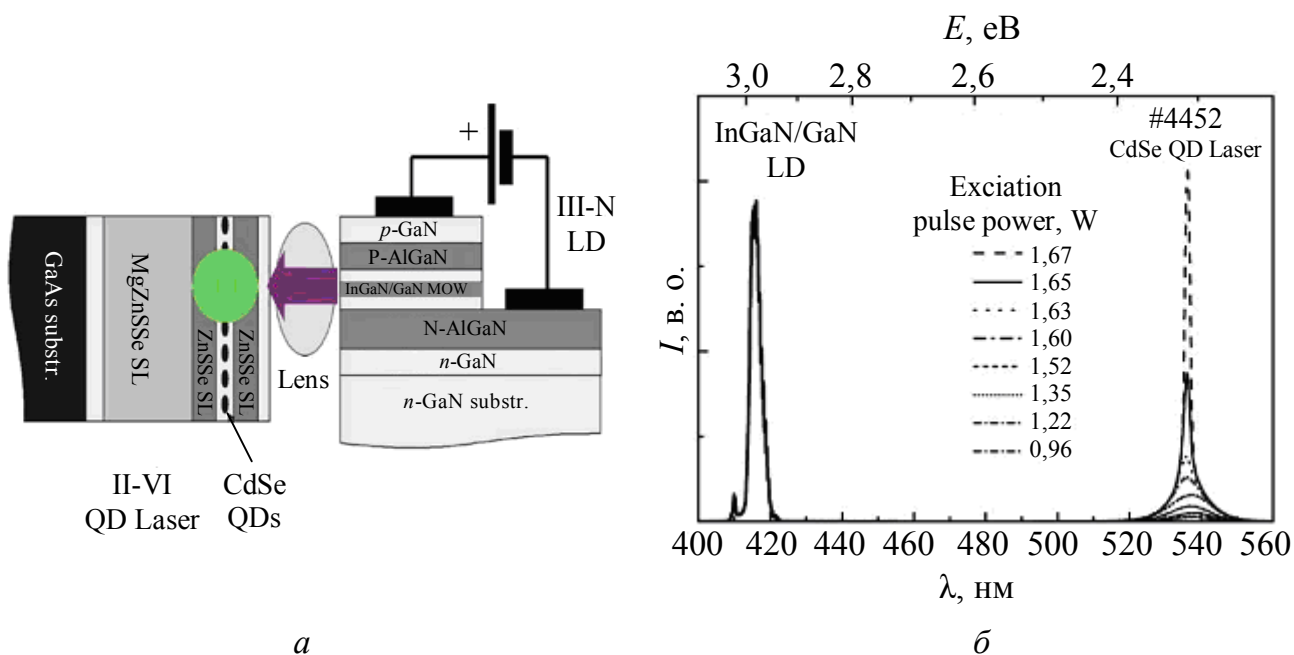


Рис. 5.9. Схематична структура лазерного конвектора (а), що містить дві плівки з КТ CdSe (товщина 0,41 нм), і динаміка зміни його спектрів ФЛ (б) під дією оптичного збудження ($\lambda = 416$ нм) промислового InGaN/GaN лазерного діода (його спектр випромінювання наведено на рисунку) за різної потужності імпульсного збудження ($T = 300$ К) [17]

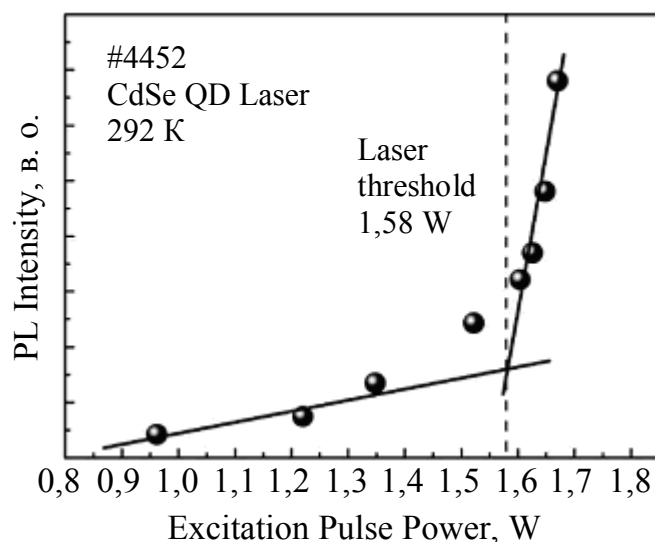


Рис. 5.10. Залежність інтенсивності ФЛ лазерного конвертора від потужності накачування [17]

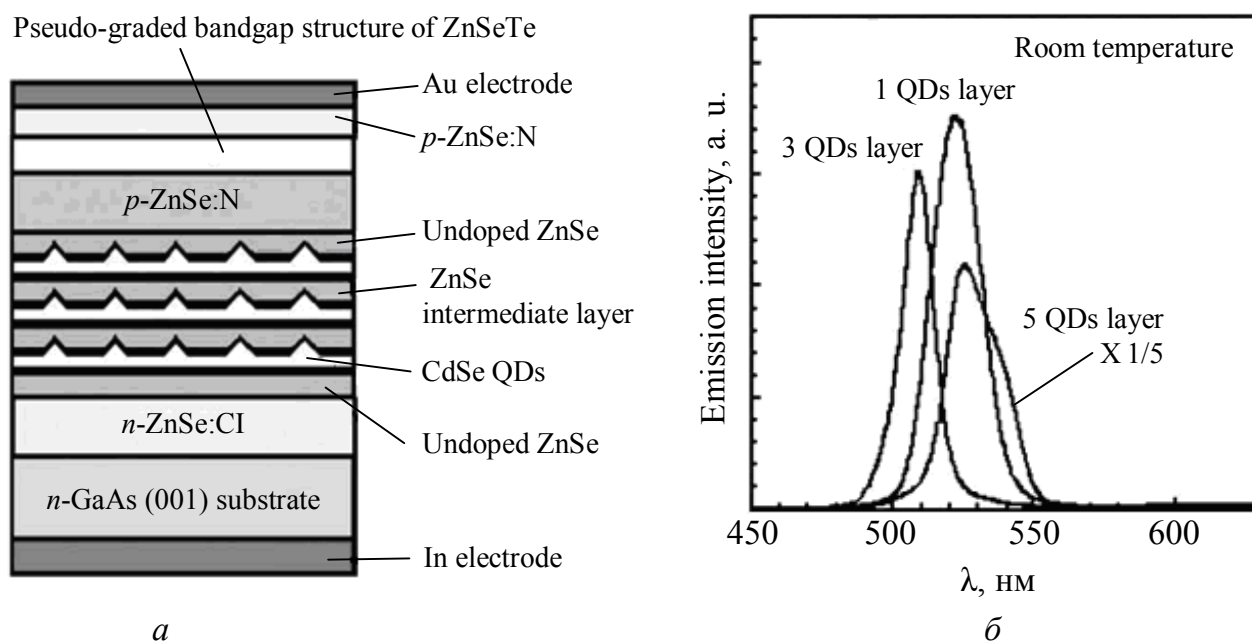


Рис. 5.11. Схематична структура інжекційного лазерного діода (*a*) і його типові спектри ФЛ (*б*) за $T = 300$ K, величина прямого струму 20 мА [19]

КТ ZnSe, ZnS та ZnO також можуть бути використані в лазерних системах, при цьому їх властивості досліджені менш детально, ніж властивості КТ CdSe.

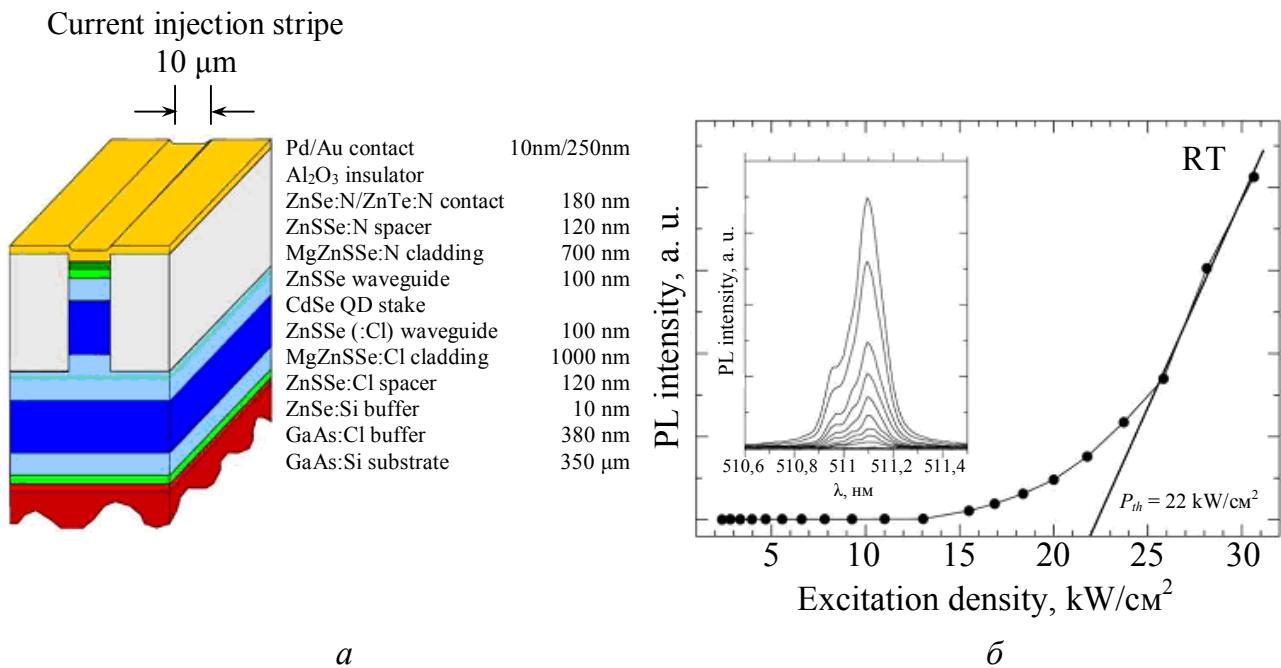


Рис. 5.12. Схематична структура інжекційного лазерного діода (а) і динаміка зміни його спектра ФЛ (б) при $T = 300$ К (вище порога збудження 22 кВт/см^2 спектр ФЛ трансформується у вузьку лінію випромінювання) (за даними роботи [20])

5.3. 2D-лазери

Останнім часом спостерігається підвищений інтерес до створення низькопорогових двовимірних (2D) лазерних джерел з відносно низьким порогом збудження, так званих поверхневих лазерів. Перевага при переході від 3D до 2D низьковимірних систем полягає у зростанні ключових величин – енергії зв'язку екситонів та критичної температури електронно-діркової плазми у порівнянні з об'ємом. Функціонування 2D-лазерів, виготовлених на основі GaAs-AlGaAs, переважно стосувалось криогенних температур. Тому для подальшого розвитку елементної бази сучасної оптоелектроніки виникає потреба у «поверхневих електронно-діркових» структурах, здатних до лазерної генерації за кімнатних температур. Тут вже є певні досягнення у виявленні лазерної генерації у ближньому ІЧ-діапазоні (1132 нм) на основі моношарів діхалкогенідів перехідних металів, наприклад, MoTe_2 в інтегральному сполученні із кремнієвою нанорозмірною кюветою [21]. Природньо, що у випадку напівпровідників перспективними є матеріали з високою енергією зв'язку екситонів і відповідно високою критичною температурою існування 2D електронно-діркового конденсату. Найбільш придатним матеріалом для досліджень 2D-лазерів за кімнатних температур вважається напівпровідник ZnO.

У роботі [22] проаналізована можливість створення «низькопорогових» 2D-лазерів у шаруватих гетероструктурах, у яких формується двовимірна електрон-діркова плазма (ЕДП). Проведене детальне дослідження спектра оптичного підсилення в гетероструктурі з двовимірною квантовою ямою. Показано, що за умов одночасного співіснування 3D- та 2D-ЕДП,

стимульоване випромінювання формується головним чином у 2D-ЕДП, поріг лазерного збудження, за якого починається оптичне підсилення, для 2D-ЕДП на два порядки величини нижчий, ніж для 3D-ЕДП, а відповідний коефіцієнт оптичного підсилення – у 2,5 рази вищий.

Авторами роботи [22] запропоновано новий напрямок побудови 2D-лазерів на основі поверхневого екситонного конденсату у широкозонному напівпровіднику ZnO за некріогенних температур. Показано, що екситонний конденсат отримується в приповерхневих шарах ZnO за рахунок центрів локалізації екситонів, які створюються в тому числі завдяки зовнішніх чинників. Також розглядаються інші чинники, зокрема ефект Перселла, сили дзеркального відображення, а також ефект квантового обмеження, які призводять до значного збільшення енергії зв'язку екситонів. За умов 2D це сприяє стимульованій генерації, завдяки синфазності екситон-поляритонних хвиль, яка виникає ще до досягнення інверсної населеності. Зроблені висновки про перспективність розробки лазерного 2D-УФ-джерела на основі напівпровідника ZnO з рекордним значенням енергії зв'язку для екситонів, локалізованих на поверхні, а також про можливість формування активної шаруватої лазерної речовини квазі-2D-розмірності.

Двовимірні лазери привертають велику увагу з низки причин: висока ефективність, низька потужність збудження, гнучкість змін параметрів і т. д. Проте, деякі труднощі додаються тут, як правило, через проблеми з реалізацією 2D «робочої лазерної речовини», високої вартості технології виготовлення тощо. Особливості поведінки двовимірної електронно-діркової рідини (2М-ЕДР) та її характеристики порівняно з 3М-ЕДР детально описані в раніше опублікованих роботах [23 – 25]. Згідно з теорією колективно взаємодіючих електронів і дірок, виникнення ЕДР пояснюється тим, що внаслідок багаточастинкових обмінної та кореляційної взаємодій електронів і дірок енергія зв'язку в рідині (в конденсованому стані) на пару частинок виявляється більшою, ніж енергія зв'язку екситонів. Енергія конденсації E_c має вигляд

$$E_c = E_{kin} - E_{coul} = E_F - (E_{cor} + E_{exch}), \quad (5.1)$$

де E_{kin} – кінетична енергія; $E_{pot(coul)}$ – потенціальна енергія; E_F – рівень Фермі; E_{cor} – кореляційна енергія; E_{exch} – обмінна енергія.

Величини кінетичної (антизв'язуючої) енергії, а також зв'язок кулонівської кореляції та обміну енергією зв'язку входять з протилежними знаками. Ідеальний газ перетворюється в систему взаємодіючих квазічастинок (екситонів) за досить високої екситонної щільності $n_{cr} \geq r_{ex}^{-3}$ з пороговою концентрацією, що визначається за формулою:

$$n_{cr} = 4 \left(\frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{E_n + E_p - E_{ex}}{kT} \right), \quad (5.2)$$

де E_n , E_p – квазі-рівні електронів та дірок відповідно; E_{ex} – енергія зв'язку екситонів.

Діапазон температур, в якому можлива конденсація, обмежується умовою $kT < E_{ex}$. Таким чином, для підвищення критичної температури фазового переходу газ-рідина слід збільшувати енергію зв'язку екситону. Критична температура фазового переходу газ-рідина першого роду має вигляд:

$$kT_{cr} \approx 0,1E_{ex}. \quad (5.3)$$

Ця умова вказує на прямий шлях підвищення температури створення ЕДР. Виявилось, що у разі однієї долини (в зоні провідності і у валентній зоні) значення енергії основного стану 2М-ЕДР в чотири рази більше за абсолютною величиною значення енергії основного стану 3М-ЕДР.

Таким чином, 2М-ЕДР виявляється більш стабільною по відношенню до розпаду, ніж 3М-ЕДР. Збільшення енергії основного стану 2М-ЕДР викликано зменшенням значення середньої відстані між частинками в 2М-ЕДР (r_s) порівняно з 3М-ЕДР (r_v). Внаслідок цього середні значення притягуючої кулонівської взаємодії і її вклад в енергію основного стану відповідно зростає: $-e^2/r_s > -e^2/r_v$. Крім того, в двомірному випадку взаємодія електрона і дірки екранується меншою кількістю частинок, ніж в тримірному. Слід зазначити, що привабливість ZnO, як активного лазерного матеріалу за кімнатних температур уже засвідчилася експериментальними результатами у 3D-випадку.

Нижче ми описуємо запропоновану нову 2D-схему поверхневого «електронно-діркового» екситонного лазера. На початку 1980-х років автори робіт [23, 24] теоретично розрахували і експериментально показали, що при збудженні електронно-діркової рідини, зокрема, в ZnO (див. рис. 5.13, 5.14) енергія зв'язку екситонів у приповерхневих шарах E_{exs} помітно вища, ніж в об'ємі E_{exv} . З фазових діаграм (див. рис. 5.13) видно, що температурний максимум існування електронно-діркового конденсату в об'ємі ZnO досягає близько 80 К, а в приповерхневому випадку – близько 120 К.

Зазначене вище якісно корелює зі спектрами фотолюмінесценції для цих двох випадків (див. рис. 5.14), які демонструють відносно звуження смуг і деяке зміщення їх максимумів у бік вищих енергій зв'язку. Крім того, залежність інтенсивності ФЛ I_{pl} від інтенсивності збудження [24] $I_{pl} \sim (P)^n$ показує значну різницю в їх нахилах n : більш крутий суперлінійний нахил ($n_v \sim 1,5$) в об'ємному випадку (крива Q_1) і дещо слабкіший нахил ($n_s \sim 1,2$) у приповерхневому випадку (крива Q_s , рис. 5.15). Ця різниця у нахилах вказує на домінування різних типів випромінювальної рекомбінації: об'ємної або поверхневої. Зазначене вище стосується спонтанного випромінювання. При досягненні вимушеного випромінювання, зокрема, в тонких приповерхневих шарах GaAs, залежності $I(P)$, по-перше, має місце пороговий характер, по друге, спостерігається різке зростання інтенсивності люмінесценції I залежно від рівня збудження P , рис. 5.16. Крім того, поріг стимульованої генерації для 2D-випадку (крива 2) на порядок менше порівняно з об'ємним випадком (крива 1).

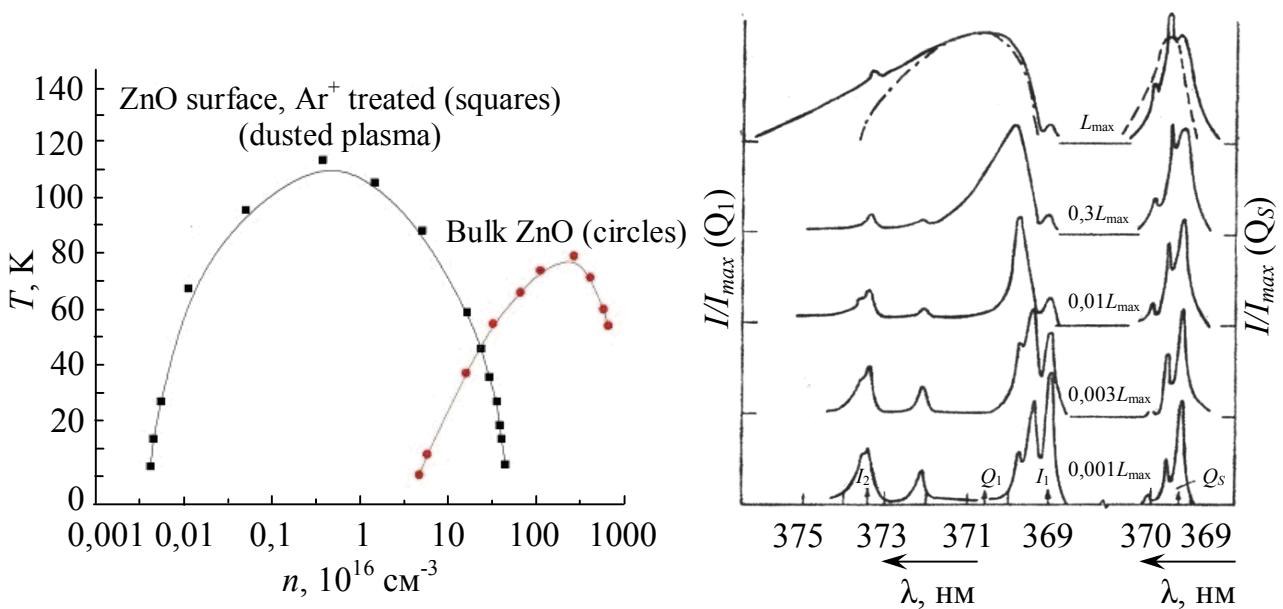


Рис. 5.13. Фазова діаграма дво- (зліва) і три- (справа) вимірної електронно-діркової рідини в ZnO [25]

Рис. 5.14. Спектр фотолюмінесценції до (зліва) і після (справа) йонного бомбардування ZnO за різних рівнів збудження [23]

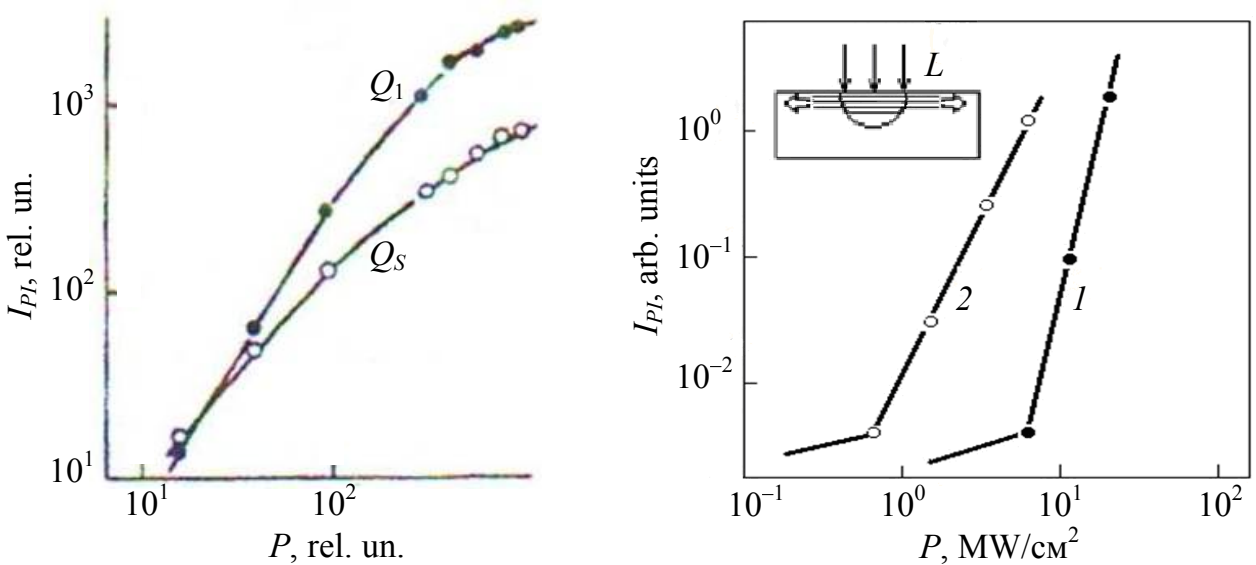


Рис. 5.15. Залежність інтенсивності ФЛ від інтенсивності збудження вихідних (Q_1) і йонно-опромінених зразків (Q_s) ZnO [24]

Рис. 5.16. Залежність інтенсивності стимульованого випромінювання 3D-ЕДП в GaAs (1) і квазі-2D-ЕДП у структурі Si₃N₄-GaAs (2) від інтенсивності збудження. На вставці – схематичне зображення розширення квазі-2D-ЕДП за межі діапазону збудження

Різниця у порогах, а також у ефективності генерації пояснюється дією декількох чинників:

- відомий ефект Перселла, згідно з яким інтенсивність випромінювання

пропорційна інтенсивності спонтанного випромінювання осцилятора, помноженої на коефіцієнт Перселла;

– збільшення добротності резонатора Q за рахунок зменшення числа мод i , як наслідок, звуження сумарної напівширини смуги випромінювання у разі зменшення товщини шару;

– дія сил зеркального відображення екситонів від межі поділу із зовнішнім середовищем;

– зв'язування екситонів на центрах конденсації (подібно до «запорошеної» газової плазми), що приводить до значного збільшення сили осцилятора.

Ефект зростання енергії зв'язку починається з деякої відстані z від межі поділу (з паралельним їй розташуванням дипольного моменту). Це допускає існування проміжної (між 2D і 3D) шаруватої системи, яка може відповідати одному шару, або декільком міжшаровим площинам. У граничному випадку «шаруватий» екситон переходить у двовимірний (моношар) з енергією зв'язку відповідно

$$E_{ex} = 4(R_e = q^4 \mu^* / 2e^2 \hbar^2)$$

та радіусом

$$r_{ex} = \hbar^2 \varepsilon / 4\mu^* q^2.$$

Численні експерименти довели існування поверхневого електронно-діркового конденсату за рахунок захоплення екситонів локальними центрами. [23]. Останні утворювались точковими дефектами – центрами зв'язування екситонів, які створюють у своєму розташуванні таку специфічну двовимірну «запорошену плазму». Оцінки показали, що щільність центрів конденсації становить $N_{cc} \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$, що відповідає радіусу e-h-краплі $r \sim 10^{-6} \text{ см}$ ($r = 3\tau v_T N_{cc} / 4n_0$), де τ – час життя екситону; v_T – швидкість.

Слід зазначити, що експериментальна реалізація класичних 2D-лазерів здійснюється переважно в резонаторах латерального типу (рис. 5.17), оскільки резонатори вертикального типу потребують товщини шару активної речовини не менш як $\lambda/2$, що неспівмірно з радіусом екситону ($d \leq 10 \text{ нм}$). Розв'язання цього протиріччя вбачається шляхом: 1) використання в резонаторній кюветі активної лазерної речовини шаруватого типу (полішарова структура) з товщиною $d \geq \lambda/2$, або 2) кругового 2D-резонатора у вигляді моно- або поліатомного шару, в яких світлове поле збуджується у «галереї шепочучих мод» зовнішньою оптичною накачкою (рис. 5.17).

У таких системах лазерний ефект досягається за участю частинок статистики Бозе–Ейнштейна: бозонів, фотонів, екситонів, фононів, поляритонів (на відміну від ферміонів, як у звичайного лазера) з максимальною лазерною ефективністю. Суть полягає в тому, що в континуумі екситон-поляритонне фазування хвиль відбувається навіть за відсутності інверсії населеності [26]. Отже, очікується, що пороги стимульованого випромінювання будуть набагато нижчими, ніж у традиційних лазерів, що працюють на частинках статистики Фермі–Дірака [26].

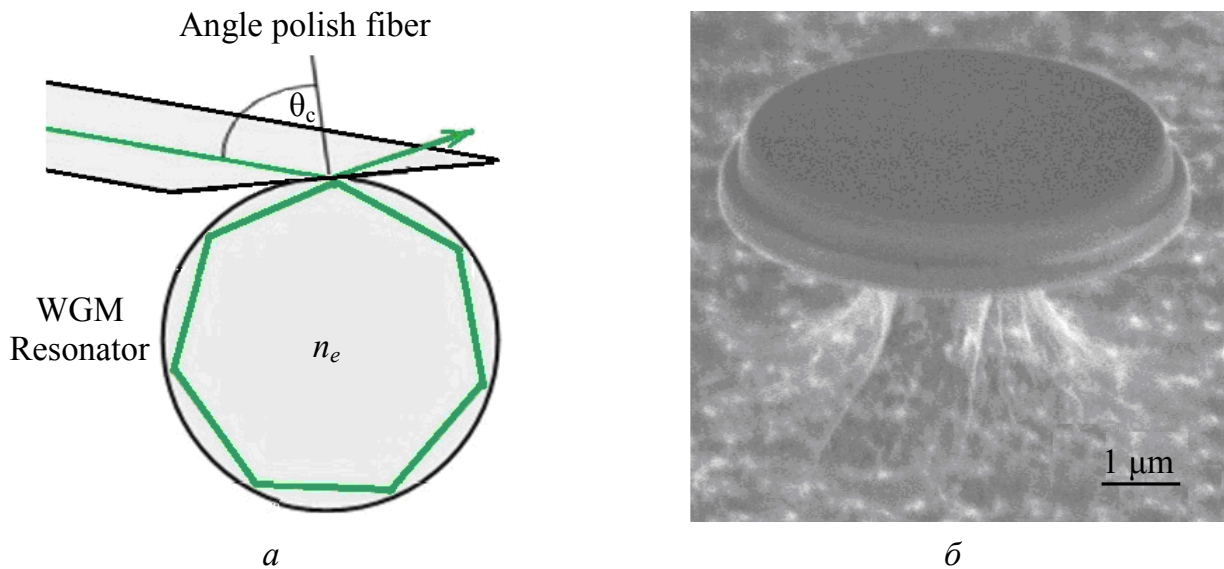


Рис. 5.17. Схематичне зображення латерального типу збудження (а); SEM-зображення мікродиску (б) [26]

На користь розвитку цього напрямку виявилися експериментальні результати роботи [27] (рис. 5.18). Було отримано збудження лазерної генерації на довжині хвилі 0,397 мкм (3,12 еВ) при оптичній накачці азотним лазером (0,337 мкм) за кімнатної температури. Механізм стимульованого випромінювання в ZnO вимагає ефективної випромінювальної рекомбінації оптично збуджених електронів і дірок. Це можливо лише за досить високої чистоти кристалів, незначних порушеннях у стехіометрії шарів ZnO. З цієї причини більшість результатів по вимушеній ФЛ в ZnO отримувалися на високоякісних епітаксійних плівках ZnO, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії на кристалічних підкладках сапфіру (0001) [28], а також на плівках, вирощених методом імпульсного лазерного осадження. Обидва методи давали монокристалічні плівки ZnO з оптично гладкою поверхнею, що істотно сприяло початку режиму генерації.

У наведеному дослідженні [27] досягнуто стимульоване випромінювання полікристалічних шарів ZnO з оптичною накачкою, виготовлених на аморфних підкладках за допомогою звичайного методу магнетронного осадження. Використання структур посередньої якості вимагає компенсації оптичних втрат через безвипромінювальну рекомбінацію при високій дефектності. Справа в тому, що незважаючи на належну стехіометрію сформованого шару у разі магнетронного осадження присутня значна аморфна фаза. З цієї причини структури піддавалися термічному відпалу на повітрі за температури 800 °С. В результаті отримувалися полікристалічні плівки з зерном 50 – 60 нм, оптично гладкою поверхнею та ефективною люмінесценцією. У такій структурі (рис. 5.18), бажано посилення поздовжньої моди (III), зв'язаної тільки в шарі ZnO (показник заломлення $n_3 = 2$), а інтенсивності мод (тип II), (тип I), зв'язаних з двома шарами: повітря ($n_1 = 1$) і SiO₂ ($n_2 = 1,5$) гасяться за допомогою інтерференції Фабрі–Перо. Це вимагає наявності ізоляційних (не абсорбуючих світло) сусідніх шарів: повітря ($n_1 = 1$) та SiO₂ ($n_2 = 1,5$) на протилежних боках

плівки. Значна різниця в показниках заломлення шарів (на відміну від випадків осадження на сапфіровій підкладці) передбачає ефективне відбивання від інтерфейсів та інтерференції між хвилями, що входили до шару ZnO. Умова присутності тільки однієї моди (тип III) у шарі генерації полягає в тому, що фазовий зсув на один прохід відбитого променя повинен бути кратним π .

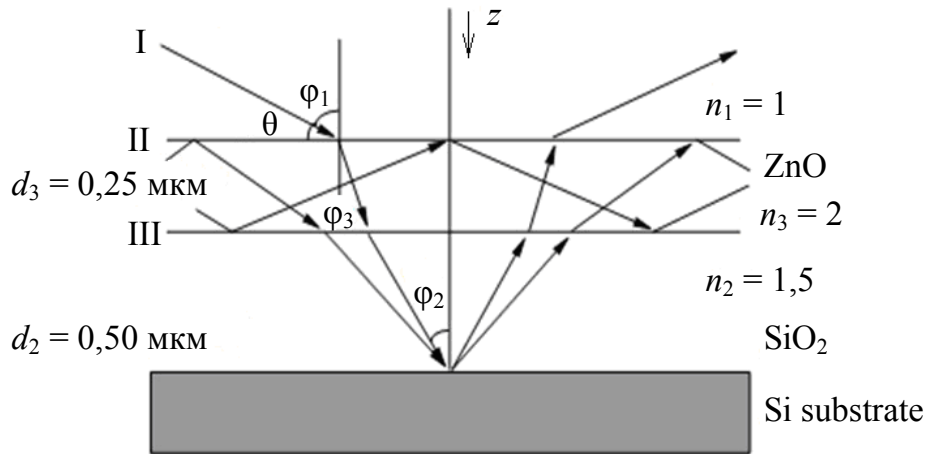


Рис. 5.18. Схема наноструктури, використаної для лазерної генерації при оптичній накачці (n_1, n_2, n_3 – показники заломлення шарів; d_2, d_3 – товщини шарів) [27]

Інтерференційне гасіння радіаційних мод (тип I) передбачає мінімізацію інтерференції для пучків з довжиною хвилі 400 нм (енергія фотонів 3,12 еВ), що поширюється в напрямку, перпендикулярному до інтерфейсів, тобто вздовж осі z . Ця умова виконується, коли подвоєна сума довжин оптичних шляхів для шарів оксиду цинку та оксиду кремнію дорівнює непарному числу напівхвиль. Правильність цього методу гасіння небажаних радіаційних мод у структурі була перевірена вимірюванням спектрів відбивання світла ламп розжарювання для різних кутів падіння (рис. 5.19). Видно, що мінімум відбивання спостерігається саме для довжини хвилі 3,12 еВ (крива 5) при нормальному падінні ($\varphi = 90^\circ$), що підтверджує факт антифазного підсумовування відбитої і падаючої хвиль.

На рис. 5.20 зображено залежність інтенсивностей смуг екситонної люмінесценції (ЕЛ) та електронно-дірковї плазми (ЕДП) від інтенсивності оптичної накачки P азотним УФ-лазером ($\lambda = 337$ нм, $h\nu = 3,68$ еВ). Зростання інтенсивності лінії ЕДП майже на два порядки при P більше $5,5$ МВт/см² вказує на початок стимульованої люмінесценції та оптичного підсилення світла на $\lambda = 397$ нм ($h\nu = 3,12$ еВ).

Отже, для екситонної смуги з максимумом при $h\nu = 3,25$ еВ (крива 1) відхилення залежності від лінійного закону невелике. Навпаки, підсилення смуги ЕНР з піком при $h\nu = 3,12$ еВ (крива 2) зростає майже на 2 порядки величини і, очевидно, свідчить про появу вимушеної люмінесценції.

У розглянутому випадку обрана товщина плівки ZnO є сприятливою для виникнення генерації завдяки наявності тільки однієї зв'язаної моди III і відсутності поширення збуджених носіїв з ділянки, в якій поглинається випромінювання оптичної накачки (0,1 – 0,2 мкм).

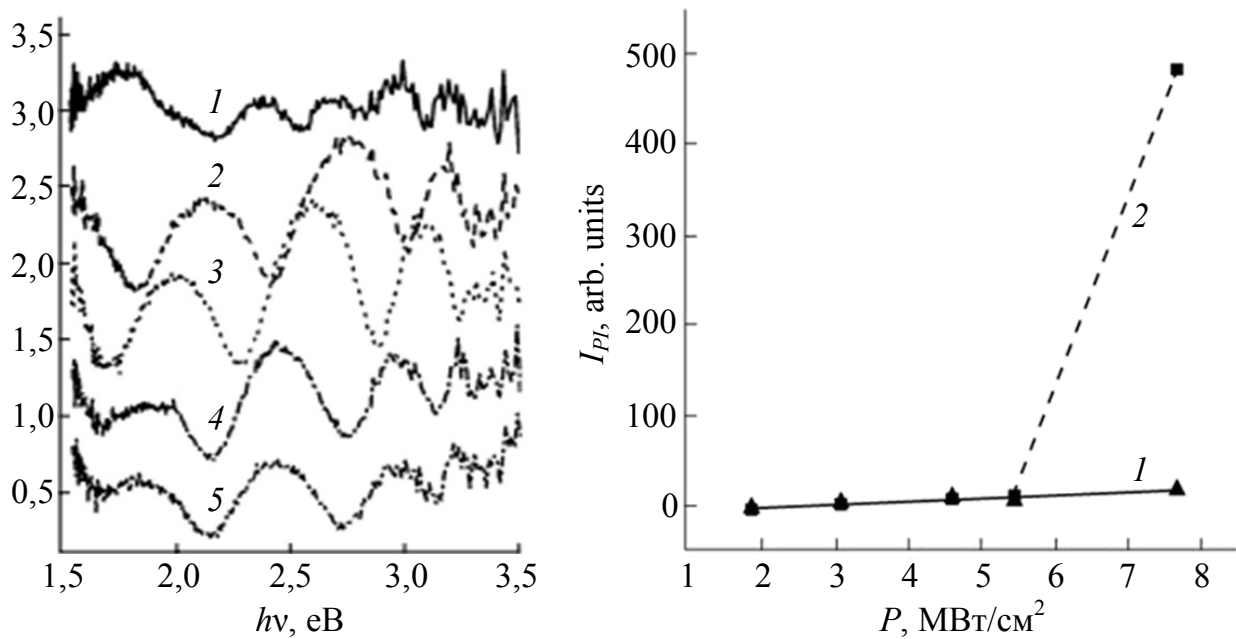


Рис. 5.19. Спектри відбивання структури ZnO-SiO_2 з товщиною шару ZnO 0,25 мкм для різних кутів падіння світла на поверхню плівки: (1) 10°, (2) 30°, (3) 50°, (4) 70°, (5) 90°; $T = 300 \text{ K}$

Рис. 5.20. Залежність інтенсивності ліній екситонної (1) і ЕДП (2) ФЛ у структурі $\text{ZnO-SiO}_2\text{-Si}$ від густини потужності випромінювання азотного лазера за $T = 300 \text{ K}$ [27]

Подальша мініатюризація елементів оптонаноелектроніки, принаймні, по одній із координат є використання можливостей 2D-розмірності, коли один із розмірів стає співставним з Боровським радіусом екситону.

Таким чином, на основі порівняння теоретичних розрахунків та експериментальних результатів, зокрема, із фазових діаграм, вказано можливість суттєвого підвищення енергії екситонного зв'язку в тонких плівках ZnO . Наведено спосіб досягнення вимушеної генерації УФ-діапазону в неепітаксialних тонких шарах ZnO посередньої якості, одержаних магнетронним осадженням на аморфний субстрат SiO_2 . Структури типу $\text{ZnO-SiO}_2\text{-Si}$, які складаються з шарів з різними показниками заломлення, є ефективними для досягнення оптичного підсилення. Подальше покращення ефективності УФ-лазерної генерації в структурі $\text{ZnO-SiO}_2\text{-Si}$ очікується завдяки формуванню полікристалічних шарів з пониженою дефектністю шляхом термічного відпалу.

РОЗДІЛ 6

ГІБРИДНІ НАНОСТРУКТУРИ З КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ A_2B_6 І МЕТАЛЕВИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ

6.1. Формування напівпровідникових і металевих наноструктур

Серед найбільш поширених методів отримання нанооб'єктів, які швидко прогресують останнім часом (наприклад, методи хімічних реакцій у твердому тілі [1], газофазного синтезу наночастинок [2, 3], електронно-променевої та йонно-променевої нанолітографій [4], молекулярно-променевої епітаксії, лазерного розпилення [5], золь-гель синтезу наночастинок [6]), методи колоїдної хімії займають особливе місце, оскільки дозволяють не тільки синтезувати нанооб'єкти з різноманітних матеріалів (металів, напівпровідників, діелектриків-оксидів), але й отримувати нанооб'єкти самих різних форм, розмірів і композицій [7]. Зазвичай, навіть найпростіші колоїдні наночастинки (НЧ) складаються з неорганічного ядра та органічних молекул, що пасивують поверхню НЧ, забезпечують стабілізацію їх розмірів і форми, а також контролюють взаємодію між НЧ, не дозволяючи відбуватись процесам їх злипання. Можливість окремо керувати цими двома компонентами колоїдних НЧ значно полегшує регулювання їх властивостей і навіть може мати наслідком появу нових властивостей, які є виключно результатом синергетичної взаємодії неорганічного ядра НЧ і органічної оболонки. Це робить методи колоїдної хімії універсальнішими, значно дешевшими і водночас здатними забезпечити легше отримання високоякісних наноструктур, ніж інші методи. Завдяки суттєвому збільшенню відношення поверхні до об'єму в НЧ малих розмірів, поверхнева енергія здатна суттєво модифікувати кристалічну фазу всередині таких НЧ і навіть привести до формування кристалічних фаз, які є метастабільними в об'ємному матеріалі. Крім того, взаємодія поверхневих органічних молекул з неорганічним ядром НЧ може дуже впливати на випромінювальні і безвипромінювальні процеси в колоїдних НЧ і, як наслідок, на їх люмінесцентні характеристики. Кращу пасивацію і більший квантовий вихід люмінесценції забезпечує формування НЧ типу «ядро – оболонка» з гетеропереходом на межі поділу, наприклад, CdSe/ZnS [8], CdSe/CdS [9], квантовий вихід ФЛ яких на даний час досягає 85 – 95 %. Суттєво змінює люмінесцентні характеристики і легування НЧ, зокрема, перехідними і рідкоземельними металами [10 – 12]. Формування колоїдних НЧ і їх інкорпорація в твердотільні матриці складається з кількох етапів хімічних і температурних обробок, коли кожний попередній етап визначає особливості протікання наступних етапів і відповідно ізотропність чи анізотропність росту наночастинок, кінцеві розміри, форму та їх розкид, наявність і ступінь напружень на поверхні чи гетеромежах, тип кристалічної фази, наявність

дефектів та домішок усередині і на поверхні НЧ, характеристичні випромінювальні і безвипромінювальні часи та інші параметри. Розуміння впливу цих етапів на кінцевий результат все ще залишається досить фрагментарним, незважаючи на суттєвий об'єм накопичених знань та успіхи у формуванні різноманітних колоїдних наночастинок. Тому повне використання потенціалу цієї технології ще потребує подальших зусиль як в експериментальному, так і в теоретичному плані. Встановлення оптимальних параметрів та топології наноструктур, що дають змогу максимально підсилити комбінаційне розсіювання світла (КРС), екситон-плазмонну взаємодію, поглинання і випромінювання та інші оптичні явища (в тому числі і нелінійні) за рахунок резонансного збудження локалізованих плазмонів, безумовно, буде одним із головних напрямків досліджень у найближчі роки.

Стосовно металевих НЧ, то, як правило, такі колоїдні НЧ із специфічною морфологією отримують шляхом контрольованого анізотропного вирощування з використанням поверхнево-активних речовин або за рахунок власних особливостей кристалічного росту. Дефекти ґратки в кристалічних зародках також сприяють отриманню модифікованої морфології. Поверхнево-активні речовини зазвичай використовують для керування поверхневою енергією і розкидом розмірів НЧ внаслідок взаємодії між групами поверхнево-активних речовин і молекулами розчинника. Їх взаємодія з поверхнею металу і сильне зв'язування з певними кристалічними площинами таких НЧ призводять до переважної стабілізації цих площин у процесі росту порівняно з іншими площинами. У випадку, коли головними чинниками є власні особливості кристалітів, форма вирощуваних НЧ також визначається поверхневою енергією. Якщо найнижчою поверхневою енергією характеризуються грані $\{100\}$, то термодинамічно стабільною буде кубічна форма нанокристалів, а якщо це будуть грані $\{111\}$, то вирощувані нанокристали матимуть тетраедричну форму. Важливими для визначення форми нанокристалів є також дефекти упаковки. Остаточна морфологія нанокристалів часто залежить від кількості двійникових дефектів (окремого двійникового дефекту, циклічного двійникового дефекту з віссю п'ятого порядку або багатократних плоских двійникових дефектів) [13, 14]. На форму колоїдних металевих НЧ може впливати кожен з перерахованих чинників. Крім того, керування формою НЧ і отримання НЧ специфічної форми часто вимагає синергетичної дії різних чинників. Тому, незважаючи на те, що в інертному газі або вакуумі рівноважною формою гранецентрованих кубічних (ГЦК) металевих нанокристалів, як правило, є форма зрізаного октаедра, в розчині головним чином утворюються нанокристали, що обмежені гранями з високими індексами та з високою поверхневою енергією. Форма НЧ може бути остаточно застабілізована в результаті зміни поверхневої енергії за рахунок взаємодії між різними поверхнями НЧ, утворення захисного шару на поверхнях НЧ, домішок та розчинників. Таким чином, ріст НЧ у колоїдних розчинах має особливості, які можуть суттєво змінити форму вихідних зародків нанокристалів.

На рис. 6.1, як приклад, продемонстровано, яким чином відбувається еволюція форми металевої НЧ у процесі її формування із зародка завдяки двом головним механізмам.

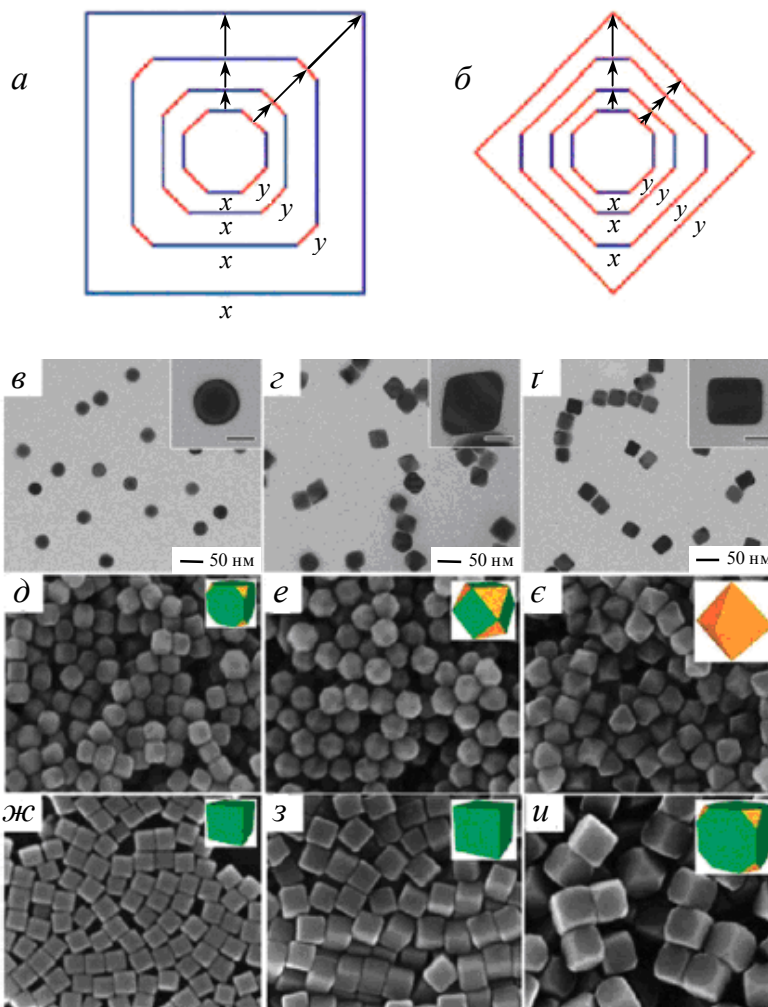


Рис. 6.1. Еволюція форми металевої НЧ у процесі росту [15, 16]. (а) швидкість росту поверхні y більша, ніж поверхні x , що призводить до розширення поверхні x і фактичного зникнення поверхні y , і (б) навпаки. Довжина стрілки прямо пропорційна швидкості росту відповідної поверхні у напрямку стрілки. Керований ріст срібних НЧ за участі поверхнево-активних молекул (в – *и*). Зображення, отримані на просвічуючому електронному мікроскопі: (в) сферичні зародки монокристалічного срібла; (з) октаедричні НЧ срібла з молекулами цитрату натрію (Na_3CA) на поверхні; (р) кубічні НЧ срібла з молекулами ПВП полімеру на поверхні. Багатогранні НЧ срібла вирощено з 40-нм кубічних зародків у розчині з молекулами ПВП полімеру концентрацією 0,1 мМ протягом 5 (д), 10 (е) і 20 хв (є), а також концентрацією 1,0 мМ протягом 5 (ж), 10 (з) і 20 хв (и)

Один із механізмів базується на термодинамічній рівновазі, коли форма НЧ визначається найнижчою повною поверхневою енергією. Другий механізм пов'язаний з кінетикою росту, коли обмежуючим чинником є дифузія атомів за різними поверхнями. Більшість благородних металів кристалізуються у ГЦК ґратку, в якій поверхнями, що мають найнижчу поверхневу енергію, зазвичай, є грані з низькими індексами $\{111\}$, $\{110\}$ і $\{100\}$.

Типовою термодинамічно рівноважною формою монокристалічної НЧ є зрізаний октаедр (багатогранники Вульфа). Ця морфологія утворюється в основному гранями $\{111\}$ і $\{100\}$, зв'язок між якими виконують грані $\{110\}$. Якщо враховувати кінетичні чинники, то кінцева форма нанокристала буде визначатись характером його росту з первинного зародка. В загальному випадку, в процесі вирощування НЧ атоми спочатку осідають на поверхні і стають таким чином адсорбованими атомами, а потім переміщуються вздовж поверхні до зайняття позицій з найменшою енергією. В ході цього процесу дифузія атомів відбувається інтенсивніше на високоенергетичних поверхнях, що приводить до більш швидкого росту цих поверхонь порівняно з низькоенергетичними. Як видно з рис. 6.1, *а*, *б*, неперервний ріст НЧ призводить до розширення повільнозростаючих граней за рахунок граней, які ростуть швидко, в результаті чого формується багатогранник, який, як правило, обмежений повільнозростаючими гранями.

Крім зміни поверхневої енергії, поверхнево-активні молекули, які утворюють хімічні або фізичні зв'язки з поверхнями НЧ, можуть заважати атомам металу осідати на поверхню НЧ. Завдяки цьому збільшуються можливості керувати як розміром, так і формою НЧ. У деяких випадках НЧ дуже малих розмірів можуть бути отримані за допомогою поверхнево-активних молекул, які сильно зв'язуються з поверхнею і таким чином стабілізують її. Зокрема, саме так поверхнево-активні молекули на базі тіолу зв'язуються з атомами золота, і тому розмір золотих НЧ можна легко контролювати за допомогою відносно великих концентрацій цих молекул у розчині. Ті поверхнево-активні молекули, які демонструють селективну адсорбцію на тих чи інших поверхнях, використовуються для анізотропного вирощування НЧ. Ще більше можливостей для анізотропного росту металевих НЧ дає одночасне використання двох або більше типів поверхнево-активних молекул. Як приклад, на рис. 6.2 продемонстровано вплив молярного співвідношення між поверхнево-активними молекулами додекандіолу $\text{HO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ і гексадециламіну $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ на кінцеву морфологію платинових НЧ.

6.2. Типи гібридних наноструктур

Останні 20 років ознаменувались вражаючим прогресом у колоїдній нанохімії. Сьогодні методами колоїдної хімії можуть бути синтезовані нанокристали різноманітних напівпровідникових матеріалів, металеві наночастинки та наночастинки оксидів самих різних розмірів, форм і складу [17, 18]. При цьому все більше уваги привертає об'єднання функціональних можливостей таких напівпровідникових нанокристалів (квантових точок (КТ)) і металевих НЧ в одній гібридній наносистемі. Зокрема, об'єднання магнітних і плазмонних властивостей у рамках єдиної системи є дуже перспективним для застосування в медицині для маркування уражених тканин за допомогою магнітної компоненти та їх подальшого локального плазмонного розігріву і знищення. Об'єднання флуоресцентних і магнітних властивостей відкриває нові можливості в отриманні біомедичних зображень

і проведенні тонких маніпуляцій. Об'єднання флуоресцентних нанокристалів з плазмонними НЧ в одній наносистемі є цікавим з точки зору виникнення сильної взаємодії між плазмонами в плазмонній НЧ і екситонами (електрон-дірковими парами) у флуоресцентному нанокристалі.

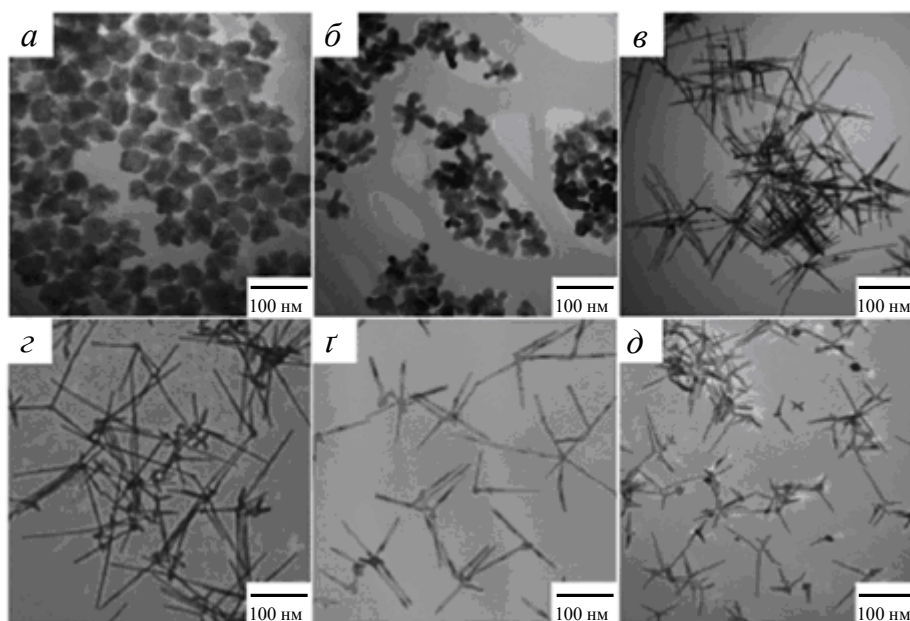


Рис. 6.2. Зображення отримано на просвічуючому електронному мікроскопі, які демонструють вплив молярного співвідношення між поверхнево-активними молекулами додекандіолу і гексадециламіну на формування багатовідросткових платинових наноутворень: 2,5:1 (а), 1,6:1 (б), 1,1:1 (в), 0,83:1 (г), 0,55:1 (д) і 0,27:1 (е) відповідно [16]

У разі резонансного збудження плазмонні металеві НЧ сильно взаємодіють із світлом. Резонанс з локалізованими поверхневими плазмонами (ЛПП) зумовлює дуже великі перетини поглинання і розсіювання металевих НЧ на довжині хвилі ЛПП. Співвідношення між перетинами екстинкції плазмонних металевих НЧ і аналогічними перетинами інших оптичних об'єктів ілюструє рис. 6.3.

Як перетини поглинання, так і перетини розсіювання, зменшуються з розмірами наноб'єктів, але перетини розсіювання зменшуються швидше, ніж перетини поглинання. Тому для атомів (йонів), органічних барвників і напівпровідникових КТ перетини поглинання на порядки перевищують перетини розсіювання. Що стосується плазмонних металевих НЧ, то для них, як перетини поглинання, так і перетини розсіювання, є однаково суттєвими. Більш того, на відміну від інших наноб'єктів, плазмонні металеві НЧ мають оптичні перетини більші, ніж їх фізичні поперечні перетини (відповідні ділянки на рис. 6.3 розміщені вище штрихових прямих, які відповідають рівності оптичних і фізичних перетинів).

Іншою важливою властивістю плазмонних металевих НЧ є сильна локалізація електричного поля навколо НЧ. За резонансного збудження ЛПП дифракційне обмеження не діє, і електромагнітне поле концентрується на

нанометрових відстанях біля НЧ. Це приводить до концентрації електричного поля. Підсилення поля відносно його значення на далеких відстанях має максимальне значення на поверхні НЧ і спадає з відстанню від поверхні НЧ приблизно за експоненціальним законом. Величина підсилення залежить від форми НЧ. Чим гострішою є форма НЧ (кривизна її поверхні), тим більшим є підсилення електричного поля в околі НЧ. Так, підсилення електричного поля на різких краях нанострижнів чи нанопластин є більшим, ніж біля поверхні сферичної НЧ такого ж об'єму. Як показали чисельні розрахунки методом скінченних різниць, фактор максимального підсилення електричного поля біля НЧ може досягати величин від 50 до 10^5 залежно від розміру і форми НЧ.

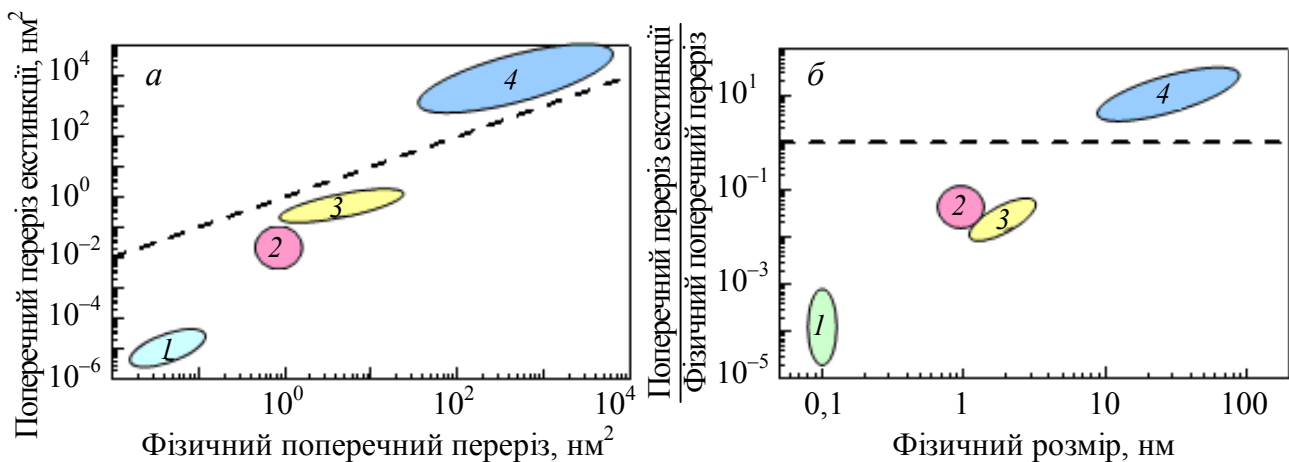


Рис. 6.3. Перетини екстинкції (а) і відношення перетинів екстинкції до відповідних фізичних поперечних перетинів (б) для різного типу нанооб'єктів як функції їх фізичних поперечних перетинів (а) і розмірів (б): 1 – атоми і йони; 2 – органічні флуорофори; 3 – напівпровідникові КТ; 4 – плазмонні металеві НЧ ([19])

Ще однією важливою рисою плазмонних металевих НЧ є те, що довжиною хвилі ЛПП можна управляти, змінюючи розмір і форму НЧ. Так, у випадку золотих нанострижнів ЛПП резонанс для поздовжніх плазмонів (плазмонних коливань уздовж осі нанострижня) можна зміщувати з видимого діапазону в інфрачервоний, змінюючи відношення висоти нанострижня до його товщини (рис. 6.4).

Протягом останнього десятиріччя було проведено багато досліджень аналогічної взаємодії у разі молекулярних барвників, адсорбованих на металевих НЧ, або поверхні, вкритій плазмонними НЧ (див., наприклад, огляд [21]). Найбільш впливовими чинниками, що визначають властивості гібридних плазмонних і колоїдних нанооб'єктів, є відстань між плазмонною та люмінесцентною частинами цих нанооб'єктів і речовина, що заповнює простір між ними. Оскільки плазмонна частина у таких гібридних наносистемах в основному є металевою, то безпосередній контакт або розташування люмінесцентної компоненти на малих відстанях від металевої частини зазвичай веде до сильного гасіння люмінесценції. Цей тип гасіння люмінесценції спостерігається, зокрема, коли напівпровідникові КТ або

квантові стрижні знаходяться у тісному контакті з металевою складовою наносистемою (наприклад, для квантових точок ZnS у контакті зі срібними НЧ, стрижнів CdSe із золотими вістряма і т.п. [22 – 24]) або коли молекулярні флюорофори перебувають у прямому контакті з металевими НЧ [25]. Гасіння люмінесценції КТ CdSe при контакті з золотими НЧ в ролі інструменту зондування ДНК вивчалось також у роботі [26].

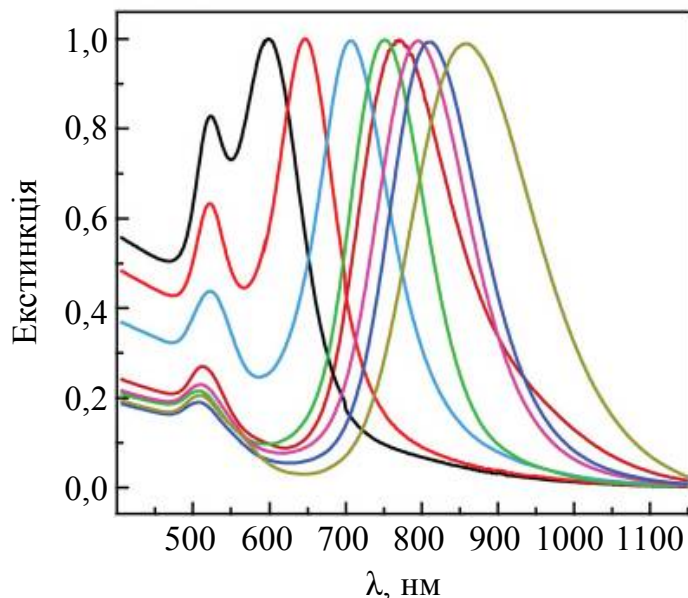


Рис. 6.4. Екстинкція нанострижнів золота за різних співвідношень між висотою і товщиною нанострижнів [20]

Для спостереження іншого типу взаємодії між випромінюючою і плазмонною частинами гібридної наносистеми, ніж гасіння ФЛ, необхідний проміжний ізолюючий шар (або будь-який з'єднуючий елемент скінченної довжини замість ізолюючого шару), що відокремлює напівпровідникові КТ від металевих плазмонних НЧ. На відміну від напівпровідникових КТ і металевих НЧ, які є неорганічними за своєю природою (крім поверхневих лігандів, що забезпечують розчинність і стабілізацію цих наноб'єктів, а також їх функціонування), в ролі спейсера, що ізолює напівпровідникові КТ від металевих НЧ, може виступати як неорганічний, так і органічний (у більшості випадків полімерний) матеріал. У роботі [27] відстань між поверхнею золотої плівки і КТ типу «ядро – оболонка» CdSe/ZnS регулювалась за допомогою вістря атомно-силового мікроскопа. Цей метод дозволяє досить точно маніпулювати КТ і контролювати відстань між КТ і плівкою золота. Найбільше підсилення ФЛ з піком при 620 нм було досягнуто за відстані 15 нм між КТ і плівкою золота. Залежна від відстані взаємодія між окремою КТ CdSe/ZnS та окремою золотою НЧ вивчалась також за допомогою наноманіпуляцій методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) [28]. У цій роботі було показано, що під час зближення КТ CdSe/ZnS і золотої НЧ до мінімальних відстаней кардинально зменшується повний характеристичний час ФЛ (у деяких випадках з 30 до 1 нс) завдяки збільшенню нерадіаційних втрат енергії у гібридній наносистемі, а також

зникає так зване мерехтіння КТ. Ці ефекти є дуже важливими для світловипромінюючих застосувань гібридних наносистем, оскільки дозволяють збільшити швидкість модуляції і покращити ефективність світловипромінюючих приладів.

Досить простим методом досягнення достатньої ізоляції ансамблю напівпровідникових КТ від металевих плазмонних НЧ є метод занурення КТ у полімер (ПММА) і подальшого його рівномірного нанесення за допомогою центрифуги (spin coating) на підкладку з регулярно розміщеними металевими НЧ. Так, у ділянці підкладки SiO_2 із золотими НЧ у вигляді трикутних нанопризм висотою ~ 40 нм і шириною ~ 200 нм, сформованими методом електронно-променевої літографії, фотолюмінесценція КТ CdSe/ZnS у нанесеній полімерній плівці збільшувалась у 30 разів (з піком при довжині хвилі $\lambda_{\text{max}} = 580$ нм) порівняно з ділянкою підкладки, де золоті НЧ були відсутні [29]. Подібне ж дослідження показало значне (приблизно 50-кратне) підсилення інтегральної ФЛ занурених у полімерну плівку ПММА КТ CdSe/ZnS за умови їх знаходження на близькій відстані від періодично розміщених острівців срібла розміром 100 нм [30].

Цікавим є метод формування гібридної наносистеми у вигляді рознесених на певну відстань КТ і металеві оболонки навколо неї. У роботі [31] КТ покривалася амфіфільним полімером для забезпечення розчинності КТ у воді та додатковими поліелектролітними бішарами в ролі спейсера. Крім того, поверх цих шарів осаджувався полі-L-гістидин у ролі підкладки для металеві оболонки і власне сама металева (золота) оболонка. Таким чином формувалась металева капсула з КТ усередині неї з регульованою відстанню між ядром (КТ) і металеві оболонкою. Поліелектролітні мультишари використовувались і як проміжок між плівкою золотих НЧ і плівкою КТ CdSe/ZnS [32], що забезпечувало максимальне підсилення ФЛ приблизно у 5 разів за товщин проміжного шару 10 – 20 нм.

Існують також різноманітні методи формування наносистем типу «металева ядро – напівпровідникова оболонка». На рис. 6.5 зображено деякі з таких наносистем, отримані останніми роками.

Розроблено методи з'єднання окремих КТ і металевих НЧ за допомогою молекул із пептидними зв'язками [38], що забезпечує формування регульованого проміжку між ними.

Щодо повністю неорганічних гібридних наносистем, то досить часто як спейсер, що розділяє напівпровідникові КТ і металеві НЧ, використовують діоксид кремнію SiO_2 . Наприклад, у роботі [39] досліджувались наносистеми, що складались з ансамблю КТ, нанесених на вкриту шаром SiO_2 золоту НЧ, у роботі [40] аналогічне дослідження було проведене для окремої КТ на поверхні вкритої шаром SiO_2 золотої НЧ. Вивчення наносистем, що складаються з окремих КТ і НЧ, звичайно полегшує задачу інтерпретації отриманих результатів, оскільки в цьому випадку не треба брати до уваги додаткові ефекти, що проявляються у випадку ансамблю КТ чи/та НЧ.

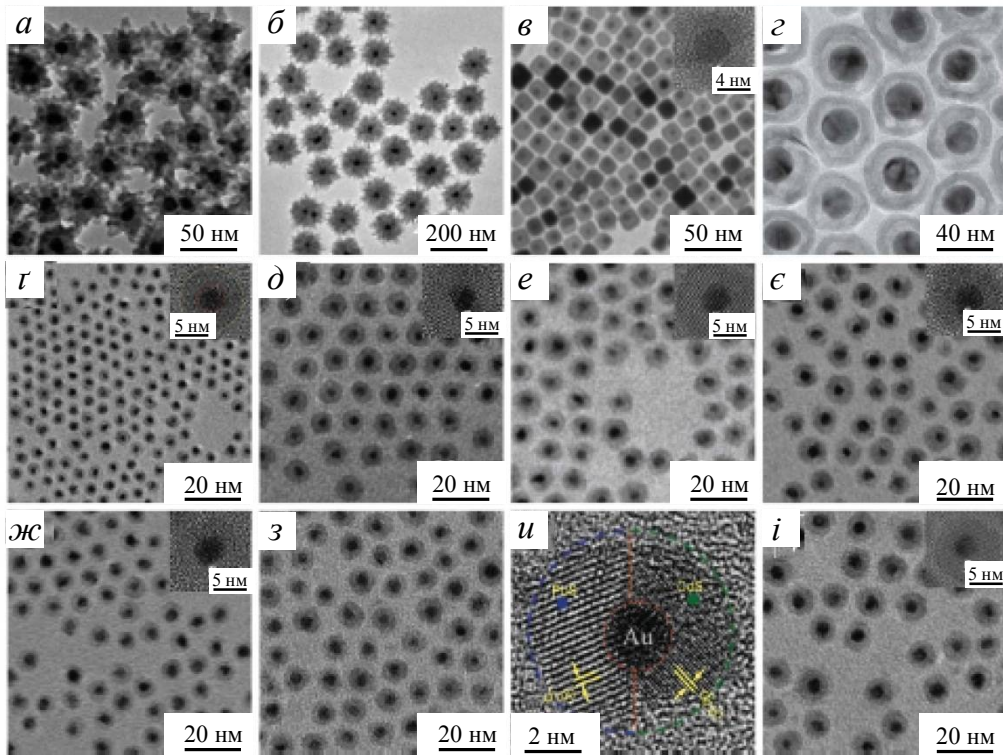


Рис. 6.5. Отримані різними шляхами наноструктури типу «золоте ядро – халькогенідна оболонка». Зображення, отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ): (а) Au/CdS [33]; (б) Au/ZnS [34]; (в) Au/PbS, на вставці – зображення, отримане методом високороздільної ПЕМ [35]; (г) Au/Co_xS [36]; (г) Au/CdS [37]; (д) Au/CdSe [37]; (е) Au/CdTe [37]; (е) Au/PbS [37]; (ж) Au/ZnS; (з) Au/(CdS+PbS); (и) зображення Au/(CdS+PbS) у збільшеному вигляді, отримане методом високороздільної ПЕМ [37]; (і) Au/CdS_{1-x}Se_x [37]. Вставки на рис. г – и та і – зображення, отримані методом високороздільної ПЕМ

6.3. Підсилення екситонного випромінювання в гібридних наноструктурах

У гібридній наноструктурі збудження ФЛ може носити резонансний і нерезонансний характер залежно від частоти збуджуючого зовнішнього світла. За умов нерезонансного збудження поглинання квантів зовнішнього опромінювання частотою ω_{abs} відбувається тільки у напівпровідникових КТ. За умов резонансного збудження поверхневих плазмонних коливань у НЧ зовнішнім збуджуючим (лазерним) опромінюванням (або за умов, близьких до резонансу) розсіяне електромагнітне поле плазмонів концентрується навколо НЧ на субхвильових відстанях, у тому числі і в ділянці знаходження напівпровідникової КТ у разі гібридної наноструктури. І чим ближче знаходиться КТ до металевої НЧ, тим більш концентрованим є розсіяне збуджуюче поле в околі КТ, відповідно збільшується поглинання його енергії в КТ і, як наслідок, інтенсивність люмінесценції КТ. Фактор збільшення поглинання $P(\omega_{\text{abs}})$, який визначається відношенням спектральної густини фотонних станів у відповідному околі НЧ до спектральної густини фотонних станів у далекій від НЧ ділянці [41,42], або, що теж саме, відношенням

квадрата модуля розсіяного електромагнітного поля (ЕМП) в ділянці КТ до квадрата модуля падаючого ЕМП виражено таким чином [43]:

$$P(\omega_{\text{abs}}) = \frac{\left\langle \left| \bar{E}_{\text{actual}}(\omega_{\text{abs}}) \right|^2 \right\rangle_{\Omega, t}}{\left\langle \left| E_{\text{nometal}}(\omega_{\text{abs}}) \right|^2 \right\rangle_t}. \quad (6.1)$$

Цей фактор визначається реальним електричним полем $\bar{E}_{\text{actual}}(\omega_{\text{abs}})$ усередині КТ з урахуванням внеску концентрованого поля поверхневих локальних плазмонів металевої НЧ; $\bar{E}_{\text{actual}}(\omega_{\text{abs}})$ – електричне поле, усереднене за об’ємом КТ; $\bar{E}_{\text{actual}}(\omega_{\text{abs}}) = V_{\text{QD}}^{-1} \int_{\text{QD}} \vec{E}_{\text{actual}}(\omega_{\text{abs}}) dV$, де V_{QD} – об’єм КТ; $E_{\text{nometal}}(\omega_{\text{abs}})$ – поле лазерного збудження всередині КТ за відсутності металевої НЧ; $\langle \dots \rangle_{\Omega, t}$ – усереднення за кутовими змінними і за часом.

Теоретичні моделі, що використовують на даний час для опису гібридних наноструктур, є недосконалими. Це стосується навіть такого класичного випадку, як напівпровідникова КТ в околі металевої НЧ, коли за аналогією з флуоресцентними молекулами КТ вважається точковим диполем (несферична наносистема у такому підході перетворюється на сферично-симетричну), і всі добре відомі результати, отримані для випадку випромінюючого точкового диполя, автоматично переносяться на випадок КТ. Це зумовлено, найбільш імовірно, тим фактом, що скалярний потенціал електричного поля зовні КТ, спричинений збудженим екситонним станом у КТ (потенціал, що є сумою відповідних потенціалів усіх елементарних комірок, з яких складається КТ, з ваговими коефіцієнтами у вигляді обвідної хвильової функції екситонного стану), дійсно має типовий вигляд потенціалу точкового диполя (див., наприклад, [43]):

$$\varphi_i(r) = \frac{e d_{\text{exc}} r \cdot \alpha_i}{\epsilon_{\text{eff}} r^3},$$

де e – елементарний заряд; d_{exc} – довжина екситонного диполя, яка набуває значень від кількох десятих до кількох ангстрем залежно від напівпровідника; α_i – орти вздовж трьох кристалічних напрямків ($i = 1, 2, 3$). Таке подання КТ, як точкового диполя, цілком виправдане у разі розгляду прямої резонансної передачі енергії екситонного збудження в КТ локальним поверхневим плазмонам у металевій НЧ внаслідок обміну віртуальними фотонами (Förster-type resonant energy transfer (FRET)). Але у процесі екситон-плазмонної взаємодії і випромінювання наносистеми КТ + НЧ, як правило, беруть участь реальні фотони (поперечне ЕМП, що випромінює екситонний стан у КТ), і тому подання КТ у вигляді випромінюючого точкового диполя, як буде показано нижче, є хибним, оскільки відповідне ЕМП випромінювання КТ має тільки дипольні і октупольні компоненти електричного типу і квадрупольні компоненти магнітного типу (на відміну від нескінченного ряду мультиполів усіх порядків під час випромінювання точкового диполя).

У роботі [44] розвинуто більш строгий метод для розрахунку ЕМП, що випромінює наносистема КТ + НЧ. У цій роботі ми отримали вирази для всіх ЕМП у системі «випромінюючий точковий диполь у напівпровідниковій КТ + металева НЧ». Було показано також, що для розрахунку ЕМ полів у разі екситонного випромінювання КТ загалом потрібно проінтегрувати внески в ЕМ поля від усіх точкових диполів усередині КТ (тобто внески від усіх елементарних комірок кристала, з яких сформована КТ). Цей метод розрахунку ЕМП фактично є аналогічним методу розрахунку скалярного потенціалу КТ, тобто відповідні внески визначаються обвідною екситонною хвильовою функцією в КТ. Він дозволяє врахувати структуру валентної зони кристала КТ та обчислити всі ЕМ поля і квантовий вихід випромінювання в гібридній наносистемі КТ + НЧ. Таким чином, для подальшого розгляду слід конкретизувати модель КТ і записати обвідні екситонні хвильові функції розмірного квантування. За такої конкретизації задачі на додаток до двох сферичних систем координат, зсунутих одна відносно одної на відстань D між центрами КТ і НЧ, необхідно ввести третю розгорнуту систему координат $\{X_{cr}, Y_{cr}, Z_{cr}\}$, осі якої визначаються орієнтацією кристалічної ґратки всередині КТ (рис. 6.6). Відмітимо, що у роботі [44] було встановлено зв'язок між мультипольними складовими ЕМ полів, записаних у цих двох системах координат, що дає змогу використати окремо сферичну симетрію КТ і НЧ, незважаючи на несферичність повної системи КТ + НЧ. Вихідні екситонні хвильові функції розмірного квантування в КТ стандартно виражаються саме в цій кристалічній системі координат (коректні вирази для екситонних хвильових функцій для напівпровідника кубічної модифікації і чотирикратно виродженої валентної зони Γ_8 наведено у роботі [45]). Але кінцеві екситонні хвильові функції, які потрібно використовувати під час розрахунку внеску всього об'єму КТ ЕМ поля, а також дипольні моменти осцилюючих точкових диполів мають бути записані в системі координат $\{\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}\}$ з віссю \tilde{Z} , напрямленою вздовж лінії, що з'єднує центри НЧ і КТ, а не у власній (кристалічній) системі координат з осями $\{X_{cr}, Y_{cr}, Z_{cr}\}$ (див. рис. 6.6). Усі відповідні перетворення подано в роботі [45]. Вони дозволяють розрахувати ЕМ поля, що випромінює КТ, у вигляді їх мультипольних розкладів з мультипольними коефіцієнтами, що є функціями кутів Ейлера $\{\Psi_e, \theta_e, \varphi_e\}$ (кути Ейлера характеризують орієнтацію кристалічної ґратки в КТ).

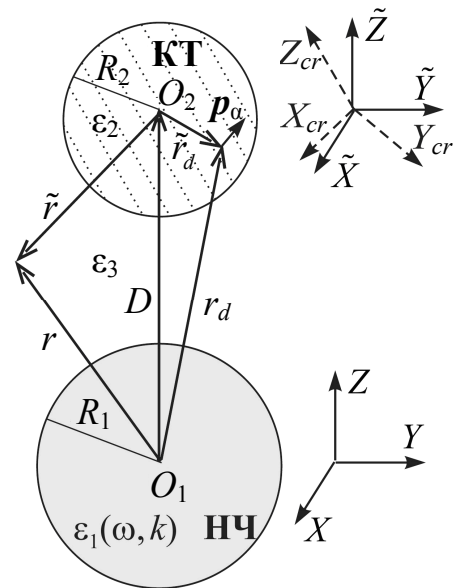


Рис. 6.6. Схематичний вигляд наносистеми КТ + НЧ

6.3.1. Електромагнітне поле екситонного випромінювання, що генерується на внутрішній поверхні КТ

При розрахунку ЕМ поля випромінювання п'ятикратно виродженого стану темних екситонів у КТ, що характеризується квантовим числом повного моменту імпульсу екситону $F = 2$ [45, 46], потрібно користуватись такою «ефективною» хвильовою функцією:

$$\Psi_{\text{ex},2}(r_e^{\text{cr}}, r_h^{\text{cr}}) = \left[a_L \Psi_{\text{ex}}^{\text{el-el}}(2, 0; r_e^{\text{cr}}, r_h^{\text{cr}}) + b_L \Psi_{\text{ex}}^{\text{el-el}}(2, 1; r_e^{\text{cr}}, r_h^{\text{cr}}) + c_L \Psi_{\text{ex}}^{\text{el-el}}(2, -1; r_e^{\text{cr}}, r_h^{\text{cr}}) + d_L \Psi_{\text{ex}}^{\text{el-el}}(2, 2; r_e^{\text{cr}}, r_h^{\text{cr}}) + f_L \Psi_{\text{ex}}^{\text{el-el}}(2, -2; r_e^{\text{cr}}, r_h^{\text{cr}}) \right] / \sqrt{5}, \quad (6.2)$$

де $\Psi_{\text{ex}}^{\text{el-el}}(F, F_z; r_e^{\text{cr}}, r_h^{\text{cr}})$ – хвильова функція в електрон-електронному поданні [45, 46] екситонного стану, що характеризується квантовими величинами повного моменту імпульсу екситону F і його проекції F_z на вісь Z_{cr} ; a_L, b_L, c_L, d_L і f_L – довільні фазові множники. Такий вигляд ефективної хвильової функції зумовлено однаковою ймовірністю утворення екситону в кожному з п'яти вироджених станів у разі зовнішнього збудження; наявність довільних фазових множників зумовлено некогерентним характером заселення цих екситонних станів.

Відповідно під час розрахунку ЕМ поля випромінювання трикратно виродженого стану яскравих екситонів у КТ, що характеризується квантовим числом повного моменту імпульсу екситону $F = 1$, «ефективна» екситонна хвильова функція набуває вигляду:

$$\Psi_{\text{ex},1}(\tilde{r}_e, \tilde{r}_h) = \left[a_U \Psi_{\text{ex}}^{\text{el-el}}(1, 0; \tilde{r}_e, \tilde{r}_h) + b_U \Psi_{\text{ex}}^{\text{el-el}}(1, 1; \tilde{r}_e, \tilde{r}_h) + c_U \Psi_{\text{ex}}^{\text{el-el}}(1, -1; \tilde{r}_e, \tilde{r}_h) \right] / \sqrt{3}, \quad (6.3)$$

де a_U, b_U і c_U – також довільні фазові множники.

У разі екситонної емісії з екситонних станів з квантовим числом повного моменту імпульсу екситону F ЕМП, що генерується на внутрішній поверхні КТ, повинно мати такий загальний вигляд [47]:

$$E_{\text{QD},2}^i(\tilde{r}; F) = \sum_{l,m} \left\{ i / (k_0 \varepsilon_2) \tilde{a}_{2,E}^{i,F}(l, m) \left[\text{rot} \left(h_l(k_2 \tilde{r}) X_{lm}(\tilde{\Omega}) \right) \right] + \tilde{a}_{2,M}^{i,F}(l, m) h_l(k_2 \tilde{r}) X_{lm}(\tilde{\Omega}) \right\}, \quad (6.4)$$

$$B_{\text{QD},2}^i(\tilde{r}; F) = \sum_{l,m} \left\{ \tilde{a}_{2,E}^{i,F}(l, m) h_l(k_2 \tilde{r}) X_{lm}(\tilde{\Omega}) - \frac{i}{k_0} \tilde{a}_{2,M}^{i,F}(l, m) \left[\text{rot} \left(h_l(k_2 \tilde{r}) X_{lm}(\tilde{\Omega}) \right) \right] \right\}, \quad (6.5)$$

де $\tilde{r} = R_2$ – радіус КТ; нижній індекс 2 в $E_{\text{QD},2}^i$ і $B_{\text{QD},2}^i$ вказує на те, що це є внутрішні поля КТ (див. рис. 6.6), верхній індекс i – на те, що ці поля «падають» зсередини на внутрішню межу КТ (incident fields); $k_0 = \omega / c$; ω – частота випромінювання; $k_2 = k_0 \sqrt{\varepsilon_2}$, $\tilde{a}_{2,E}^{i,F}(l, m)$ і $\tilde{a}_{2,M}^{i,F}(l, m)$ – відповідно

коефіцієнти мультипольного розкладу полів електричного і магнітного типів, що випромінюються екситонним станом з повним моментом імпульсу F ; ε_2 – фонова діелектрична стала напівпровідника в діапазоні частот, в якому відбувається випромінювання (у випадку CdTe $\varepsilon_2 \approx 13$ в діапазоні $\hbar\omega$ 1,5 – 3,0 еВ [48]); $X_{lm}(\tilde{\Omega})$ – векторні сферичні гармоніки [47]; $h_l(k_2 \tilde{r})$ – сферична функція Ханкеля першого роду. Це поле формується внесками усіх вузлових точкових диполів, що осцилюють усередині КТ, з відповідними ваговими коефіцієнтами у вигляді обвідної екситонної функції розмірного квантування [44, 45].

6.3.2. Порівняння ефективностей випромінювання точкового диполя і КТ, що знаходяться в околі металеві НЧ

Коректне порівняння ефективностей випромінювання точкового диполя і КТ в околі металеві НЧ слід проводити для еквівалентного точкового диполя (еквівалентність означає, що параметри диполя збігаються з аналогічними параметрами КТ, тобто диполь знаходиться на тій же відстані s від поверхні металеві НЧ, що й центр КТ, частота випромінювання диполя збігається з частотою екситонного випромінювання відповідної КТ, темп безвипромінювальних втрат γ_{nr}^{dip} і ефективність η_{dip} випромінювання окремим диполем збігаються з аналогічними величинами γ_{nr}^{QD} і η_{QD} екситонного випромінювання окремої КТ). Аналогічно [49], потужності випромінювання P_{dip+NP}^\perp і P_{dip+NP}^\parallel точкового диполя \mathbf{p} , розміщеного на відстані D від центра металеві НЧ і орієнтованого перпендикулярно і паралельно поверхні НЧ відповідно, виражаються таким чином:

$$P_{dip+NP}^\perp = W_R \frac{3}{2} \frac{1}{(k_3 D)^2} \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1)(2l+1) \left| j_l(k_3 D) + V_{E,33}^{NP}(l) h_l(k_3 D) \right|^2, \quad (6.6)$$

$$P_{dip+NP}^\parallel = W_R \frac{3}{4} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left\{ \left| j_l(k_3 D) + V_{M,33}^{NP}(l) h_l(k_3 D) \right|^2 + \frac{1}{(k_3 D)^2} \left| [y j_l(y)]'_{y=k_3 D} + V_{E,33}^{NP}(l) [y h_l(y)]'_{y=k_3 D} \right|^2 \right\}, \quad (6.7)$$

де $W_R = \omega |p|^2 k_0^3 \sqrt{\varepsilon_3} / 3$ – класична потужність випромінювання осцилюючого точкового диполя у середовищі з діелектричною сталою ε_3 ; $k_3 = k_0 \sqrt{\varepsilon_3}$; $j_l(y)$ – сферична функція Бесселя; ' (штрих) – похідна функції за аргументом; $V_{M,33}^{NP}(l)$ і $V_{E,33}^{NP}(l)$ – амплітуди відбивання ЕМ поля від металеві НЧ [44]. Потужність випромінювання, усереднена за орієнтацією точкового диполя, може бути записана як

$$\langle P_{dip+NP} \rangle = (P_{dip+NP}^\perp + 2P_{dip+NP}^\parallel) / 3.$$

Відповідні потужності дисипації енергії ЕМ поля в металевій НЧ набувають вигляду:

$$Q_{\text{dip}+\text{NP}}^{\perp} = W_{\text{R}} \frac{3}{2} \frac{(k_0 R_1)^3}{(k_3 D)^2} \varepsilon_3^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1)(2l+1) |h_l(k_3 D)|^2 t_l^{\text{E}}, \quad (6.8)$$

$$Q_{\text{dip}+\text{NP}}^{\parallel} = W_{\text{R}} \frac{3}{4} (k_0 R_1)^3 \varepsilon_3^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left\{ \frac{1}{(k_3 D)^2} | [y h_l(y)]'_{y=k_3 D} |^2 t_l^{\text{E,L}} + \frac{1}{\varepsilon_3} |h_l(k_3 D)|^2 t_l^{\text{M}} \right\} \quad (6.9)$$

(вирази для величин t_l^{E} , $t_l^{\text{E,L}}$ і t_l^{M} наведено у роботі [45]). Усереднена потужність дисипації енергії ЕМ поля в металевій НЧ може бути записана аналогічно:

$$\langle Q_{\text{dip}+\text{NP}} \rangle = (Q_{\text{dip}+\text{NP}}^{\perp} + 2Q_{\text{dip}+\text{NP}}^{\parallel}) / 3.$$

Очевидно, що потужність випромінювання W_{R} є пропорційною темпу радіаційних втрат $\gamma_{\text{r}}^{\text{dip}}$ окремого осцилюючого точкового диполя, тобто $W_{\text{R}} / (\hbar\omega) = A_{\text{r}}^{\text{dip}} \gamma_{\text{r}}^{\text{dip}}$. З цього співвідношення можна визначити константу пропорційності $A_{\text{r}}^{\text{dip}}$, а отже, можна визначити ефективність $\eta_{\text{dip}+\text{NP}}$ і відносну ефективність $\eta_{\text{rel}}^{\text{QD}+\text{NP}}$ випромінювання точкового диполя в околі металеві НЧ аналогічно знаходженню ефективностей $\eta_{\text{QD}+\text{NP}}$ і $\eta_{\text{rel}}^{\text{QD}+\text{NP}}$ екситонного випромінювання у наносистемі КТ + НЧ [45].

Рис. 6.7 ілюструє розраховані залежності відносних ефективностей (квантового виходу) екситонного випромінювання системою «КТ CdTe + металева НЧ» і випромінювання світла системою «еквівалентний точковий диполь + металева НЧ» від відстані s між поверхнею металеві НЧ і центром КТ (точковим диполем) за температури $T = 300$ К, $\gamma_{\text{nr}}^{\text{dip}} = \gamma_{\text{nr}}^{\text{QD}} = 3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $\eta_{\text{dip}} = \eta_{\text{QD}} = 10\%$.

Немонотонний характер поданих залежностей, пояснюється конкуренцією між радіаційними і нерадіаційними втратами при збільшенні відстані s (для системи «КТ CdTe + металева НЧ» залежності відповідних швидкостей втрат від відстані між поверхнями КТ і НЧ наведено у роботі [45]).

Як видно з рис. 6.7, квантовий вихід екситонного випромінювання в гібридній наносистемі падає до нуля за малих відстаней s , якщо КТ помилково вважати точковим диполем (криві 1' і 2'). Фізика такої поведінки зумовлена тим, що чим менша відстань s між точковим диполем і поверхнею металеві НЧ, тим більшою є кількість локалізованих мультиполів, які реально беруть участь у додатковій дисипації енергії металеві НЧ завдяки збудженню відповідних локалізованих поверхневих плазмонів (на відміну від випадку реальної КТ, коли навіть за найменших відстаней s додаткова дисипація енергії обмежена внеском малої кількості мультиполів). Унаслідок цього, у разі наносистеми КТ + НЧ ефективність випромінювання цієї

наносистеми є вищою, ніж системи «еквівалентний точковий диполь + НЧ», особливо за малих відстаней s між центром КТ (точковим диполем) і поверхнею металевої НЧ.

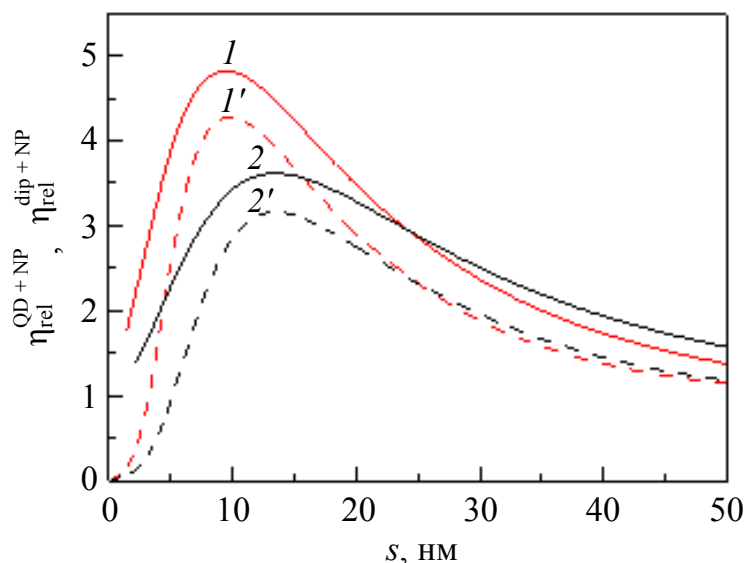


Рис. 6.7. Відносні ефективності випромінювання наносистемою «КТ CdTe + металева НЧ» (1, 2) та еквівалентним точковим диполем, що знаходиться в околі металевої НЧ (1', 2') як функції відстані s : срібна НЧ діаметром 60 нм і КТ CdTe діаметром 2,5 нм (1, 1'); золота НЧ діаметром 90 нм і КТ CdTe діаметром 4 нм (2, 2')

6.3.3. Екситонна фотолюмінесценція гібридної наноструктури КТ + НЧ

Рівняння генераційно-рекомбінаційного балансу для окремої КТ набуває вигляду:

$$\frac{d\bar{n}_x(D_{\text{QD}})}{dt} + \frac{\bar{n}_x(D_{\text{QD}})}{\tau_x(D_{\text{QD}})} = cD_{\text{QD}}^3 \int \alpha(D_{\text{QD}}, \omega) I_{\text{ex}}(\omega) d\omega, \quad (6.10)$$

де $D_{\text{QD}} = 2R_2$ – діаметр КТ; c – форм-фактор ($c \sim 1$ – для кубічної КТ; $c \sim \pi/6$ – для сферичної КТ); $\bar{n}_x(D_{\text{QD}})$ – середня заселеність екситонних станів у КТ ($0 < \bar{n}_x \leq 1$); $I_{\text{ex}}(\omega)$ – спектральна густина збуджуючого освітлення (кількість квантів, що падають на одиницю площі за одиницю часу в одиничному інтервалі частот; $I_{\text{ex}}(\omega) = I_0 \delta(\omega - \omega_{\text{ex}})$ у випадку одномодового збудження); $\alpha(D_{\text{QD}}, \omega)$ – коефіцієнт поглинання; $\tau_x(D_{\text{QD}})$ – повний час життя екситонів; $\tau_x = 1/(\gamma_r^{\text{QD}} + \gamma_{\text{nr}}^{\text{QD}})$ – для окремої КТ, $\tau_x = 1/(\gamma_r^{\text{QD+NP}} + \gamma_{\text{nr, TOT}}^{\text{QD+NP}})$ – у наносистемі КТ + НЧ ($\gamma_{\text{nr, TOT}}^{\text{QD+NP}}$ – темп нерадіаційних втрат у наносистемі КТ + НЧ, який включає і FRET-компоненту, пов'язану з резонансною передачею енергії). У стаціонарному випадку маємо

$$\bar{n}_x(D_{\text{QD}}) = cD_{\text{QD}}^3 \tau_x(D_{\text{QD}}) \int \alpha(D_{\text{QD}}, \omega) I_{\text{ex}}(\omega) d\omega. \quad (6.11)$$

Відповідно інтегральна інтенсивність смуги екситонної ФЛ (кількість квантів, що випромінюється за одиницю часу), яка відповідає енергії екситонного переходу $E_x(D_{\text{QD}})$ [45], дорівнює

$$\mathfrak{I}_{\text{PL}}(E_x) = cD_{\text{QD}}^3 \frac{\tau_x(D_{\text{QD}})}{\tau_{rx}(D_{\text{QD}})} \int \alpha(D_{\text{QD}}, \omega) I_{\text{ex}}(\omega) d\omega, \quad (6.12)$$

де $\tau_{rx}(D)$ – характеристичний час випромінювального екситонного переходу ($\tau_{rx} = 1/\gamma_r^{\text{QD}}$ – у наноструктурі з КТ; $\tau_{rx} = 1/\gamma_r^{\text{QD}+\text{NP}}$ – у гібридній наноструктурі з напівпровідниковими КТ і металевими НЧ).

Вважатимемо, що наноструктура з КТ характеризується розподілом розмірів КТ навколо середнього розміру $\bar{D}_{\text{QD}}^{\text{QD}}$. Тоді, з урахуванням фононних реплік (наприклад, у випадку КТ CdTe), чий внесок у спектр ФЛ добре описується розподілом Пуассона, і додаткового розширення, пов'язаного з квантово-мезоскопічними флуктуаціями (зростаючим впливом неконтрольованих домішок, власних дефектів, різноманітних порушень на поверхні КТ і т.п. на енергію екситонних переходів зі зменшенням розміру КТ), спектральна густина екситонної ФЛ з одиниці площі наноструктури може бути записана так:

$$I_{\text{PL}}(E) = N_{\text{QD}} (\bar{D}_{\text{QD}}^{\text{QD}})^n \int \sum_{n=0}^4 \frac{[S(D_{\text{QD}})]^n}{n!} e^{-S(D_{\text{QD}})} \mathfrak{I}_{\text{PL}}(E_x(D_{\text{QD}})) f_G(D_{\text{QD}}, \bar{D}_{\text{QD}}^{\text{QD}}, \sigma_{\text{QD}}^{\text{QD}}) \times \quad (6.13)$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{2\pi} \gamma(D_{\text{QD}})} \exp\left(-\frac{[E - E_x(D_{\text{QD}}) + n\hbar\omega_{LO}]^2}{2[\gamma(D_{\text{QD}})]^2}\right) dD_{\text{QD}},$$

де $f_G(D_{\text{QD}}, \bar{D}_{\text{QD}}, \sigma_{\text{QD}}) = \exp[-(D_{\text{QD}} - \bar{D}_{\text{QD}})^2 / 2\sigma_{\text{QD}}^2] / (\sqrt{2\pi} \sigma_{\text{QD}})$ – гауссова функція розподілу КТ за їх розмірами; σ_{QD} – середньоквадратичне відхилення діаметрів КТ від середнього діаметра \bar{D}_{QD} ; $N_{\text{QD}}(\bar{D}_{\text{QD}}^{\text{QD}})$ – планарна густина КТ з середнім розміром КТ $\bar{D}_{\text{QD}}^{\text{QD}}$ у наноструктурі з одними лише КТ; $\gamma = \gamma_0(D_{\text{QD}}^0 / D_{\text{QD}})^k$ – параметр квантово-мезоскопічного розширення ($\gamma_0 \approx 170$ меВ, $D_{\text{QD}}^0 = 3$ нм, $k \approx 2$); $\hbar\omega_{LO}$ – енергія поздовжнього оптичного фонона ($\hbar\omega_{LO} \approx 21$ меВ у CdTe [50, 51]); S – фактор Хуанга–Ріс, який визначається з умови $\Delta(D_{\text{QD}}) = 2S\hbar\omega_{LO}$, де $\Delta(D_{\text{QD}})$ – розщеплення станів темних і яскравих екситонів.

Беручи до уваги значення Δ , розраховані в роботі [45], фактор Хуанга–Ріс лежить у діапазоні значень 0,02 – 0,17 у разі КТ CdTe. Верхня межа цього діапазону відповідає даним роботи [52] для верхніх меж 0,1 – 0,2 фактора Хуанга–Ріс для найнижчих за енергією екситонних станів сферичних КТ напівпровідників A_2B_6 .

У гібридній наноструктурі, що характеризується додатковими розподілами розмірів НЧ $D_{NP} = 2R_1$ навколо середнього розміру НЧ \bar{D}_{NP} і відстаней h між поверхнями КТ і НЧ навколо середньої відстані \bar{h} , спектральна густина екситонної ФЛ з одиниці площі наноструктури має вигляд:

$$I_{PL}(E) = N_{QD} \left(\bar{D}_{QD}^{QD+NP} \right) \iiint \sum_{n=0}^4 \frac{[S(D_{QD})]^n}{n!} e^{-S(D_{QD})} \mathfrak{F}_{PL}(E_x, D_{NP}, h) \times \\ \times f_G \left(D_{QD}, \bar{D}_{QD}^{QD+NP}, \sigma_{QD}^{QD+NP} \right) f_G \left(D_{NP}, \bar{D}_{NP}, \sigma_{NP} \right) f_G \left(h, \bar{h}, \sigma_h \right) \times \quad (6.14) \\ \times \frac{1}{\sqrt{2\pi} \gamma(D_{QD})} \exp \left(- \frac{[E - E_x(D_{QD}) + n\hbar\omega_{LO}]^2}{2[\gamma(D_{QD})]^2} \right) dD_{QD} dD_{NP} dh,$$

де $N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD+NP})$ – концентрація КТ із середнім розміром \bar{D}_{QD}^{QD+NP} у гібридній наноструктурі.

На рис. 6.8 зображено експериментально виміряні [53] і теоретично розраховані спектри ФЛ двох частин наноструктури, яка складається з КТ CdTe, нанесених на скляну підкладку (а) і скляну підкладку з плівкою срібних НЧ (б), на яку, в свою чергу, нанесено дев'ять поліелектролітичних шарів (сумарною товщиною $\approx 11,7$ нм) для просторового розділення КТ і НЧ.

Як видно з рис. 6.8, експериментально виміряні спектри ФЛ мають досить довгі низькоенергетичні хвости. Найбільш ймовірно, вони пов'язані з частковою агрегацією КТ і переходом екситонного збудження з менших до більших за розмірами КТ. Цей багаточастинковий ефект приводить до відносного збільшення внеску в екситонну ФЛ більших за розмірами КТ. Крім того, рис. 6.8 свідчить про те, що середній розмір КТ у гібридній наноструктурі є дещо більшим, ніж у наноструктурі з окремими КТ. Для коректного порівняння розрахованих спектрів ФЛ цих двох наноструктур враховано таку додаткову умову:

$$N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD}) \int D_{QD}^3 f_G \left(D_{QD}, \bar{D}_{QD}^{QD}, \sigma_{QD}^{QD} \right) dD_{QD} = \\ = N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD+NP}) \int D_{QD}^3 f_G \left(D_{QD}, \bar{D}_{QD}^{QD+NP}, \sigma_{QD}^{QD+NP} \right) dD_{QD}, \quad (6.15)$$

яка означає, що загальний об'єм, який займають КТ в обох наноструктурах, є один і той же (що фактично відповідає експериментальним умовам). Це дає змогу визначити співвідношення між концентраціями $N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD+NP})$ і $N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD})$ (інакше при розрахунку довільні $N_{QD}(\bar{D}_{QD}^{QD+NP})$ призведуть до довільного підсилення ФЛ у гібридній частині наноструктури порівняно з частиною з окремими КТ). Рис. 6.8 свідчить також про те, що гібридні наноструктури, які досліджувались у роботі [53], не є оптимальними з точки

зору підсилення ФЛ. Останнє могло б бути значно більшим, якби відстань між поверхнями НЧ і КТ була приблизно 9,5 нм, а не 11,7 нм (яка є оптимальною у разі золотих НЧ [54]), а діаметр срібних НЧ – 90 нм, а не 40 нм.

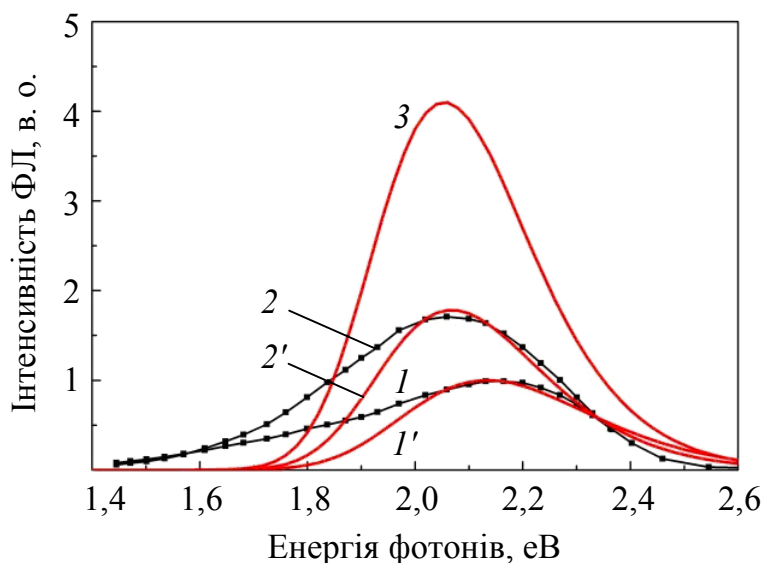


Рис. 6.8. Вимірні спектри ФЛ КТ CdTe, нанесених на скляну підкладку (1) і на плівку срібних НЧ, вкритих дев'ятьма поліелектролітними шарами (сумарною товщиною 11,7 нм) (2). Розраховані спектри фотолюмінесценції наноструктури з КТ CdTe; середній діаметр КТ $\bar{D}_{\text{QD}}^{\text{QD}} = 3,2$ нм і середньоквадратичне відхилення діаметрів КТ $\sigma_{\text{QD}} = 0,4$ нм (1'). Розраховані спектри ФЛ наноструктури з КТ CdTe і срібними НЧ; середній діаметр КТ $\bar{D}_{\text{QD}}^{\text{QD}+\text{NP}} = 3,5$ нм, $\sigma_{\text{QD}} = 0,4$ нм, середній діаметр НЧ $\bar{D}_{\text{NP}} = 40$ нм, середньоквадратичне відхилення діаметрів НЧ $\sigma_{\text{NP}} = 5$ нм, середня відстань між поверхнями КТ і НЧ $\bar{h} = 11,7$ нм і середньоквадратичне відхилення відстаней $\sigma_h = 1$ нм (2'). Розраховані спектри ФЛ гібридної наноструктури, параметри: $\bar{D}_{\text{QD}}^{\text{QD}+\text{NP}} = 3,5$ нм, $\bar{D}_{\text{NP}} = 90$ нм, $\bar{h} = 9,5$ нм (3)

6.4. Мерехтіння окремих КТ

Ще з 1997 року [55, 56], завдяки розвитку мікроскопії окремих нанорозмірних частинок, почалися інтенсивні дослідження флуоресценції окремих емітерів (КТ, нанострижнів, нанодротів, деяких органічних барвників, протеїнів тощо). Але й досі мерехтіння окремих емітерів лишається загадковим і універсальним явищем. Явище мерехтіння полягає в тому, що під час неперервного збудження зовнішнім світлом нанорозмірні люмінофори раптово перестають випромінювати світло, переходячи у так званий вимкнений *off*-стан, а потім також раптово знову починають світитися переходячи з *off*-стану у так званий увімкнений *on*-стан, причому як часи відсутності випромінювання, так і часи випромінювання можуть досягати секунд, і навіть хвилин. Цей випадковий процес неодноразово повторюється під час неперервного зовнішнього збудження (див. рис. 6.9).

Головним поясненням *off*-стану є наявність акцептороподібного стану (або станів) на межі або поблизу нанорозмірних частинок, відокремленого (відокремлених) потенціальним бар'єром від електронних станів усередині таких нанооб'єктів. При збудженні таких нанорозмірних частинок зовнішнім світлом електрон з утвореної електрон-діркової пари може перейти на цей зовнішній акцептороподібний рівень, залишивши при цьому всередині нанооб'єкта некомпенсовану дірку. При утворенні наступної електрон-діркової пари всередині нанооб'єкта відбувається швидка безвипромінювальна електрон-діркова оже-рекомбінація за участі надлишкової дірки. Цей процес повторюється доки електрон, що локалізований на межі або поблизу нанооб'єкта, не повернеться всередину нанорозмірної частинки.

Інтригуючою є статистика цього процесу. Якщо в ранніх теоретичних роботах (див., наприклад, [55]) прогнозувались експоненціальні розподіли часів перебування наносистеми в *off*- і *on*-станах, то наступні експериментальні роботи однозначно засвідчили степеневі розподіли типу

$$p(t) \sim t^{-\alpha_{on/off}}, \quad (6.16)$$

де $1 < \alpha_{on/off} < 2$; $p(t)$ – густина ймовірності знаходження наносистеми в *on/off*-станах протягом часу t .

Теоретично це пояснюється тим, що перехід електрона через потенціальний бар'єр на поверхні відбувається не надбар'єрно, а шляхом стрибкового механізму або тунелювання крізь бар'єр. Для колоїдних КТ цей універсальний степеневий розподіл розповсюджується на дивовижно широкий діапазон густин ймовірностей, який сягає дев'яти порядків за $p(t)$ і п'яти або шести порядків за часами t знаходження в *on*- і *off*-станах. Ще однією особливістю є незалежність нахилів подвійних логарифмічних розподілів ймовірності часів *on*- і *off*-станів (рис. 6.9, *в* – *е*) від температури в діапазоні 10 – 400 К. Це є підтвердженням того факту, що процес переходу електрона на зовнішні рівні відбувається тунельним чином або за іншим механізмом, що не залежить від температури. Однак, на відміну від *off*-станів температура впливає на положення відсічки *on*-станів (початок фіолетового діапазону з боку великих часів на рис. 6.9, *в*, *д*, *е*), де степеневий розподіл $p(t)$ (6.16) переходить у більш складний.

Рис. 6.10 ілюструє основні теоретичні моделі, які існують на даний момент для пояснення явища мерехтіння. Ці моделі дають різні значення $\alpha_{on/off}$, тобто різні нахили подвійних логарифмічних розподілів ймовірності часів *on*- і *off*-станів (в основному $\alpha_{on/off} = 3/2$).

У моделі [58], див. рис. 6.10, *б*, значення α_{off} виявилися залежними від діелектричних властивостей оточуючої матриці. У моделі [59], див. рис. 6.10, *в*, головним передбаченням є зміна $\alpha_{on/off}$ з 3/2 за великих часів на 1/2 за малих часів знаходження КТ відповідно в *on*- і *off*-станах.

У теоретичній роботі [60] було доведено, що при експериментальному знаходженні показників $\alpha_{on/off}$ вони не можуть перевищувати значення 1,6

(особливо коли $\alpha_{on} \neq \alpha_{off}$), якщо використовуються певні скінченні інтервали часів, протягом яких визначається траєкторія зміни інтенсивності випромінювання, і порогове значення відсічки інтенсивностей між *on*- і *off*-станами, нижче якого можна виключити внесок флуктуацій і віднести інтенсивності до *off*-стану, а вище якого – до *on*-стану.

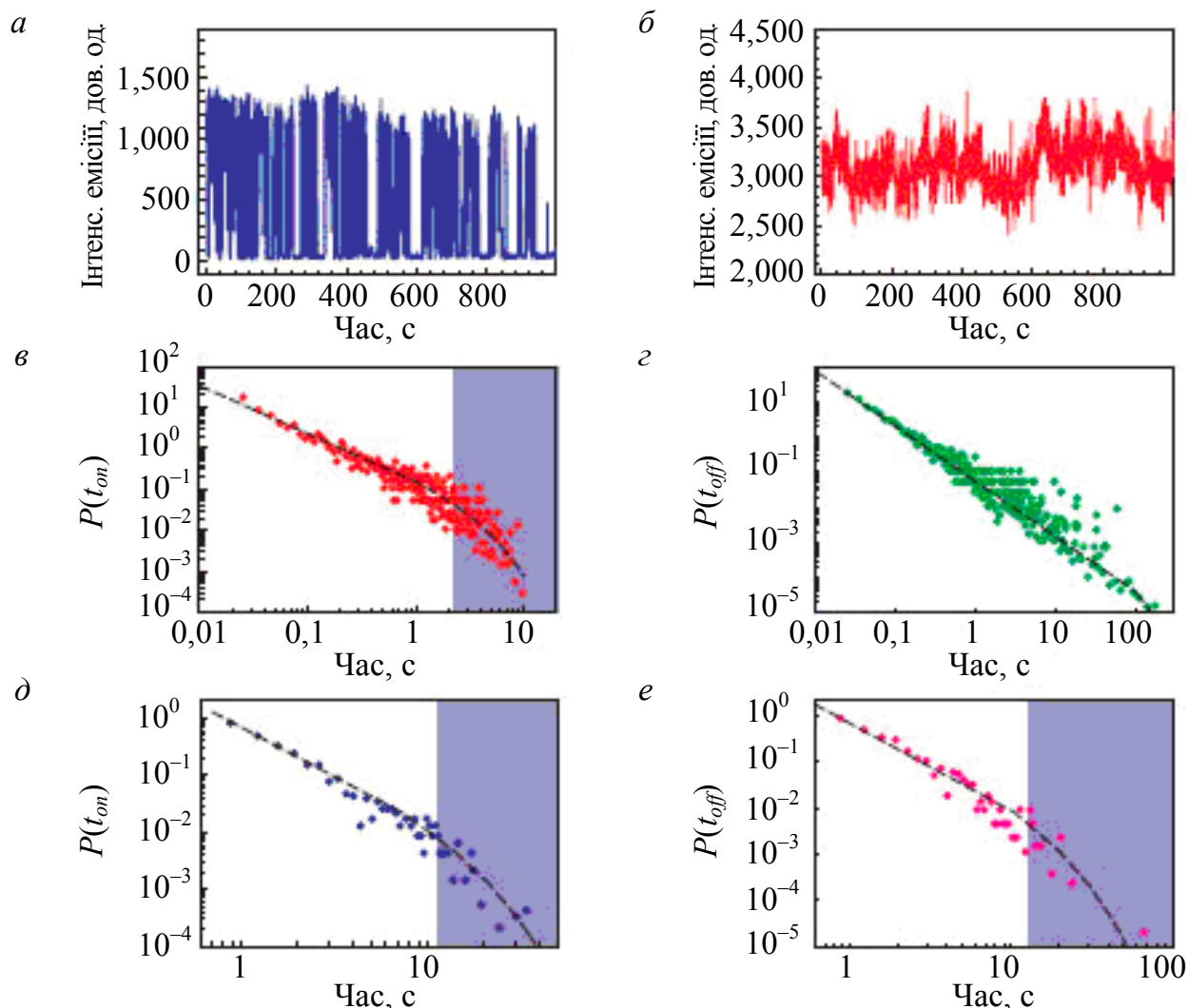


Рис. 6.9. Розподіл мерехтіння у часі (а, б). Емісійна траєкторія окремої квантової точки (а) і окремого нанодоту (б). Подвійний логарифмічний розподіл ймовірності часів *on*- (в) і *off*-станів (е) окремої квантової точки. Подвійний логарифмічний розподіл ймовірності часів *on*- (д) і *off*-станів (е) окремого нанодоту [57]

Найбільшим бажанням науковців є отримання дуже малого за розміром (нанорозмірного) випромінювача, який би безперервно випромінював яскраве світло при неперервному зовнішньому збудженні і міг би вмикатись і вимикатись за бажанням, а не спонтанно. Як виявилось, однією з можливостей отримання такого стійкого випромінювання окремої напівпровідникової КТ без небажаного мерехтіння є використання КТ типу «ядро – оболонка» не з різким, а з розмитим переходом між ядром і оболонкою [61]. Теоретичне обґрунтування неефективності безвипроміню-

вальної оже-рекомбінації у таких КТ з розмитим переходом між ядром і оболонкою міститься в роботі [62].

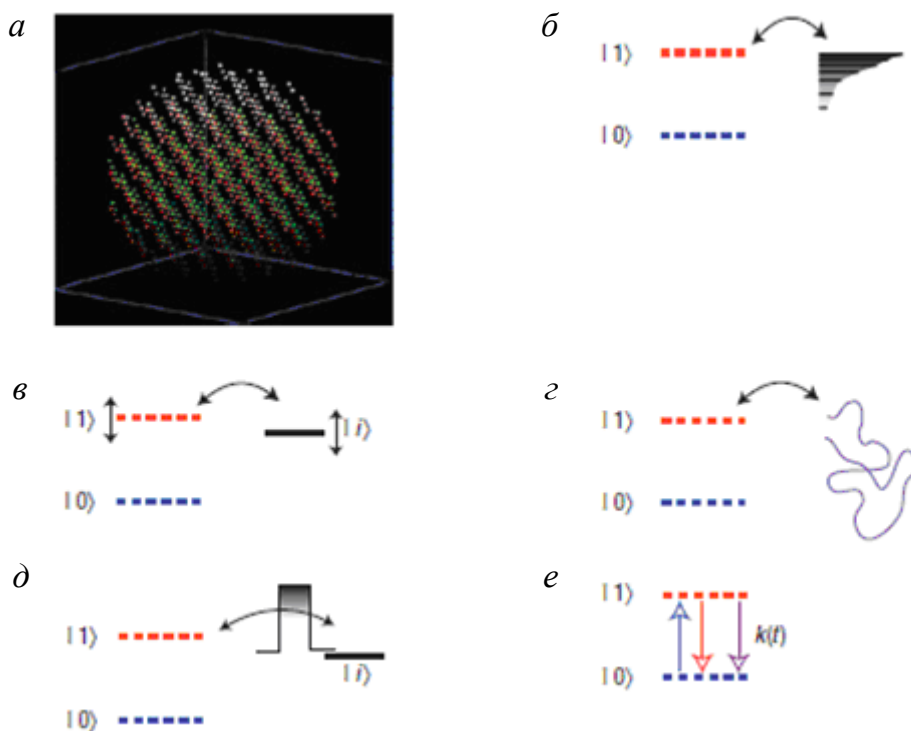


Рис. 6.10. Схематичні діаграми моделей мерехтіння. Тривимірна структура колоїдної КТ CdSe. Червоні (зелені) точки відповідають атомам Cd (Se) (а). Стрибки електрона зі збудженого стану КТ на одну з чисельних пасток за межами КТ і обернені стрибки (б). Тунелювання електрона на (з) пастку (пастки) у випадку резонансу рівня пастки з рівнем збудженого стану всередині КТ (в). Емітований назовні електрон, перш ніж повернутися в КТ, деякий час дифундує в 3D-просторі зовні КТ (г). Тунельний бар'єр між станами КТ і пастки випадково змінюється завдяки стрибку електрона (д)

6.5. Мерехтіння КТ в околі металевих НЧ

Багато експериментальних робіт у попередні роки були присвячені вивченню модифікації спаду ФЛ і динаміки мерехтіння КТ у разі, коли КТ є частиною гібридної наносистеми, що складається з напівпровідникової КТ і металеві НЧ в її безпосередньому околі. Але результати цих експериментальних робіт було важко порівняти, і якісного узгодження з теоретичними передбаченнями не було досягнуто. Для того, щоб отримати надійну інформацію стосовно електрон-фотонного об'єднання, потрібно було провести дуже ретельні експерименти на відокремлених гібридних наносистемах, що включали б в себе окрему КТ і окрему металеву НЧ, з добре визначеною конфігурацією (розмірами КТ і НЧ, міжчастинковою відстанню між КТ і НЧ). Такі експерименти було проведено в роботі [63], де наноманіпуляції здійснювались за допомогою методу силової електронної мікроскопії (СЕМ). За допомогою таких наноманіпуляцій золота НЧ переміщувалась до (або віддалялась від) КТ CdSe/ZnS. Спостерігались

поступові і зворотні зміни в характеристичному часі життя ФЛ і в динаміці мерехтіння. У деяких випадках час життя ФЛ змінювався від 30 нс до часів, значно менших за наносекунду. При цьому зміна часів ФЛ майже на 2 порядки супроводжувалась фактично зникненням мерехтіння, оскільки безвипромінювальний канал передачі енергії екситону в КТ в металеву НЧ стає значно ефективнішим, ніж канал безвипромінювальної оже-рекомбінації всередині КТ за рахунок її зарядки додатковою діркою. Рис. 6.11 ілюструє отримані у роботі [63] результати.

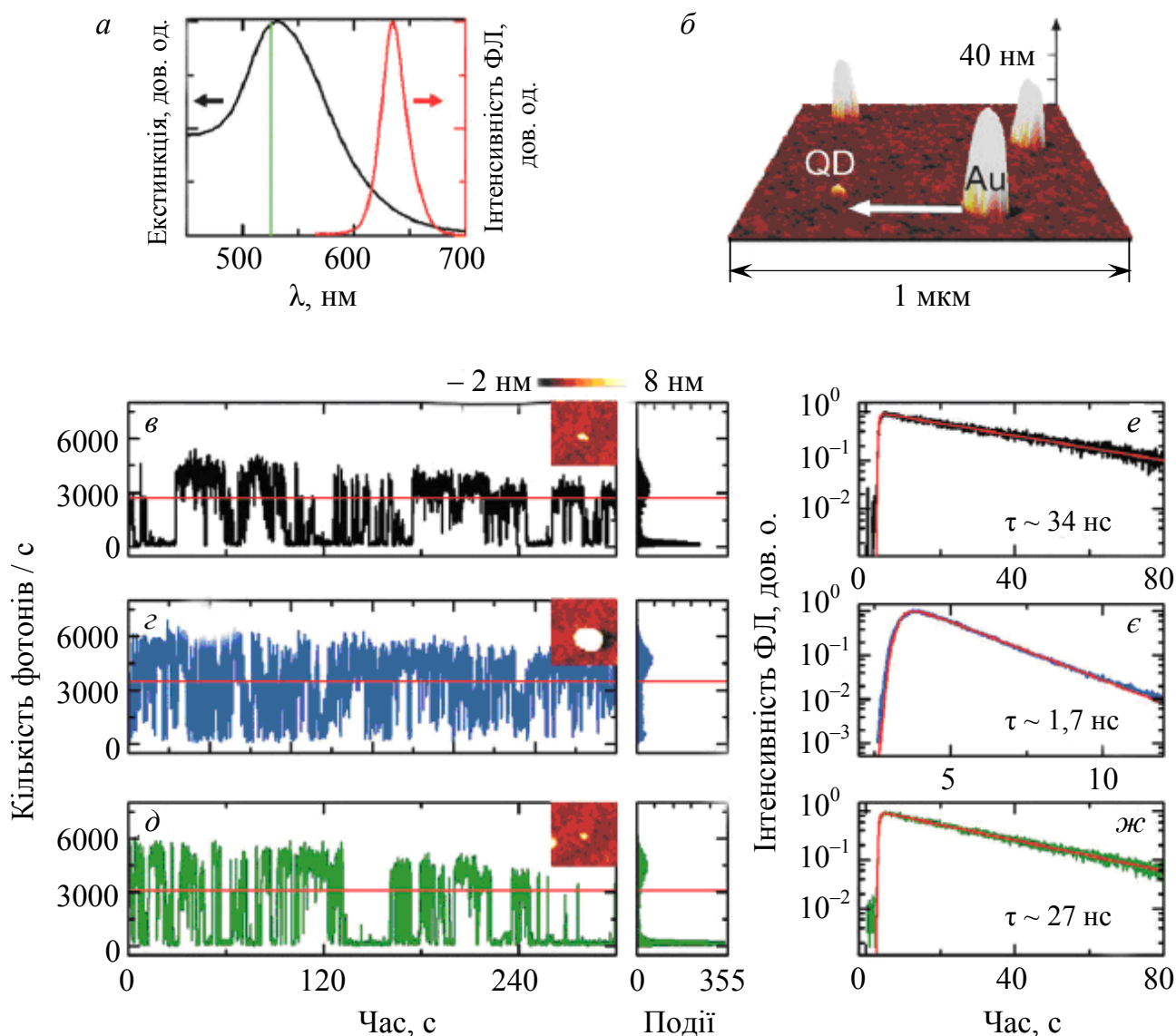


Рис. 6.11. Оптичні спектри ансамблю КТ CdSe/ZnS і золотих НЧ. Спектр екстинкції золотої НЧ (чорна крива), спектр ФЛ КТ (червона крива), довжина хвилі лазерного збудження (зелена прямка) (а). СЕМ-зображення КТ і НЧ з білою стрілкою, що вказує на шлях переміщення металеві НЧ (б). Емісійні траєкторії і відповідні спади ФЛ для окремої КТ (в, з), КТ в околі НЧ (д, е) і КТ після того, як металеву НЧ, що знаходиться поблизу КТ, знову перемістити на велику відстань від КТ (є, ж). При отриманні всіх емісійних траєкторій були використані часові інтервали довжиною 50 мс, горизонтальні червоні лінії – лінії порогових відсічок, нижче яких стан рахується як *off*-стан, а вище – як *on*-стан. На вставках – СЕМ-зображення структур (розміром 250 \times 250 нм)

Таким чином, незважаючи на те, що в розробці методів колоїдної хімії отримання гібридних наноструктур і різноманітних високочутливих інструментів їх характеристикації з високою роздільною здатністю на даний час існує низка досягнень, дослідження в цьому напрямку фактично все ще знаходяться на ранній стадії. Внаслідок суттєвих відмінностей у природі зв'язків і кристалічній структурі двох типів матеріалів, що утворюють гібридну наноструктуру, морфологія загальної наноструктури і інтерфейс між цими двома компонентами не контролюється надто добре. Отже, головним напрямком у майбутніх дослідженнях гібридних наноструктур є кращий контроль як розміру і форми наноструктур загалом, так і кожної з їх компонент за рахунок поліпшення існуючих методів створення гібридних наноструктур або розробки нових методів. На основі глибокого розуміння накопичених експериментальних результатів мають бути побудовані прості моделі для знаходження оптимального дизайну гібридних наноструктур з різних матеріалів і прогнозування їх властивостей. Таке розуміння і відповідні моделі є важливими, наприклад, для досягнення плазмонного підсилення поглинання збуджуючого світла, плазмонно-модульованого люмінесцентного випромінювання, інжекції гарячих електронів, фототермічних і фотоелектричних перетворень в оптиці, оптоелектроніці, фотокаталізі та в сонячних елементах.

Надзвичайно велике значення будуть мати зусилля, спрямовані на розробку гібридних наноструктур з краще контрольованими геометричними параметрами та інтерфейсними компонентами таких наноструктур. Немає жодних сумнівів в тому, що такі зусилля з розробки і вивчення різного типу гібридних напівпровідниково-металевих наноструктур приведуть до багатьох проривів в оптоелектроніці, магнітооптиці, біомедичних технологіях, збиранні і перетворенні енергії сонячного випромінювання, каталізі тощо.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Розділ 1

1. Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M. et al. CdS Nanoclusters: Synthesis, Characterization, Size Dependent Oscillator Strength, Temperature Shift of the Excitonic Transition Energy, and Reversible Absorbance Shift // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 7665–7673.
2. Rogach A.L., Kornowski A., Gao M. et al. Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals // *J. Phys. Chem.* – 1999. – V. 103. – P. 3065–3069.
3. Rogach A.L., Katsikas L., Kornowski A. et al. Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals // *Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 1772–1778.
4. Rogach A.L., Katsikas L., Kornowski A. et al. Synthesis, Morphology and Optical Properties of Thiol-Stabilized CdTe Nanoclusters in Aqueous Solution // *Phys. Chem.* – 1997. – V. 101. – P. 1668–1670.
5. Gao M., Kirstein S., Möhwald H. et al. Strongly Photoluminescent CdTe Nanocrystals by Proper Surface Modification // *Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 8360–8363.
6. Kuno M., Higginson K.A., Qadri S.B. et al. Molecular Clusters of Binary and Ternary Mercury Chalcogenides: Colloidal Synthesis, Characterization, and Optical Spectra // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 5758–5767.
7. Rogach A.L., Kershaw S.V., Burt M. et al. Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence // *Adv. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 552–555.
8. Kershaw S.V., Burt M., Harrison M. et al. Colloidal CdTe/HgTe quantum dots with high photoluminescence quantum efficiency at room temperature // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75. – P. 1694–1696.
9. Карлин Р.. Магнетохимия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 400 с.
10. Gaponic N., Talapin D.V., Rogach A.L. et al. Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 7177–7185.
11. Дельмон Б.. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 555с.
12. Шелудко А. Коллоидная химия: Перевод с болг. – М.: Мир. – 2-е изд., перераб. и доп. – 1984. – 320 с.
13. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.: Высш. шк., 1966. – 464 с.
14. Politi P., Grenet G., Marty A. et al. Instabilities in crystal growth by atomic or molecular beams // *Phys. Reports.* – 2000. – V. 324. – P. 271–404.
15. Lifshitz I.M. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1961. – V. 19. – P. 35–50.
16. Zangwill A. *Physics at Surfaces.* Cambridge University Press, 1988. – 464 с.

17. Talapin D.V., Rogach A.L., Mekis I. et al. Synthesis and surface modification of amino-stabilized CdSe, CdTe and InP nanocrystals // *Colloids and Surfaces A*. – 2002. – V. 202. – P. 145–154.
18. Herron N., Calbrese J.C., Farneth W.E., Wang Y. Crystal Structure and Optical Properties of Cd₃₂S₁₄(SC₆H₅)₃₆. DMF₄, a Cluster with a 15 Angstrom CdS Core // *Science*. – 1993. – V. 259. – P. 1426–1428.
19. Xu L., Huang X., Huang H. et al. Surface Modification and Enhancement of Luminescence due to Quantum Effects in Coated CdSe/CuSe Semiconductor Nanocrystals // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 37. – P. 3491–3494.
20. Wuister S.F., F. van Driel, Meijerink A. Luminescence of CdTe nanocrystals // *J. Lumin.* – 2003. – V. 102. – P. 327–332.
21. Kershaw S.V., Harrison M.T., Rogach A.L., Kornowski A. Development of IR-emitting colloidal II-VI quantum-dot materials // *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* – 2000. – V. 6. – P. 534–543.
22. Harrison M.T., Kershaw S.V., Burt M.G. et al. Wet chemical synthesis and spectroscopic study of CdHgTe nanocrystals with strong near-infrared luminescence // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2000. – V. 69–70. – P. 355–360.
23. Rogach A.L. Nanocrystalline CdTe and CdTe(S) particles: wet chemical preparation, size-dependent optical properties and perspectives of optoelectronic applications // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2000. – V. 69–70. P. 435–440.
24. Rogach A.L., Susha A.S., Caruso F. et al. Nano- and Microengineering: 3-D Colloidal Photonic Crystals Prepared from Sub- μ m-sized Polystyrene Latex Spheres Pre-Coated with Luminescent Polyelectrolyte/Nanocrystal Shells // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 333–337.
25. Radtchenko I.L., Sukhorukov G.B., Gaponik N. et al. Core–Shell Structures Formed by the Solvent-Controlled Precipitation of Luminescent CdTe Nanocrystals on Latex Spheres // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 1684–1687.
26. Rogach A.L., Kotov N.A., Koktysh D.S. et al. Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12, N 9. – P. 2721–2726.
27. Wuister S.F., Celso de Mello Donega, Meijerink A. Influence of Thiol Capping on the Exciton Luminescence and Decay Kinetics of CdTe and CdSe Quantum Dots // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – V. 108, N 45. – P. 17393–17397.
28. Wang C., Zhang H., Xu S., Lv. Na. Sodium-Citrate-Assisted Synthesis of Aqueous CdTe Nanocrystals: Giving New Insight into the Effect of Ligand Shell // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113, N 3. – P. 827–833.
29. Rao C.N.R., Thomas P.J., Kulkarni G.U. *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*. – Springer Series in materials science 95, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
30. Zang H., Zhou Z., Yang B., Gao M. The Influence of Carboxyl Groups on the Photoluminescence of Mercaptocarboxylic Acid-Stabilized CdTe Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107, N 1. – P. 8–13.

31. Bao H., Gong Y., Li Z., Gao M. Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals: Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Structure // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 3853–3859.
32. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, N 19. – P. 8706–8715.
33. Chemseddine A., Weller H., Bunsen Ges. Ber. Highly monodisperse quantum sized CdS particles by size selective precipitation // *Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N 4. – P. 636–637.
34. Scharrtl W. Crosslinked Spherical Nanoparticles with Core-Shell Topology // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 1899–1908.
35. Kortan A.R., Hull R., Opila R.L. et al. Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 1327–1332.
36. Хайрутдинов Х.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // *Успехи химии.* 1998. – В. 67, № 2. – С. 125–139.
37. Haesselbarth A., Eychemueller A., Eichberger R. et al. Chemistry and photophysics of mixed cadmium sulfide/mercury sulfide colloids // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 5333–5340.
38. Kamat P.V., Patrick B. Photophysics and photochemistry of quantized zinc oxide colloids // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, N 16. – P. 6829–6834.
39. Rabani J. Sandwich colloids of zinc oxide and zinc sulfide in aqueous solutions // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – P. 7707–7713.
40. Bedja I., Kamat P.V. Capped Semiconductor Colloids. Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Capped SnO₂ Nanocrystallites // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, N 22. – P. 9182–9188.
41. Ocana M., Hsu W.P., Matijevic E. Preparation and properties of uniform-coated colloidal particles. 6. Titania on zinc oxide // *Langmuir.* – 1991. – V. 7, N 12. – P. 2911–2916.
42. Lvov Y.M., Decher G., Mohwald H. Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine) // *Langmuir.* – 1993. – V. 9, N 2. – P. 481–486.
43. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites // *Science.* – 1997. – V. 277, Issue 5330. – P. 1232–1237.
44. Rogach A. Semiconductor nanocrystal quantum dots. Synthesis, assembly, spectroscopy and application. – SpringerWienNewYork, 2008.
45. Decher. G. and Schlenoff J.B. eds. Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials. – Wiley- VCH: Weinheim, 2003. – 524 p.
46. Kotov N.A., Decany I., Fendler J.H. Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, N 35. – P. 13065–13069.
47. Ollivier P.J., Kovtyukhova N.I., Keller S.W., Mallouk T.E. Self-assembled thin films from lamellar metal disulfides and organic polymers // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 1563–1564.

48. Gao M.Y., Lesser C., Kirstein S. et al. Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87, N 5. – P. 2297–2302.
49. Lesser C., Gao M., Kirstein S. Highly luminescent thin films from alternating deposition of CdTe nanoparticles and polycations // *Mater. Sci. and Eng. C.* – 1999. – V. 9. – P. 159–162.
50. Sun J.Q., Gao M.Y., Feldmann J. Electric Field Directed Layer-by-Layer Assembly of Highly Fluorescent CdTe // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2001. – V. 1. – P. 133–136.
51. Sun J., Gao M., Zhu M. et al. Layer-by-layer depositions of polyelectrolyte/cdte nanocrystal films controlled by electric fields // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 1775–1778.
52. Gao M., Sun J., Dulkeith E. et al. Lateral Patterning of CdTe Nanocrystal Films by the Electric Field Directed Layer-by-Layer Assembly Method // *Langmuir.* – 2002. – V. 18, N 10. – P. 4098–4102.
53. Roither J., Pichler S., Kovalenko M.V. et al. Two- and one-dimensional light propagations and gain in layer-by-layer-deposited colloidal nanocrystal waveguides // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 111120-1–111120-3.
54. Халавка Ю.Б., Копач О.В., Струтинський В.М., Щербак Л.П. Виготовлення плівок наночастинок кадмій телуриду, впроваджених у полімерну матрицю, за допомогою установки автоматизованого пошарового осадження // *Науковий вісник Чернівецького університету: зб. наук. пр.* – Чернівці: Рута. – 2008. – Вип. 422: Хімія. – С. 34–39.
55. Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В., Токарев В.С. та ін. Напівпровідникові кластери CdS в полімерній матриці // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2006. – Т.7, № 4. – С. 640–644.
56. Токарев В., Ільчук Г.А., Кусьнеж В.В. та ін. Вплив полімерної матриці на властивості напівпровідникових кластерів CdS // *Доповіді НАН України.* – 2011. – В. 12. – С. 58–65.
57. Kasap S., Capper P. *The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials.* – Berlin, Springer, 2007.
58. Awschalom D.D., Loss D., Samarth N. *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation.* – Berlin, Springer, 2002.
59. Данилов Ю.А., Демидов Е.С., Ежевский А.А. Новые магнитные материалы и приборы на их основе. Учебное пособие. – Нижний Новгород, НГУ, 2010. – 99 с.
60. Pelenovich V.O., Yuldashev Sh.U., Zakirov A.S. Optical and magneto-optical properties of thin $Zn_{1-x}Mn_xO$ films doped by nitrogen // *Physica B.* – 2009. – V. 404. – P. 5266–5268.
61. Паньков В.В. Применение метода распылительного пиролиза для получения функциональных материалов // *Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 2, Химия. Биология. География.* – 2007. – № 2. – С. 3–13.
62. Буланый М.Ф., Воровський В.Ю., Коваленко О.В., Хмеленко О.В. Синтез нанопорошков ZnO и ZnO:Mn методом ультразвукового пиролиза

- аэрозоля // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 02043-5.
63. Patterson A.L. The scherrer formula for X-ray particle size determination // Phys. Rev. – 1939. – N 56. – P. 978–982.
 64. Горелик С.С., Скаков Ю.А. Расторгуев Л.Н. Рентгено-графический и электронно-оптический анализ. – Москва: МИСИС, 1994.
 65. Власова М.В., Каказей Н.Г., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. – Киев: Наук. думка, 1987.
 66. Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. – Киев: Наук. думка, 1987.
 67. Мездрогина М.М., Даниловский Э.Ю., Кузьмин Р.В. и др. Влияние примесей Fe, Cu, Si на формирование спектров излучения в объемных кристаллах ZnO // ФТП. – 2010. – В. 4. – С. 445–452.
 68. Bulaniy M.F., Vorovsky V.Yu, Kovalenko A.V., Kushnarev A.I. Synthesis of nanocrystals ZnO:Mn by spreу pyrolysis which have ferromagnetic properties at room temperature. Abstract book, IX International conference on topical problems of semiconductor physics. Truskavets: Ukraine – 2016. – P. 120.
 69. Kovalenko O.V., Bulaniy M.F., Vorovsky V.Y., Khmelenko O.V. Photoluminescence and EPR spectrum of ZnO:Mn nanocrystals // Journal of Physics and Electronics. – 2018. – V. 26, N 1. – P. 69–72.
 70. Zhan P., Wang W., Liu C., Hu Y. at al. Oxygen vacancy–induced ferromagnetism in un-doped ZnO thin films // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 111, N 3. – P. 033501–033505.
 71. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Оксид цинка: получение и оптические свойства. – М: Наука, 1984. – 168 с.
 72. Буланий М.Ф., Коваленко О.В., Морозов А.С., Хмеленко О.В. Получение нанокристаллов ZnS методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Журнал нано- та електронної фізики. – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 02007-4.
 73. Kumar S.S., Khadar M.A., Nair K.G.M. Analysis of the effect of annealing on the photoluminescence spectra of Cu⁺ ion implanted ZnS nanoparticles // J. Lumin. – 2011. – V. 131. – P. 786–789.
 74. Prokofiev T.A., Kovalenko A.V., Polezaev B.A., Bulanyi M.F., Gorban A.A., Hmelenko O.V. Individual glow bads of Mn²⁺ ions photoluminescence in plastically deformed ZnS single crystals // Semiconductor Physics, Qantum Electronics & Optoelectronics. – 2004. – V. 7, N 1. – P. 63–67.
 75. Prathap P., Revathi N., Subbaiah Y.P.V., Reddy K.T.R., Miles R.W. Preparation and characterization of transparent conducting ZnS:Al films // Solid State Sci. – 2009. – V. 11. – P. 224–232.
 76. Козицький С.В., Писарський В.П., Поліщук Д.Д. Особливості отримання полікристалів ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 749–754.
 77. Корсунская Н.Е., Бачериков Ю.Ю., Стара Т.Р., Кладько В.П., Баран Н.П.,

- Полищук Ю.О., Кучук А.В., Жук А.Г., Венгер Е.Ф. Особенности легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе синтеза и последующего отжига // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, В. 5. – С. 702–709.
78. Буланий М.Ф., Горбань А.А., Коваленко А.В., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А., Хмеленко О.В. Исследование фотолюминесценции индивидуальных полос свечения ионов Mn^{2+} в пластически деформированных кристаллах ZnS // Изв. ВУЗов. Физика. – 2002. – № 12. – С. 66–70.
 79. Буланий М.Ф., Коваленко О.В., Омельченко С.О., Омельчук А.Р., Морозов О.С. Марганцеві центри випромінювання в монокристалах сульфїду цинку // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 3. – С. 573–578.
 80. Kovalenko A.V., Plakhtii Ye.G., Khmelenko O.V. The peculiarities of the properties of ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals obtained by self-propagating high-temperature synthesis // Functional Materials. – 2018. – V. 25, N 4. – P. 665–669.
 81. Taguchi T., Kawakami Y., Yamada Y. Interface properties and the effect of strain of ZnSe/ZnS strained-layers uperlattices // Physica B: Condensed Matter. – 1993. – V. 191, N 1–2. – P. 23–44.
 82. Chuo H. X., Wang T. Y., & Zhang W. G. Optical properties of ZnS_xSe_{1-x} alloy nanostructures and their photodetectors // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 606. – P. 231–235.
 83. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., & Sychyov A.E. Procedures to control dispersed structure of SHS-powders: from monocrystalline grains to nanosized particles // Izvestiia-Vysshie Uchebnye Zavedeniia. Tsvetnaia Metallurgii. – 2006. – V. 5. – P. 9.
 84. Gonzalez Beermann P. A., McGarvey B. R., Muralidharan S., & Sung R. C. EPR spectra of Mn^{2+} doped ZnS quantum dots // Chemistry of materials. – 2004. – V. 16(5). – P. 915–918.
 85. Reddy D.A., Murali G., Vijayalakshmi R.P., Reddy B.K. Room-temperature ferromagnetism in EDTA capped Cr-doped ZnS nanoparticles // Applied Physics A. – 2011. – V. 105(1). – P. 119.
 86. Bulanyi M.F., Geifman I.N., Prokofev T.A., Khachapuridze A.N. Hyperfine interaction constant of Mn^{2+} in $ZnS_{1-x}Se_x$ from EPR spectra // Inorganic materials. – 1997. – V. 33, N 12. – P. 1234–1237.
 87. Буланий М.Ф., Коваленко О.В., Морозов О.С., Омельчук А.Р., Хмеленко О.В. Механосинтез мікрокристалів ZnS:Mn // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – V. 7, N 4. – P. 04093.
 88. Беркле Г.В. Влияние режима и степени измельчения на фотолюминесценцию кристаллов ZnS // Известия вузов. Физика. – 1984. – № 5. – С. 10–14.
 89. Буланий М.Ф., Горбань А.А., Коваленко А.В., Полежаев Б.А. О резонансной передаче энергии в кристаллах ZnS:Mn при фото- и электролюминесценции // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Т. 94, № 3. – С. 426–430.

90. Прокофьев Т.А., Полежаев Б.А., Коваленко А.В. Механизмы возбуждения ионов Mn^{2+} в кристаллах ZnS // ЖПС. – 2005. – Т. 72, № 6. – С. 788–793.
91. Коваленко А.В. Выращивание пленок ZnSe на GaAs(100) методом рентгеностимулированной газофазной эпитаксии // ФТП. – 1997. – Т. 31, № 1. – С. 31–34.
92. Коваленко А.В., Мекекечко А.Ю., Тищенко В.В., Бондарь Н.В. Сравнение оптических характеристик пленок ZnSe/GaAs(100), выращенных методами газофазной и фотостимулированной газофазной эпитаксии // ФТТ. – 1994. – Т. 36, № 5. – С. 1350–1356.
93. Коваленко А.В., Мекекечко А.Ю. Стимулированная лазером газофазная эпитаксия ZnSe на GaAs(100) // ФТП. – 1998. – Т. 29, № 8. – С. 1451–1457.
94. Tishchenko V.V., Kovalenko A.V. Characterization of ZnSe nanocrystals grown by vapor phase epitaxy // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2006. – V. 32, N 12. – P. 1545–1550.
95. Jiang Jang, Meng Xian-Min, Yiu Wing-Ching etc. Zinc Selenide Nanoribbons and Nanowires // J. Phys. Chem. – 2004. – V. 108. – P. 2784.
96. Simeonov D., Feltin E., Carlin J.-F. etc. Stranski-Krastanov GaN/AlN quantum dots grown by metal organic vapor phase epitaxy // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 99, N 8. – P. 083509.
97. Yamaguchi K., Yujobo K., Kaizu T., Jpn. J. Stranski-Krastanov grows of InAs quantum dots with narrow size distribution // Appl. Phys. – 2000. – V. 39. – P. 1245.
98. Kim Y., Yoh Y., Song J. etc. Temperature-dependent photoluminescence of ZnSe/ZnS quantum dots fabricated under Stranski-Krastanov mode // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83, N 13. – P. 2656.
99. Wu Y., Arai K., Yao T. Temperature dependence of photoluminescence of ZnSe/ZnS quantum-dots structures // Phys. Rev. – 1996. – V. 53. – P. 10485.
100. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. – 1998. – V. 56. – P. 978.
101. Malikova L., Krystek W., Pollak F.H. etc. Temperature dependence of the direct gaps ZnSe and $Zn_{0,56}Cd_{0,44}Se$ // Phys. Rev. – 1996. – V. 54. – P. 1819.
102. Hayashi H., Katayama Sh. Excitations in ZnSe-ZnS strained-layer superlattices // Phys. Rev. – 1989. – V. 39. – P. 8743.
103. Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductors microcrystals with spherical shape // Phys. Rev. – 1988. – V. 38. – P. 9797.
104. Broser I., Broser R. Finkenrath H. (edc) edited by Madelung. Physics of II-VI and I-VII Compounds. Semimagnetic Semiconductors // Springer Science, Business Media. – 1982. – 543 p.
105. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури. Навч. посібник. – Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2009. – 580 с.
106. Поплавко Ю.М., Борисов О.В., Якименко Ю.І. Нанофізика, наноматеріали, нооелектроніка. Навч. посібник для студ. ВНЗ. – Видавництво НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.

107. Назаров О.М., Нищенко М.М. Наноструктури та нанотехнології. Навч. Посібник. – Видавництво НАУ, 2012. – 248 с.

Розділ 2

1. Michalet X., Pinaud F.F., Bentolila L.A. et al. Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics // *Science*. – 2005. – V. 28. – P. 538–544.
2. Voßmeyer T., Reck G., Katsikas L. et al. A «Double-Diamond Superlattice» Built Up of $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ Clusters // *Science*. – 1995. – V. 267. – P. 1476–1479.
3. Voßmeyer T., Reck G., Schulz B. et al. Double-Layer Superlattice Structure Built Up of $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Clusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – P. 12881–12882.
4. Kamat P.V., Meisel D. *Semiconductor Nanoclusters*. – Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1996.
5. Efros A.L., Efros A.L. Interband Light Absorption in semiconductor spheres // *Sov. Phys.-Semiconductors*. – 1982. – V. 16, N 7. – P. 772–775.
6. Ekimov A.I., Onushchenko A.A. Quantum size effects in the Optical-Spectra of Semiconductor Micro-Crystals // *Sov. Phys.-Semiconductors*. – 1982. – V. 16. P. 775–778.
7. Perez-Conde J., Bhattacharjee A.K. Electronic structure of CdTe nanocrystals: a tight-binding study // *Solid State Commun.* – 1999. – V. 110, I. 5. – P. 259–264.
8. Perez-Conde J., Bhattacharjee A.K., Chamorro M. et al. Photoluminescence Stokes shift and exciton fine structure in CdTe nanocrystals // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 64. – P. 113303-1–113303-4.
9. Masumoto Y., Sonobe K. Size-dependent energy levels of CdTe quantum dots // *Phys. Rev. B*. – 1997. – V. 56. – P. 9734–9737.
10. Esch V., Fluegel B., Khitrova G. et al. State filling, Coulomb, and trapping effects in the optical nonlinearity of CdTe quantum dots in glass // *Phys. Rev. B*. – 1990. – V. 42. – P. 7450–7453.
11. Esch V., Kang K., Fluegel B. et al. Optical properties of CdTe and CdS quantum dots in glass // *J. Nonlinear Opt. Phys. and Mat.* – 1992. – V. 1, N 1. – P. 25–50.
12. C.R.M. de Oliveira, A.M. de Paula, F.O.P. Filho [et al.]. Probing of the quantum dot size distribution in CdTe-doped glasses by photoluminescence excitation spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 66, N 4. – P. 439–441.
13. Redigolo M.L., Arellano W.A., Barbosa L.C. et al. Temperature dependence of the absorption spectra in CdTe-doped glasses // *Semicond. Sci. Technol.* – 1999. – V. 14. – P. 58–63.
14. Rajh T., Micic O.I., Nozik A.J. Synthesis and characterization of surface-modified colloidal cadmium telluride quantum dots // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N 46. – P. 11999–12003.
15. Mastai Y., Hodes G. Size Quantization in Electrodeposited CdTe Nanocrystalline Films // *J. Phys. Chem. B*. – 1997. – V. 101, N 14. – P. 2685–2690.

16. Arizpe-Chvez H., Ramirez-Bon R., Espinoza-Beltrn F.J. et al. Quantum confinement effects in CdTe nanostructured films prepared by the RF sputtering technique // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – V. 64. – P. 511–518.
17. Kapitonov A.M., Stupak A.P., Gaponenko S.V. et al. Luminescence Properties of Thiol-Stabilized CdTe Nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, N 46. – P. 10109–10113.
18. Richard T., Lefebvre P., Mathieu H., Allegre J. Effects of finite spin-orbit splitting on optical properties of spherical semiconductor quantum dots // *J. Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 7287–7298.
19. Yu W.W., Peng X. Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers // *Angew. Chem.* – 2002. – V. 41. – P. 2368–2371.
20. Yu W.W., Qu L., Gou W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15, N 14. – P. 2854–2860.
21. Peng X., Wickham J., Alivisatos A.P. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: «Focusing» of Size Distributions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120, N 21. – P. 5343–5344.
22. Soloviev V.N., Eichhofer A., Fenske D., Banin U. Molecular Limit of a Bulk Semiconductor: Size Dependence of the «Band Gap» in CdSe Cluster Molecules // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, N 11. – P. 2673–2674.
23. Wang Y., Herron N. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42, N 11. – P. 7253–7255.
24. Tomita M., Matsuoka M. Laser-induced irreversible change of the carrier-recombination process in CdS_xSe_{1-x} -doped glasses // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1990. – V. 7, N 7. – P. 1198–1203.
25. Wang Y., Herron N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95, N 2. – P. 525–532.
26. Alivisatos P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 31. – P. 3226–3239.
27. Luminescence of Semiconductor Nanoparticles: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / edited by H.S. Nalwa. – 2004. – V. 4. – 689 p.
28. Chen W., Wang Z., Lin Z., Lin L. Absorption and luminescence of the surface states in ZnS nanoparticles // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82, N 6. – P. 3111–3115.
29. Брикса В.П., Калитчук С.М., Стрельчук В.В., Корбутяк Д.В., Валах М.Я., Крилюк С.Г., Фейчук П.І., Щербак Л.П. Синтез та оптичні властивості колоїдних розчинів нанокристалів CdTe // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2006. – В. 4, № 2. – С. 361–378.
30. Rakovich Y.P., Filonovich S.A., Gomes M.J.M. et al. Anti-Stokes Photoluminescence in II–VI Colloidal Nanocrystals // *Phys. Status Solidi (b).* – 2002. – V. 229, I 1. – P. 449.
31. Wang X., Yu W.W., Zhang Y. et al. Photoluminescence upconversion in colloidal CdTe quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – P. 125318-1–125318-6.

32. Gaponik N., Talapin D.V., Rogach A.L. et al. Efficient Phase Transfer of Luminescent Thiol-Capped Nanocrystals: From Water to Nonpolar Organic Solvents // *Nano Lett.* – 2002. – V. 2, N 8. – P. 803–806.
33. Barnham K., Marques J.L., Hassard J., Brien O. Quantum-dot concentrator and thermodynamic model for the global redshift // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76. – P. 1197.
34. Franzl T., Koktysh D.S., Klar T.A., Rogach A.L. et al. Fast energy transfer in layer-by-layer assembled CdTe nanocrystal bilayers // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 2904–2906.
35. Franzl T., Shavel A., Rogach A.L. et al. High-Rate Unidirectional Energy Transfer in Directly Assembled CdTe Nanocrystal Bilayers // *Small* 1. – 2005. – V. 1, I 4. – P. 392–395.
36. Franzl T., Klar T.A., Schietinger S., Rogach A.L. et al. Exciton Recycling in Graded Gap Nanocrystal Structures // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4, N 9. – P. 1599–1603.
37. Ray K., Badugu R., Lakowicz J.R. Metal-Enhanced Fluorescence from CdTe Nanocrystals: A Single-Molecule Fluorescence Study // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, N 28. – P. 8998–8999.
38. Komarala V.K., Rakovich Y.P., Bradley A.L. et al. Off-resonance surface plasmon enhanced spontaneous emission from CdTe quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 253118/1–53118/3.
39. Gaponik N., Radtchenko I.L., Sukhorukov G.B. et al. Toward Encoding Combinatorial Libraries: Charge-Driven Microencapsulation of Semiconductor Nanocrystals Luminescing in the Visible and Near IR // *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 879–882.
40. Lovric J., Bazzi H.S., Cuie Y., Fortin G.R.A. et al. Differences in subcellular distribution and toxicity of green and red emitting CdTe quantum dots // *J. Mol. Med.* – 2005. – V. 83, N 5. – P. 377–385.
41. Rogach A.L., Franzl T., Klar T.A. et al. Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111, N 4. – P. 14628–14637.
42. Chin T.K.P., Stouwdam Jan W., S.S. van Bavel et al. Cluster synthesis of branched CdTe nanocrystals for use in light-emitting diodes // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19, N 20. – P. 205602-1–205602-8.
43. Krylyuk S.G., Strelchuk V.V., Kalytchuk S.M., Korbutyak D.V., Valakh M.Ya., Khalavka Yu.B., Feychuk P.I. and Shcherbak L.P. Luminescence studies of heat treatment influence on size distribution of CdTe nanocrystals // *Phys. Stat. Sol. (c).* – 2006. – V. 3, N 4. – P. 1074–1077.
44. Rockenberger J., Troger L., Rogach A.L. et al. The contribution of particle core and surface to strain, disorder and vibrations in thiocapped CdTe nanocrystals // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108, N 18. – P. 7807–7815.
45. Peng Z.A., Peng X. Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, N 13. – P. 3343–3353.
46. Kasuya A., Sivamohan R., Barnakov Y.A., Dmitruk I.M. et al. Ultra-stable

- nanoparticles of CdSe revealed from mass spectrometry // *Nature materials*. – 2004. – V. 3. – P. 99–102.
47. Korbutyak D.V., Kalytchuk S.M., Geru I.I. Colloidal CdTe and CdSe QDs: Technology of Preparing and Optical Properties // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2009. – V. 4, N 1. – P. 1–6.
 48. Uematsu T., Kitajima H., Kohma T. et al. Tuning of the fluorescence wavelength of CdTe quantum dots with 2 nm resolution by size-selective photoetching // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20, N 21. – P. 215302.
 49. Hoheisel W., Colvin V.L., Johnson C.S., Alivisatos A.P. Threshold for quasicontinuum absorption and reduced luminescence efficiency in CdSe nanocrystals // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 101, N 10. – P. 8455–8460.
 50. Xi L., Lek J.Y., Liang Y.N. et al. Stability studies of CdSe nanocrystals in an aqueous environment // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – P. 275706–275711.
 51. Hasselbarth A., Eychmuller E., Well H. Detection of shallow electron traps in quantum sized CdS by fluorescence quenching experiments // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 203, I 2. – P. 271–276.
 52. Zhong X., Feng Y., Knoll W. et al. Alloyed $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, N 44. – P. 13559–13563.
 53. Pan D., Wang Q., Jiang S. et al. Glass formation, physical properties and optical properties of Ge–Se–Sn and Ge–Sb–Se–Sn alloys // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17, N 2. – P. 176–185.
 54. Zhang W., Chen G., Wang J. et al. Design and Synthesis of Highly Luminescent Near-Infrared-Emitting Water-Soluble CdTe/CdSe/ZnS Core/Shell/Shell Quantum Dots // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, N 20. – P. 9723–9731.
 55. Bailey R.E., Nie S. Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, N 23. – P. 7100–7106.
 56. Colvin V., Schlamp M., Alivisatos A.P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer // *Nature*. – 1994. – V. 370. – P. 354–357.
 57. Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Xu S. et al. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // *Science*. – 2000. – V. 290 (5390). – P. 314–317.
 58. Корбутяк Д.В., Калитчук С.М., Халавка Ю.Б., Щербак Л.П. Температурна залежність фотолюмінесценції квантових точок CdTe у полімерній матриці // *Укр. фіз. журн.* – 2010. – В. 55, № 7. – С. 825–829.
 59. Zhu T., Shanmugasundaram K., Price S.C. et al. Mist fabrication of light emitting diodes with colloidal nanocrystal quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92, – P. 023111-1–023111-3.
 60. Skobeeva V.M., Smyntyna V.A., Sviridova O.I. et al. Optical properties of cadmium sulfide nanocrystals obtained by the sol-gel method in gelatin // *J. of Appl. Spectroscopy*. – 2008. – V. 75. – P. 576–582.

61. Smyntyna V.A., Skobeeva V.M., Malushin N.V. Luminescence Properties of Lithium and Aluminium – doped Cadmium Sulfide Nanocrystals // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. – 2011. – V. 2(8), N 1. – P. 55–58.
62. Smyntyna V., Skobeeva V., Malushin N. The nature of emission centers in CdS nanocrystals // *Radiation Measurements*. – 2007. – V. 42, I 4–5. – P. 693–696.
63. Коваленко А.В. Гетероэпитаксиальные структуры $ZnS_xSe_{1-x}/GaAs$ – получение, физические свойства, применения // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2007. – Т. 4, № 3. – С. 622–627.
64. Бродин М.С., Коваленко А.В., Мекекечко А.Ю., Тищенко В.В., Бондарь Н.В. Исследование оптических характеристик квантово-размерных халькогенидных структур, выращенных методом лазерно-стимулированной газовой эпитаксии // *Квантовая электроника*. – 1993. – Т. 20, № 7. – С. 629.
65. Tishchenko V.V., Kovalenko A.V. Characterization of ZnSe nanocrystals grown by vapor phase epitaxy // *Fizika Nizkikh Temperatur*. – 2006. – V. 32, N 12. – P. 1545–1550.
66. Alivisatos P. Colloidal quantum dots. From scaling laws to biological applications // *Pure Appl. Chem*. – 2001. – V. 72, N 1–2. – P. 3–9.
67. Jiang Yang, Mend Xiand-Min, Yiu Wing-Ching etc. Zinc Selenide Nanoribbons and Nanowires // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – N 108. – P. 2784.
68. Tishchenko V.V., Kovalenko A.V. Photoluminescence of ZnSe nanocrystals at high excitation level // *Fizika Nizkikh Temperatur*. – 2009. – V. 35, N 5. – P. 524–527.
69. Коваленко О.В., Тищенко В.В. Фотолюмінесценція квантових точок ZnSe при високих рівнях збудження // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2010. – Т. 11, №4. – С. 962–966.

Розділ 3

1. Korbutyak D.V., Kalytchuk S.M., Geru I.I. Colloidal CdTe and CdSe QDs: Technology of Preparing and Optical Properties // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2009. – V. 4, N 1. – P. 1–6.
2. Franceschetti A., Pantelides S.T. Excited-state relaxations and Franck-Condon shift in Si quantum dots // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 68. – P. 033313-1–033313-4.
3. Zhong H., Nagy M., Jones M., Scholes G.D. Electronic States and Exciton Fine Structure in Colloidal CdTe Nanocrystals // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 10465–10470.
4. Yu Z., Li J., O'Connor D.B., Wang L.-W., Barbara P.F. Large Resonant Stokes Shift in CdS Nanocrystals // *J. Phys. Chem. B*. – 2003. – V. 107, N 24. – P. 5670–5674.
5. Efros Al.L., Rosen M., Kuno M., Nirmal M., Norris D.J., Bawendi M. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 54. – P. 4843–4856.

6. Rakovich Yu., Walsh L., Bradley L., Donegan J.F., Talapin D., Rogach A., Eychmueller A. et al. Size selective photoluminescence excitation spectroscopy in CdTe quantum dots // Proceedings of SPIE. Opto-Ireland 2002: Optics and Photonics. Technologies and Applications. – 2003. – V. 4876. – P. 432–437.
7. Nirmal M., Murray C. B., Bawendi M. G. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 2293–2300.
8. Meulenbergh R.W., Jennings T., Strouse G.F. Compressive and tensile stress in colloidal CdSe semiconductor quantum dots // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 235311–235311-5.
9. Bawendi M.G., Carroll P.J., William L. Wilson, Brus L.E. Luminescence properties of cadmium selenide quantum crystallites: resonance between interior and surface localized states // J. Chem. Phys. – 1992. – V. 96, N 2. – P. 946–954.
10. Leung K., Whaley K.B. Surface relaxation in CdSe nanocrystals // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – P. 11012–11022.
11. Pokrant S., Whaley K.B. Tight-binding studies of surface effects on electronic structure of CdSe nanocrystals: the role of organic ligands, surface reconstruction, and inorganic capping shells // Eur. Phys. J. D. – 1999. – V. 6. – P. 255–267.
12. Perez-Conde J., Bhattacharjee A.K., Chamarro M. et al. Photoluminescence Stokes shift and exciton fine structure in CdTe nanocrystals // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 113303-1–113303-4.
13. Franceschetti A., Zunger A. Optical transitions in charged CdSe quantum dots // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – P. R16287–R16290.
14. Брикса В.П., Калитчук С.М., Стрельчук В.В., Корбутяк Д.В., Валах М.Я., Крилюк С.Г., Фейчук П.І., Щербак Л.П. Синтез та оптичні властивості колоїдних розчинів нанокристалів CdTe // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – V. 4, N 2. – P. 361–378.
15. Lewis, J.E. Wu S., Jiang X.J. Unconventional gap state of trapped exciton in lead sulfide quantum dots // Nanotechnology. – 2010. – V. 21. – P. 455402 (7pp.).
16. Fu H., Zunger A. InP quantum dots: Electronic structure, surface effects, and the redshifted emission // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – P. 1496–1508.
17. Бондарь Н.В., Бродин М.С., Тельбиз Г.М. Вклад внутренних и поверхностных состояний носителей в спектры излучения квантовых точек CdS, выращенных в боросиликатном стекле // ФТП. – 2006. – Т. 40, В. 8. – С. 962–968.
18. Зубкова С.М., Смолянинов И.М., Толпыго К.Б. Тонкая структура нижайшего состояния прямого экситона в кристаллах со структурой алмаза и сфалерита // УФЖ. – 1980. – Т. 25. – С. 1029–1032.
19. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. – Москва: Наука, 1972. – 584 с.
20. Takagahara T. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange

- interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47, N 8. – P. 4569–4584.
21. Гупалов С.В., Ивченко Е.Л. Тонкая структура экситонных уровней в нанокристаллах CdSe // *ФТТ.* – 2000. – Т. 42. – С. 1976–1984.
 22. Franceschetti A., Wang L. W., Fu H., Zunger A. Short-range versus long-range electron-hole exchange interactions in semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. R13367–R13370.
 23. Kadantsev E., Hawrylak P. Theory of exciton fine structure in semiconductor quantum dots: Quantum dot anisotropy and lateral electric field // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 045311-1–045311-10.
 24. Kuno M., Lee J.K., Dabbousi B.O., Mikulec F.V., Bawendi M.G. The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state // *J.Chem. Phys.* – 1997. – V. 106. – P. 9869–9882.
 25. Banin U., Lee J.C., Guzelian A.A., Kadavanich A.V., Alivisatos A.P. Exchange interaction in InAs nanocrystal quantum dots // *Superlattices Microstruct.* – 1997. – V. 22. – P. 559–568.
 26. Efros Al.L., Rosen M. Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 7120–7135.
 27. Efros Al.L. Luminescence polarization of CdSe microcrystals // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 7448–7458.
 28. Бойчук В.І., Білінський І.В., Шаглеїна І.О. Екситонний стан та зсув Стокса у квантовій точці кубічної форми // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2008. – Т. 9. – С. 466–471.
 29. Boichuk V.I., Bilynsky I.V., Shakleina I.O., Kogoutioug I. Dielectric mismatch in finite barrier cubic quantum dots // *Physica E.* – 2010. – V. 43. – P. 161–166.
 30. Romestain R., Fishman G. Excitonic wave function, correlation energy, exchange energy, and oscillator strength in a cubic quantum dot // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49. – P. 1774–1781.
 31. Купчак І.М., Корбутяк Д.В., Калитчук С.М., Крюченко Ю.В., Шкрєбтій А.Й. Зсув Стокса у квантових точках CdTe // *ЖФД.* – 2010. – В. 14. – С. 2701-1–2701-10.
 32. Bagga A., Chattopadhyay P.K., Ghosh S. Origin of Stokes shift in InAs and CdSe quantum dots: Exchange splitting of excitonic states // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 035341-1–035341-7.
 33. Li J., Xia J.B. Exciton states and optical spectra in CdSe nanocrystallite quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 15880–15886.
 34. Efros Al. L. The Electronic Structure Of Semiconductor Nanocrystals *Annu // Rev. Mater. Sci.* – 2000. – V. 30. – P. 475–521.
 35. Kupchak I.M., Kryuchenko Yu.V., Korbutyak D.V. Excitons and trions in spherical semiconductor quantum dots // *SPQEO.* – 2006. – V.9. – P. 1–8.
 36. Baldereschi A., Lipari N.O. Spherical Model of Shallow Acceptor States in Semiconductors // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 8. – P. 2697–2709.
 37. Sercel P.C., Vahala K.J. Analytical formalism for determining quantum-wire

and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42(6). – P. 3690–3710.

38. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook.* – 3rd Edition, Springer-Verlag, Berlin, 2004. – 691 p.

Розділ 4

1. Colvin V.L., Schlamp M.C., Alivisatos A.P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer // *Nature/* – 1994. – V. 370 (6488). – P. 354-357.
2. Brown A.R. et al. Poly(pphenylenevinylene) lightemitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement // *Chem. Phys. Lett.* – 1992. – V. 61. – P. 2793–2795.
3. Mattoussi H. et al. Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals // *J. App. Phys.* – 1998. – V. 83, N 12. – P. 7965–7974.
4. Schlamp M.C., Peng X.G., Flivisatos A.P. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer // *J. App. Phys.* – 1997. – V. 82, N 11. – P. 5837–5842.
5. Mattoussi H. et al. Composite thin films of CdSe nanocrystals and a surface passivating/electron transporting block copolymer: Correlations between film microstructure by transmission electron microscopy and electroluminescence // *Journal of Applied Physics.* – 1999. – V. 86, N 8. – P. 4390–4399.
6. Gao M.Y., Richter B., Kirstein S., Mohwald H. Electroluminescence Studies on Self-Assembled Films of PPV and CdSe Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 4096–4103.
7. Gao M.Y., Lesser C., Kirstein S. Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 87, N 5. – P. 2297–2302.
8. Chen W., Grouquist D., Roark J. Voltage Tunable Electroluminescence of CdTe Nanoparticle Light-Emitting Diodes // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2002. – V. 1. – P. 47–53.
9. Chen W., Wang Z., Lin Z., Lin L., Fang K., Xu Y., Su M., Lin J. Photostimulated luminescence of AgI clusters in zeolite-Y. // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 83. – P. 3811–3815.
10. Gaponik N.P., Talapin D.V., Rogach A.L. A light-emitting device based on a CdTe nanocrystal/polyaniline composite // *Phys. Chem.* – 1999. – V. 1. – P. 1787–1789.
11. Heeger A.J., Parker I.D., Yang Y. Carrier injection into semiconducting polymers: Fowler-Nordheim field-emission tunneling // *Synth. Met.* – 1994. – V. 67, I. 1–3. – P. 23–29.
12. Karg S., Scott J.C., Salem J.R., Angelopoulos M. Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes // *Synth. Met.* – 1996. – V. 80, N 2. – P. 111–117.

13. Coe-Sullivan S. Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices // *Organic Electronics*. – 2003. – V. 4. – P. 123–130.
14. Crooker S.A. et al. Spectrally Resolved Dynamics of Energy Transfer in Quantum-Dot Assemblies: Towards Engineered Energy Flows in Artificial Materials // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 89, N 18. – P. 186802-1–186802-4.
15. Chaudhary S., Ozkan M., Chan W.C.W. Trilayer hybrid polymer-quantum dot light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84, N 15. – P. 2925–2927.
16. Tang A.W., Teng F., Xiong S., Gao Y.H., Liang C.J., Hou Y.B. Electroluminescence from organic/inorganic heterostructure device based on blends of PVK and water-sol CdSe nanocrystals // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2007. – V. 192, N 1. – P. 1–7.
17. Lin J., Xia Yi-Jie, Tang C. The colour-tuning effect of 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline in blue-red organic light-emitting devices // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2007. – V. 40, N 15. – P. 4442–4446.
18. Zhao J.L., Zhang J.Y., Jiang C.Y., Bohnenberger J., Basch'e T., Mews A. Electroluminescence from isolated CdSe/ZnS quantum dots in multilayered light-emitting diodes // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – P. 3206–3210.
19. Lee J., Sundar V.C., Heine J.R., Bawendi M.G., Jensen K.F. Full Color Emission from II–VI Semiconductor Quantum Dot–Polymer Composites // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12, N 15. – P. 1102–1105.
20. Achermann M., Petruska M.A., Koleske D.D., Crawford M.H., Klimov V.I. Nanocrystal-based light-emitting diodes utilizing high-efficiency nonradiative energy transfer for color conversion // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6, N 7. – P. 1396–1400.
21. Gopal A., Hoshino K., Kim S., Chang X. Multi-color colloidal quantum dot based light emitting diodes micropatterned on silicon hole transporting layers // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20. – P. 235201 (9pp.).
22. Kim H.H., Miller T.M., Westerwick E.H. et al. Silicon compatible organic light emitting diode // *Journal of Lightwave Technology*. – 1994. – V. 12, N 12. – P. 2107–2113.
23. Anikeeva P.O., Halpert J.E., Bawendi M.G., Bulovic V. Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum // *Nanoletters*. – 2009. – V. 9, N 7. – P. 2532–2536.
24. D'Andrade B.W., Thompson M.E., Forrest S.R. Controlling Exciton Diffusion in Multilayer White Phosphorescent Organic Light Emitting Devices // *Adv Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 147–151.
25. Zhang X.H., Liu M.W., Wong O.Y. Blue and white organic electroluminescent devices based on 9, 10-bis(2'-naphthyl)anthracene // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 369, I. 3–4. – P. 478–482.
26. Cheon O., Shinar J. Bright white small molecular organic light-emitting devices based on a red-emitting guest–host layer and blue-emitting 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81, N 9. – P. 1738–1740.

27. Thompson J., Blyth R.I.R., Mazzeo M. White light emission from blends of blue-emitting organic molecules: A general route to the white organic light-emitting diode // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79, N 5. – P. 560–562.
28. Cheng G., Zhao Y., Zhang Y.F. et al. White organic light-emitting devices using 2,5,2',5'-tetrakis(4'-biphenylenevinyl)-biphenyl as blue light-emitting layer // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84, N 22. – P. 4457–4459.
29. Chen S., Wang S.J.J., Lo C.J., Chi J.Y. White-light emission from organics-capped ZnSe quantum dots and application in white-light-emitting diodes // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 131905-1–131905-3.
30. Chen H.S., Hsu C.K., Hong H.-Y. Dual-wavelength erbium-doped fiber laser with a simple linear cavity and its application in microwave generation // *IEEE Photonics Technology Letters.* – 2006. – V. 18, N 1. – P. 187–189.
31. Park J.H., Park O.O., Kim J.K. et al. White-electroluminescence device based on polymer/quantum dot nanocomposites // *J. Non Opti. Phys. Mater.* – 2005. – V. 14, N 4. – P. 481–486.
32. He J. et al. Hybrid downconverters with green perovskite-polymer composite films for wide color gamut displays // *Opt. Express.* – 2017.– V. 25. – P. 12915–12925.
33. Wang H.C. et al. Mesoporous Silica Particles Integrated with All - Inorganic CsPbBr₃ Perovskite Quantum - Dot Nanocomposites (MP - PQDs) with High Stability and Wide Color Gamut Used for Backlight Display // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – P. 7924–7929.
34. Dai X. et al. Quantum - Dot Light - Emitting Diodes for Large - Area Displays: Towards the Dawn of Commercialization // *Adv. Mater.* – 2017. – V. 29. – P. 1607022.
35. Zhang H., Chen S., Sun X.W. Efficient Red/Green/Blue Tandem Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 21% // *ACS Nano.* – 2018. – V. 12. – P. 697–704.
36. Dai X. et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots // *Nature.* – 2014. – V. 515. – P. 96–99.
37. Mashford B.S. et al. High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection // *Nat. Photonics.* – 2013. – V. 7. – P. 407–412.
38. Sun Y. et al. Efficient quantum dot light-emitting diodes with a Zn 0.85 Mg 0.15 O interfacial modification layer // *Nanoscale.* – 2017. – V. 9. – P. 8962–8969.
39. Nam S. et al. High Efficiency and Optical Anisotropy in Double-Heterojunction Nanorod Light-Emitting Diodes // *ACS Nano.* – 2015. – V. 9. – P. 878–885.
40. Yang Y. et al. High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures // *Nat. Photonics.* – 2015. – V. 9. – P. 259–265.
41. Shen et al. Efficient and long-lifetime full-color light-emitting diodes using high luminescence quantum yield thick-shell quantum dots // *Nanoscale.* – 2017. – V. 9. – P. 13583–13591.
42. Zhang H., Sun X., Chen S. Over 100 cd A⁻¹ Efficient Quantum Dot Light - Emitting Diodes with Inverted Tandem Structure // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – V. 27. – P. 1700610.

43. Kim D. et al., Polyethylenimine Ethoxylated-Mediated All-Solution-Processed High-Performance Flexible Inverted Quantum Dot-Light-Emitting Device // *ACS Nano*. – 2017. – V. 11. – P. 1982–1990.
44. Lee K.H. et al. Over 40 cd/A Efficient Green Quantum Dot Electroluminescent Device Comprising Uniquely Large-Sized Quantum Dots // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – P. 4893–4901.
45. Cao F. et al. High - Efficiency and Stable Quantum Dot Light - Emitting Diodes Enabled by a Solution - Processed Metal - Doped Nickel Oxide Hole Injection Interfacial Layer // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – V. 27. – P. 1704278.
46. Wang L. et al. Enhancing the Performance of Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using Room-Temperature-Processed Ga-Doped ZnO Nanoparticles as the Electron Transport Layer // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – V. 9. – P. 38755–38760.
47. Shen H. et al. Hydroxyl-Terminated CuInS₂ Based Quantum Dots: Toward Efficient and Bright Light Emitting Diodes // *Nano Lett.* – 2015. – V. 15. – P. 1211–1216.
48. Lee K.H. et al. Highly Efficient, Color-Reproducible Full-Color Electroluminescent Devices Based on Red/Green/Blue Quantum Dot-Mixed Multilayer // *ACS Nano*. – 2015. – V. 9. – P. 10941–10949.
49. Goushi K. et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion // *Nat. Photonics*. – 2012. – V. 6. – P. 253–258.
50. Li W. et al. Experimental and theoretical studies of serpentine microstructures bonded to prestrained elastomers for stretchable electronics // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – V. 24. – P. 1609–1614.
51. Gather M.C., Köhnen A., Meerholz K. White Organic Light - Emitting Diodes // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 233–248.
52. Reineke S. et al., White organic light-emitting diodes: Status and perspective // *Rev. Mod. Phys.* – 2013. – V. 85. – P. 1245–1293.
53. Minaev B., Baryshnikov G., Agren H. Principles of phosphorescent organic light emitting devices // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 16. – P. 1719–1758.
54. Yook K.S., Lee J.Y. Small molecule host materials for solution processed phosphorescent organic light - emitting diodes // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 4218–4233.
55. Reineke S. et al. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency // *Nature*. – 2009. – V. 459. – P. 234–238.
56. Kuei C.Y. et al. Bis - tridentate Ir (III) complexes with nearly unitary RGB phosphorescence and organic light - emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 31% // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – P. 2795–2800.
57. Du M. et al. Novel Emitting System Based on a Multifunctional Bipolar Phosphor: An Effective Approach for Highly Efficient Warm - White Light - Emitting Devices with High Color - Rendering Index at High Luminance // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – P. 5963–5968.

58. Wang Z.B. et al., Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic // *Nat. Photonics*. – 2011. – V. 5. – P. 753–757.
59. Wan K.B., Brovelli S., Klimov V.I. Spectroscopic insights into the performance of quantum dot light-emitting diodes // *MRS Bull.* – 2013. – V. 38. – P. 721–730.

Розділ 5

1. Иванов С.В., Торопов А.А., Сорокин С.В. и др. Синие-зеленые лазеры на основе ZnSe с новым типом активной области // *ФТП*. – 1999. – Т. 33, В. 9. – С. 1115–1119.
2. Сахаров А.В., Иванов С.В., Сорокин С.В. и др. Лазерная генерация при комнатной температуре в структурах с квантовыми островками CdSe в матрице ZnMgSSe без внешнего оптического ограничения // *Письма в ЖТФ*. – 1997. – Т. 23, № 8. – С. 26–30.
3. Вандышев Ю.В., Днепровский В.С., Климов В.И., Огороков Д.К. Лазерная генерация в полупроводниковой квазиуменьшенной структуре на переходе между уровнями размерного квантования // *Письма в ЖЭТФ*. – 1991. – Т. 54, № 8. – С. 441–444.
4. Lagatsky A.A., Leburn C.G., Brown C.T.A. et al. Ultrashort-pulse lasers passively mode locked by quantum-dot-based saturable absorbers // *Progress in Quant. Elect.* – 2010. – V. 34. – P. 1–45.
5. Зверев М.М., Иванов С.В., Перегудов Д.В. и др. Низкопороговые полупроводниковые лазеры зеленого диапазона с накачкой электронным пучком на основе квантоворазмерных гетероструктур // *Квантовая электроника*. – 2004. – Т. 34, № 10. – С. 909–911.
6. Зверев М.М., Гамов Н.А., Жданова Е.В. и др. Лазеры зеленого спектрального диапазона на основе CdSe/ZnSe наноструктур с накачкой электронным пучком с энергией менее 10 keV // *Письма в ЖТФ*. – 2007. Т. 33, № 24. – С. 1–7.
7. Lebedev A., Sorokin S., Toropov A. et al. Optical Studies of Thermally Activated Vertical Hole Transport in ZnCdSe/ZnSSe Superlattice // *Acta Physica Polonica*. – 1998. – V. 94, N 3. – P. 421–426.
8. Zverev M.M., Sorokin S.V., Sedova I.V. et al. High-efficiency electron-beam pumped green semiconductor lasers based on multiple CdSe quantum disk sheets // *Phys. Status Solidi (c)*. – 2005. – V. 2, N 2. – P. 923–926.
9. Зверев М.М., Гамов Н.А., Жданова Е.В. и др. Эффективный полупроводниковый лазер зеленого диапазона с электронно-лучевой накачкой на основе многослойных наноструктур $A^{II}B^{VI}$ // *ФТП*. – 2008. – Т. 42, В. 12. – С. 1472–1476.
10. Ivanov S.V., Toropov A.A., Sorokin S.V. et al. Ultra-low threshold ZnSe-based lasers with novel design of active region // *J. Cryst. Growth*. – 1999. – V. 201–202. – P. 942–945.
11. Ivanov S.V., Toropov A.A., Sorokin S.V. et al. CdSe fractional-monolayer active region of molecular beam epitaxy grown green ZnSe-based lasers // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74, N 4. – P. 498–500.

12. Ivanov S.V. CdSe-based quantum dot nanostructures: MBE growth, properties and applications // *J. of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 371. – P. 15–19.
13. Klimov V.I., Ivanov S.A., Nanda J. et al. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals // *Nature*. – 2007. – V. 447. – P. 441–446.
14. Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., Su Xu. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // *Science*. – 2000. – V. 290, I. 5490. – P. 314–317.
15. Захарченко К.В., Клинов Д.В., Мочалов К.Е. и др. Лазерно-индуцированная люминесценция наночастиц CdSe/ZnS в растворе и в конденсированной фазе // *Фотоника и информационная оптика*. – 2004. – Т. 4. – С. 272–273.
16. Chan Y., Steckel J.S., Snee P.T. et al. Blue semiconductor nanocrystal laser // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – P. 073102-1–073102-3.
17. Ivanov S.V., Lutsenko E.V., Sorokin S.V. et al. Compact green laser converter with injection pumping, based on MBE grown II–VI nanostructures // *J. Cryst. Growth*. – 2009. – V. 311. – P. 2120–2122.
18. Ohkuno K., Oku H., Araki Y. et al. Fabrication of high-quality CdSe quantum dots for green laser diodes by molecular beam epitaxy // *J. Cryst. Growth*. – 2007. – V. 301–302. – P. 755–758.
19. Araki Y., Ohkuno K., Furukawa T., Saraie J. Green light emitting diodes with CdSe quantum dots // *J. Cryst. Growth*. – 2007. – V. 301–302. – P. 809–811.
20. Gust A., Kruse C., Klude M. et al. ZnSe-based laser diodes: New approaches // *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2005. – V. 2, N 3. – P. 1098–1105.
21. Zhang Li. Y., Huang J., Sun D., Fan H., Feng F., Ning J., Ning C-Z. Room-temperature continuous-wave lasing from monolayer molybdenum ditelluride integrated with a silicon nanobeam cavity // *Nature Nanotechnology*. – 2017. – V. 12, N 10. – P. 987–992.
22. Korbutyak D.V., Lytovchenko V.G., Strikha M.V. 2D semiconductor structures as a basis for new high-tech devices (Review) // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2018. – V. 21, N 4. – P. 380–386.
23. Litovchenko V.G., Korbutyak D.V., Kryuchenko Yu.V. Investigation of collective properties of excitons in polar semiconductors (ZnO) // *JETP*. – 1981. – V. 6. – P. 1965–1977 (in Russian).
24. Korbutyak D.V., Litovchenko V.G. Electron-hole condensate in semiconductors with high energy of an exciton bond // *FTT*. – 1981. – V. 23, N 5. – P. 1411–1416.
25. Litovchenko V.G., Grygoriev A.A. Electron-hole Fermi liquid in nanosized semiconductor structures // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2010. – V. 13, N 1. – P. 51–57.
26. Yu Ye, Zi Jing Wong, Xiufang Lu, Xingjie Ni, Hanyu Zhu, Xianhui Chen, Yuan Wang, and Xiang Zhang. Monolayer excitonic laser // *NATURE PHOTONICS*. Published On line: 19 OCTOBER 2015. – DOI: 10.1038/NPHOTON.2015.19.
27. Gruzintsev A.N., Volkov V.T., Barthou C., Benallou P. Spontaneous

and Stimulated Emission from Magnetron-Deposited ZnO–SiO₂–Si Thin-Film Nanocavities // *Semiconductors*. – 2002. – V. 36, N 6. P. 701–705.

28. Bagnall D.M., Chen Y.F., Zhu Z., Yao T. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 73, N 8. – P. 1038–1040.

Розділ 6

1. Kamarulzaman N., Chayed N.F., Badar N. MgO nanoparticles via a simple solid-state reaction // *AIP Conf. Proc.* – 2016. – V. 1711, N 1. – P. 040004-1–040004-4.
2. Sotiriou G.A., Blattmann C.O., Pratsinis S.E. Gas-phase synthesis of silver nanoparticles for plasmonic biosensors // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2013. – V. 1509.
3. Grammatikopoulos P., Steinhauer S., Vernieres J., Singh V., Sowwan M. Nanoparticle design by gas-phase synthesis // *Adv. Phys.: X*. – 2016. – V.1. – P. 81–100.
4. M. Feldman. *Nanolithography*. – Cambridge: Woodhead publishing, 2013. – 592 p.
5. Rouleau C.M., Shih C.-Y., Wu C., Zhigilei L.V., Poretzky A.A., D.B. Geohegan. Nanoparticle generation and transport resulting from femtosecond laser ablation of ultrathin metal films: Time-resolved measurements and molecular dynamics simulations // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – V. 104. – P. 193106-1–193106-5.
6. Levi D., Zasyat M. *The Sol-Gel Handbook – Synthesis, Characterization, and Applications*. – Berlin: Wiley-VCH, 2015. – 1616 p.
7. Groeneveld E., Donega C.M. The Challenge of Colloidal Nanoparticle Synthesis, Chapter 6 in: *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*, Celso de Mello Donegá (ed.). – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. – P. 145–189.
8. Donega C.M. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 1512–1546.
9. Gong K., Martin J.E., Shea-Rohwer L.E., Lu P., Kelley D.F., Radiative lifetimes of zincblende CdSe/CdS quantum dots // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119. – P. 2231–2238.
10. Pradhan N., Sarma D.D. Advances in light-emitting doped semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V. 2. – P. 2818–2826.
11. Pereira R.N., Almeida A.J. Doped semiconductor nanoparticles synthesized in gas-phase plasmas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2015. – V. 48. – P. 314005 1-20.
12. Kwon S.G., Chattopadhyay S., Koo B. et al. Oxidation induced doping of nanoparticles revealed by in situ X-ray adsorption studies // *Nano Lett.* – 2016. – V. 16, N 6. – P. 3738–3747.
13. Peng Z., Yang H. Designer platinum nanoparticles: control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property // *Nano Today*. – 2009. – V. 4. – P. 143–164.
14. Niu W., Xu G. Crystallographic control of noble metal nanocrystals // *Nano Today*. – 2011. – V. 6. – P. 265–285.

15. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 60–103.
16. You H., Yang S., Dinga B., Yang H. Synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 2880–2904.
17. Parak W.J. Complex colloidal assembly // *Science.* – 2011. – V. 334. – P. 1359–1360.
18. González E., Arbiol J., Puntes V.F. Carving at the nanoscale: sequential galvanic exchange and kirkendall growth at room temperature // *Science.* – 2011. – V. 334. – P. 1377–1380.
19. Ming T., Chen H.J., Jiang R.B., Li Q., Wang J.F. Plasmon-controlled fluorescence: beyond the intensity enhancement // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3. – P. 191–202.
20. Jiang R., Li B., Fang C., Wang J. Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-enhanced applications // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 5274–5309.
21. Chen H., Ming T., Zhao L., Wang F., Sun L.D., Wang J., Yan C.-H. Plasmon–molecule interactions // *Nano Today.* – 2010. – V. 5. – P. 494–505.
22. Jaiswal A., Sanpui P., Chattopadhyay A., Ghosh S.S. Investigating fluorescence quenching of ZnS quantum dots by silver nanoparticles // *Plasmonics.* – 2011. – V. 6. – P. 125–132.
23. Mokari T., Rothenberg E., Popov I., Costi R., Banin U. Selective growth of metal tips onto semiconductor quantum rods and tetrapods // *Science.* – 2004. – V. 304. – P. 1787–1790.
24. Menagen G., Mocatta D., Salant A., Popov I., Dorfs D., Banin U. Selective gold growth on CdSe seeded CdS nanorods // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 6900–6902.
25. Kang K.A., Wang J., Jasinski J.B., Achilefu S. Fluorescence manipulation by gold nanoparticles: from complete quenching to extensive enhancement // *J. Nanobiotechnology.* – 2011. – V. 9. – P. 16 1-13.
26. Dyadyusha L., Yin H., Jaiswal S., Brown T., Baumberg J.J., Booy F.P., Melvin T. Quenching of CdSe quantum dot emission, a new approach for biosensing // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 3201–3203.
27. Lee S.Y., Nakaya K., Hayashi T., Hara M. Quantitative study of the gold-enhanced fluorescence of CdSe/ZnS nanocrystals as a function of distance using an AFM probe // *Phys. Chem.* – 2009. – V. 11. – P. 4403–4409.
28. Ratchford D., Shafiei F., Kim S., Gray S.K., Li X.Q. Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – P. 1049–1054.
29. Pompa P.P., Martiradonna L., Della Torre et al. Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control // *Nat. Nanotechnol.* – 2006. – V. 1. – P. 126–130.
30. Song J.H., Atay T., Shi S., Urabe H., Nurmikko A.V. Large enhancement of fluorescence efficiency from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant

- coupling to spatially controlled surface plasmons // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5. – P. 1557–1561.
31. Jin Y.D., Gao X.H. Plasmonic fluorescent quantum dots // *Nanotechnol.* – 2009. – V. 4. – P. 571–576.
 32. Kulakovich O., Strelak N., Yaroshevich A. et al. Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids // *Nano Lett.* – 2002. – V. 2. – P. 1449–1452.
 33. Chen W.-T., Yang T.-T., Hsu Y.-J. Au-CdS core-shell nanocrystals with controllable shell thickness and photoinduced charge separation property // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 7204–7206.
 34. Chen W.-T., Lin Y.-K., Yang T.-T., Pu Y.-C., Hsu Y.-J. Au/ZnS core/shell nanocrystals as an efficient anode photocatalyst in direct methanol fuel cells // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 8486–8488.
 35. Lee J.-S., Shevchenko E.V., Talapin D.V. Au-PbS core-shell nanocrystals: plasmonic absorption enhancement and electrical doping via intra-particle charge transfer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 9673–9675.
 36. Wang D.S., Li X.Y., Li H. et al. Semiconductor-noble metal hybrid nanomaterials with controlled structures // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – P. 1587–1590.
 37. Zhang J.T., Tang Y., Lee K., Ouyang M. Nonepitaxial growth of hybrid core-shell nanostructures with large lattice mismatches // *Science.* – 2010. – V. 327. – P. 1634–1638.
 38. Chang E., Miller J.S., Sun J. et al. Protease-activated quantum dot probes // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2005. – V. 334. – P. 1317–1321.
 39. Liu N.G., Prall B.S., Klimov V.I. Hybrid gold/silica/nanocrystal-quantum-dot superstructures: Synthesis and analysis of semiconductor-metal interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 15362–15363.
 40. Ma X.D., Fletcher K., Kipp T. et al. Photoluminescence of individual Au/CdSe nanocrystal complexes with variable interparticle distances // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V. 2. – P. 2466–2471.
 41. Sun G., Khurgin J.B., Soref R.A. Plasmonic light-emission enhancement with isolated metal nanoparticles and their coupled arrays // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2008. – V. 25. – P. 1748–1755.
 42. Sun G., Khurgin J.B., Soref R.A. Practical enhancement of photoluminescence by metal nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 101103-1–101103-3.
 43. Govorov A.O., Bryant G.W., Zhang W. et al. Exciton-plasmon interaction and hybrid excitons in semiconductor-metal nanoparticle assemblies // *Nano Letters.* – 2006. – V. 6. – P. 984–994.
 44. Kryuchenko Yu.V., Korbutyak D.V. Light emission by point dipole located inside spherical (semiconductor) particle in a vicinity of spherical metal particle // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics.* – 2013. – V. 16. – P. 227–239.
 45. Kryuchenko Yu.V., Korbutyak D.V. Excitonic emission of hybrid nanosystem «spherical semiconductor quantum dot + spherical metal nanoparticle» // *Ukr. J. Phys.* – 2015. – V. 60. – P. 633–647.

46. Efros A.L., Rosen M., Kuno M. et al. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54. – P. 4843–4856.
47. Джексон Дж. Классическая электродинамика. – М.: Мир, 1965. – 703 с.
48. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook.* – Berlin: Springer, 2004. – 691 p.
49. Ruppin R. Decay of an excited molecule near a small metal sphere // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – P. 1681–1684.
50. Dzhegagan V., Loktev I., Himcinschi C. et al. Phonon Raman spectra of colloidal CdTe nanocrystals: effect of size, non-stoichiometry and ligand exchange // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – V. 6. – P. 79.
51. Donegan J.F., Rakovich Yu.P. *Cadmium Telluride Quantum Dots: Advances and Applications.* – Pan Stanford Publishing, 2013. – 248 p.
52. Vasilevskiy M.I., Anda E.V., Makler S.S. Electron-phonon interaction effects in semiconductor quantum dots: A nonperturbative approach // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70, N 3. – P. 035318-1–035318-14.
53. Kulakovich O.S., Korbutyak D.V., Kalytchuk S.M. et al. Influence of conditions for synthesis of CdTe nanocrystals on their photoluminescence properties and plasmon effects // *J. Appl. Spectroscopy.* – 2012. – V. 79. – P. 765–772.
54. Caruso F. Nanoengineering of particle surfaces // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 11–22.
55. Efros A.L., Rosen M. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 7. – P. 1110–1113.
56. Dickson R.M., Cubitt A.B., Tsien R.Y., Moerner W.E. On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein // *Nature.* – 1997. – V. 388. – P. 355–358.
57. Frantsuzov P., Kuno M., Janko B., Marcus R.A. Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires // *Nature.* – 2008. – V. 4. – P. 520–522.
58. Verberk R., A.M. van Oijen, Orrit M. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 233202-1–233202-4.
59. Shimizu K.T., Neuhauser R.G., Leatherdale C.A., Empedocles S.A., Woo W.K., Bawendi M.G. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – P. 205316-1–205316-5.
60. Amecke N., Heber A., Cichos F. Distortion of power law blinking with binning and thresholding // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 140. – P. 114306-1–114306-8.
61. Ha T. How nanocrystals lost their blink. // *Nature.* – 2009. – V. 459. – P. 649–650.
62. Wang X., Ren X., Kahen K. et al. Non-blinking semiconductor nanocrystals // *Nature.* – 2009. – V. 459. – P. 686–689.
63. Ratchford D., Shafiei F., Kim S., Gray S.K., Li X. Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – P. 1049–1054.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛІВ A_2B_6	7
1.1. Технологія синтезу колоїдних нанокристалів A_2B_6	7
1.2. Синтез колоїдних НК A_2B_6 типу «ядро – оболонка».....	12
1.3. Впровадження нанокристалів A_2B_6 у полімерні матриці.....	13
1.4. Синтез НК A_2B_6 методом піролізу аерозолі.....	15
1.5. Синтез НК A_2B_6 методом самопоширюваного високотемпературного синтезу.....	25
1.6. Механосинтез НК ZnS:Mn.....	33
1.7. Ефекти самоорганізації НК A_2B_6 при їх отриманні методом газофазної епітаксії.....	38
РОЗДІЛ 2. ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОКРИСТАЛІВ A_2B_6	48
2.1. Загальна характеристика спектрів ФЛ і поглинання нанокристалів A_2B_6 залежно від їх розмірів.....	48
2.2. Фотолюмінесценція колоїдних НК CdTe.....	53
2.3. Фотолюмінесценція колоїдних НК CdSe.....	59
2.4. Фотолюмінесценція колоїдних НК CdS та $Zn_xCd_{1-x}S$	62
2.5. Фотолюмінесценція колоїдних НК A_2B_6 типу «ядро – оболонка»	63
2.6. Фотолюмінесценція НК A_2B_6 , впроваджених у полімерні матриці....	67
2.7. Фотолюмінесценція НК ZnSe за сильного збудження.....	70
РОЗДІЛ 3. ЗСУВ СТОКСА В НАНОКРИСТАЛАХ НАПІВ-ПРОВІДНИКІВ A_2B_6	77
3.1. Особливості зсуву Стокса у напівпровідникових нанокристалах.....	77
3.2. Вплив розподілу за розмірами НК.....	79
3.3. Вплив поверхневих станів	80
3.4. Вплив обмінної взаємодії.....	82
3.5. Вплив інших факторів.....	83
3.6. Експериментальне дослідження зсуву Стокса в НК CdTe.....	85
3.7. Теоретичний розрахунок зсуву Стокса в нанокристалах CdTe.....	87
РОЗДІЛ 4. СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧІ ДІОДИ	100
4.1. Світлодіоди на основі квантових точок A_2B_6	100
4.2. Білі світлодіоди.....	110
4.3. Органічні світлодіоди.....	113
РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ КВАНТОВИХ ТОЧОК A_2B_6 У ЛАЗЕРНИХ СТРУКТУРАХ	116
5.1. Лазерні структури з накачкою електронним пучком.....	116
5.2. Лазерні структури з оптичною накачкою.....	123

5.3. 2D-лазери.....	127
РОЗДІЛ 6. ГІБРИДНІ НАНОСТРУКТУРИ З КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ A_2B_6 І МЕТАЛЕВИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ	135
6.1. Формування напівпровідникових і металевих наноструктур.....	135
6.2. Типи гібридних наноструктур.....	138
6.3. Підсилення екситонного випромінювання в гібридних наноструктурах.....	143
6.3.1. Електромагнітне поле екситонного випромінювання, що генерується на внутрішній поверхні КТ.....	146
6.3.2. Порівняння ефективностей випромінювання точкового диполя і КТ, що знаходяться в околі металеві НЧ.....	147
6.3.3. Екситонна фотолюмінесценція гібридної наноструктури КТ + НЧ.....	149
6.4. Мерехтіння окремих КТ.....	152
6.5. Мерехтіння КТ в околі металевих НЧ.....	155
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	158

Наукове видання

Корбутяк Дмитро Васильович
Коваленко Олександр Володимирович
Будзуляк Сергій Іванович
Мельничук Олександр Володимирович

НАНОСТРУКТУРИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК A_2B_6

Монографія

Технічний редактор – І. П. Борис
Комп'ютерна верстка та макетування – Т. П. Загородня

Видання друкується за авторським редагуванням

Підписано до друку 04.05.2020 р.	Формат 60x84/16	Папір офсетний
Гарнітура Times	Обл.-вид. арк. 11,35	Тираж 300 прим
Замовлення № 1397	Ум. друк. арк. 10,63	



Видавництво
Ніжинського державного університету
імені Миколи Гоголя.
м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3/4
(04631) 7-19-72
E-mail: vidavn_ndu@ukr.net

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2137 від 29.03.05 р.