

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Саиджонов Бедил Мукимжонович

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

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Васильев Роман Борисович

кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Витухновский Алексей Григорьевич

доктор физико-математических наук, профессор

в.г.н.с. Отдела люминесценции имени С.И. Вавилова

Физического института имени П.Н. Лебедева РАН

Бричкин Сергей Борисович

доктор химических наук, заведующий отделом

нанофотоники Института проблем химической физики

РАН

Самохвалов Павел Сергеевич

кандидат химических наук, заместитель заведующего

лабораторией Нано-биоинженерии Московского

инженерно-физического института

Защита диссертации состоится «19» ноября 2021 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 337.

Е-mail: bedil_saidjonov@mail.ru (Саиджонов Б.М., соискатель), dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <http://istina.msu.ru/dissertations/394404023/>

Автореферат разослан «19» октября 2021 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.02.09,

кандидат химических наук

Хасанова Н. Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. Одним из основных путей предотвращения и ограничения необратимого изменения климата является сокращение загрязнения атмосферы, вызванного использованием традиционных источников энергии. Это может быть достигнуто посредством увеличения доли альтернативных источников энергии и оптимизацией энергопотребления. В настоящее время комфортное освещение принято относить к стандартным условиям жизни в развитых и развивающихся странах. В среднем на освещение расходуется около 20% от ежегодно вырабатываемой электроэнергии [1]. Эти большие затраты на освещение связаны с низкой эффективностью традиционных источников света. Разработка технологии светодиодов позволила достичь больших значений световой отдачи (до 120-200 лм/Вт) по сравнению с традиционными источниками (<100 лм/Вт) и, следовательно, существенно снизить энергопотребление, связанное с освещением [2]. Современные светодиоды белого света в основном состоят из источника синего излучения (InGaN), который покрыт слоем люминофора на основе редкоземельных элементов [2]. Основными недостатками современных светодиодов являются высокая стоимость используемых люминофоров на основе редкоземельных элементов и сложность контроля оптических характеристик светодиодов из-за широких полос излучения люминофоров. Следовательно, разработка дешевых светоизлучающих материалов с улучшенными оптическими свойствами является одной из актуальных задач материаловедения.

Коллоидные полупроводниковые наночастицы являются перспективными кандидатами для замены люминофоров на основе редкоземельных элементов в современных светодиодах. Благодаря размерно-зависимым оптоэлектронным свойствам полупроводниковые наночастицы позволяют получать светоизлучающие материалы с заданными оптическими свойствами. За прошедшее десятилетие коллоидные двумерные наночастицы халькогенидов кадмия привлекли большой интерес благодаря высоким квантовым выходам излучения и отсутствию неоднородного спектрального уширения. Вследствие квантования носителей заряда строго в одном измерении и атомарно-точным толщинам эти наночастицы характеризуются чрезвычайно узкими полосами излучения (10-20 нм), большими сечениями поглощения и малыми временами жизни носителей заряда, что делает их идеальными кандидатами для дизайна светоизлучающих материалов. Однако двумерные наночастицы халькогенидов кадмия не проявляют непрерывно перестраиваемых полос поглощения и излучения, что сужает области их применения. Кроме того, полупроводниковые наночастицы подвержены эффекту реабсорбции излучения, что ограничивает внешнюю квантовую эффективность устройств на их основе. Эффекты реабсорбции излучения особенно сильно выражены в случае коллоидных двумерных наночастиц халькогенидов кадмия из-за практически полного отсутствия стоксового сдвига между полосами поглощения и излучения [3,4]. Это приводит не только к эффективной реабсорбции излученных фотонов самими излучателями, но и к повышенной безызлучательной передаче энергии между наночастицами. Эти эффекты наиболее выражены при высоких концентрациях наночастиц, которые требуются для создания различных устройств. Поэтому необходимым условием создания светоизлучающих устройств с повышенной эффективностью является синтез наночастиц, излучающих белый свет и обладающих подавленной реабсорбцией излучения. Следовательно, разработка двумерных наночастиц халькогенидов кадмия с перестраиваемой полосой излучения и пониженными реабсорбционными потерями имеет практическое значение для создания высокоэффективных светоизлучающих устройств.

Таким образом, **целью данной работы** является создание коллоидных двумерных наноструктур в системе CdSe–Cd(Zn)S с пониженной реабсорбцией излучения и варьируемой полосой

фотолюминесценции, а также установление взаимосвязи оптических свойств наноструктур с параметрами их синтеза и особенностями структуры.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

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

Научная новизна работы

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

Практическая значимость работы

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

Достоверность результатов

При определении состава, структуры и морфологии полученных материалов использован комплекс взаимодополняющих физико-химических методов исследования. Для определения оптических характеристик использован комплекс спектроскопических методов: спектроскопия поглощения и фотолюминесценции, возбуждения фотолюминесценции. Достоверность данных о

квантовом выходе фотолюминесценции образцов и световой отдаче созданных прототипов светодиодов подтверждены многократными измерениями, проведенными с использованием современной измерительной аппаратуры.

Основные положения, выносимые на защиту

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

Личный вклад автора

В основу работы положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период с 2017 по 2021 гг. в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Вклад автора в работу заключается в критическом анализе литературных данных, выборе условий экспериментов, синтезе всех рассматриваемых в работе образцов, а также в обработке и обобщении экспериментальных данных. Часть инструментальных исследований выполнена при участии сотрудников факультета наук о материалах и химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Апробация работы

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

Публикации

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

Объем и структура диссертационной работы

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

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы, перечислены объекты исследования, представлена научная новизна работы, ее практическая значимость, степень достоверности и апробация полученных результатов, а также личный вклад автора.

Обзор литературы

Литературный обзор состоит из одиннадцати разделов. В разделах 1.1 и 1.2 кратко описаны квантовые размерные эффекты и их влияние на оптоэлектронные свойства полупроводниковых материалов. В разделе 1.3 кратко описано разнообразие полупроводниковых наноструктур, полученных коллоидным методом синтеза. Раздел 1.4 описывает оптические и электронные свойства полупроводниковых наночастиц. В разделе 1.5 представлены основные параметры объемных полупроводников CdSe и CdS. В разделе 1.6 описаны методы получения высокооднородных сферических наночастиц и атомарно-точных двумерных наночастиц халькогенидов кадмия. В разделах 1.7-1.9 описаны оптические свойства атомарно-точных двумерных наноструктур халькогенидов кадмия. В разделе 1.10 описаны основные подходы к созданию светоизлучающих устройств на основе полупроводниковых наночастиц, а также основные факторы, определяющие световую эффективность излучения этих устройств. В заключительном 1.11 разделе сделан вывод об актуальности поставленной цели и сформулированы задачи работы.

Экспериментальная часть

В экспериментальной части работы описаны методы синтеза и характеристики объектов исследования. В рамках данной работы были детально изучены условия формирования чистых популяций двумерных наночастиц CdSe с толщиной 2.5 и 3.5 монослоя (МС), поскольку синтез однокомпонентных наночастиц является критически важным как для исследования их фундаментальных свойств, так и для различных приложений в оптоэлектронике.

Синтез образцов

Синтез наночастиц CdSe 2.5 МС и CdSe 3.5 МС был проведен в некоординирующем растворителе 1-октадецене. Ацетат кадмия и олеиновая кислота использовались в качестве прекурсора кадмия и стабилизатора наночастиц соответственно. В качестве анионного прекурсора использован раствор триоктилфосфинселенида. Для определения условия получения чистых популяций наночастиц CdSe 2.5 МС и CdSe 3.5 МС температура синтеза была варьирована в интервале 120-220°C. Рост наночастиц был охарактеризован методом спектроскопии оптического поглощения.

Условия роста наночастиц CdSe 2.5 МС, легированных медью, подобны условиям роста однофазных наночастицы CdSe 2.5 МС, за исключением введения различных количеств (20-400 мкл) раствора прекурсора меди в исходную смесь. Прекурсор меди получали растворением 15 мг $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси 2 мл триоктилфосфина и 7 мл октадецена. Состав полученных наночастиц ($[\text{Cu}]/([\text{Cu}]+[\text{Cd}])$, мол.%) был охарактеризован методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Синтез градиентных двумерных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ 3.5 МС был проведен при 180°C. Ацетат кадмия и олеиновая кислота использовались в качестве прекурсора кадмия и стабилизатора наночастиц соответственно. В качестве анионного прекурсора использовалась смесь растворов селена и серы в октадецене. Формирование и рост наночастиц характеризовались методом спектроскопии оптического поглощения. Состав полученных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ определяли методом энергодисперсионной-рентгеновской спектроскопии.

Синтез однородных гетероструктур CdSe/Cd(Zn)S и градиентных гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ проводили коллоидным методом атомно-слоевого осаждения. В качестве анионного прекурсора был использован раствор сульфида натрия в N-метилформамиде. В качестве катионного прекурсора был использован раствор ацетата кадмия (цинка) в N-метилформамиде. Рост оболочки проводился в N-метилформамиде. По завершении роста каждого атомарного слоя оболочки частицы были многократно промыты, чтобы избавиться от избытка прекурсора. По завершении роста оболочки,

полученные гетероструктуры CdSe/nCd(Zn)S и CdSe_{1-x}S_x/nCdS (n-количество монослоев оболочки) стабилизировали олеиновой кислотой и диспергировали в гексане.

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

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

Методы исследования

В работе использован набор методов исследования. Метод спектроскопии оптического поглощения был использован для идентификации полученных наночастиц, а также для изучения механизмов роста наночастиц в процессе синтеза. Методы фотoluminesцентной спектроскопии и спектроскопии возбуждения фотoluminesценции были использованы для анализа состава ансамблей наночастиц. Структура полученных наночастиц была изучена методами рентгеновской и электронной дифракции. Состав полученных наночастиц был проанализирован методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и энергодисперсионной-рентгеновской спектроскопии. Средние размеры и морфология наночастиц были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение

Генерация белого света с использованием двумерных наночастиц CdSe

В рамках данной работы была исследована возможность генерации белого света с использованием двумерных наночастиц CdSe. Спектры поглощения серии наночастиц CdSe 2.5 MC, полученных при температурах 120, 130 и 140 °C, показаны на рис.1a. Узкие полосы поглощения, соответствующие экситонным переходам из подзон тяжелых (hh-e) и легких дырок (lh-e) в зону проводимости, обусловлены атомарно-точной толщиной наночастиц. Спектр поглощения образца, полученного при температуре 120 °C, содержит экситонные полосы, характерные для наночастиц CdSe 2.5 MC. С увеличением температуры роста в спектрах появляются полосы поглощения, характерные для популяции CdSe 3.5 MC. Из представленных данных следует, что чистые наночастицы CdSe 2.5 MC могут быть получены при температуре синтеза равной 120 °C. На рис.1b представлены спектры поглощения наночастиц CdSe 3.5 MC, полученных при температурах синтеза в диапазоне 170-220 °C. Как видно из рис.1b, рост при температуре 170 °C приводит к формированию смеси наночастиц CdSe 2.5 MC и CdSe 3.5 MC. С другой стороны, температура роста выше 210 °C способствует

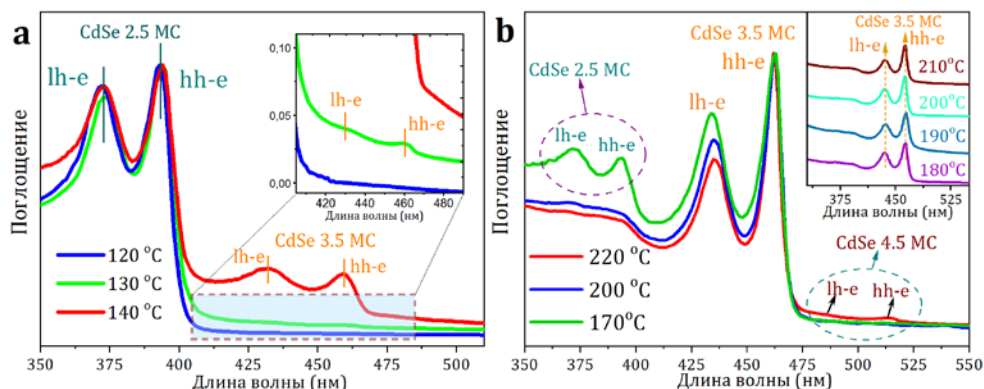


Рисунок 1. (a) Спектры поглощения наночастиц CdSe 2.5 MC, полученных при температурах роста: 120, 130 и 140 °C; (b) Спектры поглощения наночастиц CdSe 3.5 MC, полученных в диапазоне температур роста: 170-220 °C.

формированию наночастиц CdSe 4.5 MC. Чистые наночастицы CdSe 3.5 MC были получены в диапазоне температур роста 180-210°C. Согласно микрофотографиям ПЭМ, наночастицы CdSe 4.5 MC имеют форму прямоугольника со средними латеральными размерами 7 x 27 нм (рис.2).

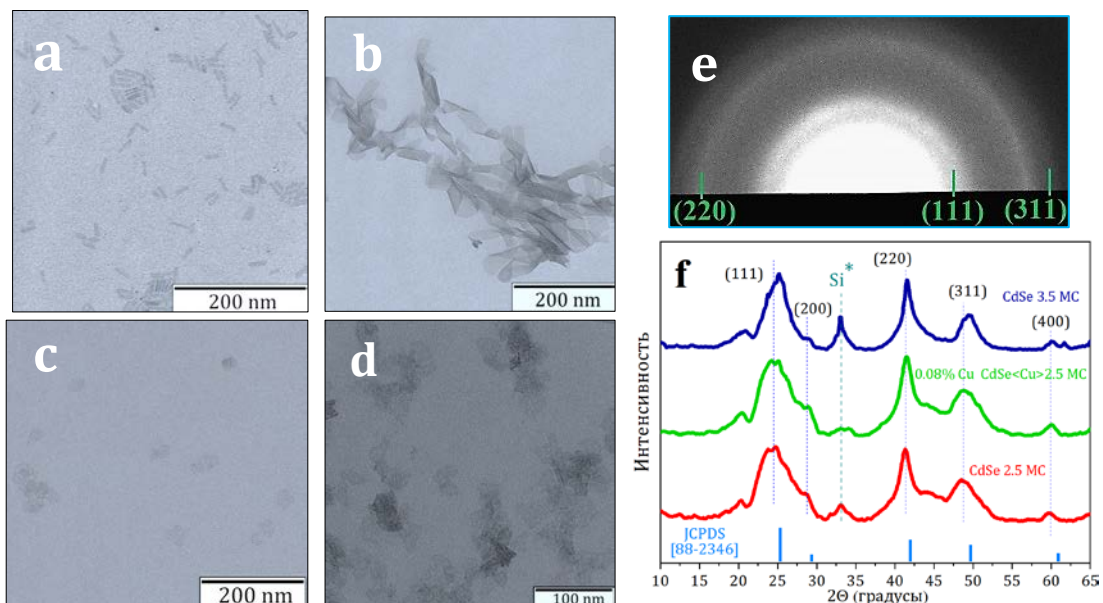


Рисунок 2. Микрофотографии ПЭМ двумерных наночастиц: (a) CdSe 4.5 MC, (b) CdSe 3.5 MC, (c) CdSe 2.5 MC и (d) легированного медью CdSe 2.5 MC. (e) Электронограмма наночастиц CdSe 3.5 MC (b). (f) Дифрактограммы наночастиц: CdSe 3.5 MC, CdSe 2.5 MC и легированного медью CdSe 2.5 MC.

Наночастицы CdSe 3.5 имеют свернутую морфологию пластин и обладают относительно большими латеральными размерами 40 x 150 нм. Можно предположить, что изогнутая морфология наночастиц CdSe 4.5 MC является следствием их больших латеральных размеров, что увеличивает энергию взаимодействия лиганд-полупроводник, которая приводит к сгибанию/сворачиванию наночастиц [5]. Средние латеральные размеры наночастиц CdSe 2.5 составляют 22 x 33 нм. Существенно отличающиеся латеральные размеры полученных наночастиц являются следствием различных температур роста, времени роста и активности анионных прекурсоров. Согласно данным электронной и рентгеновской дифракции, полученные наночастицы имеют кубическую структуру сфалерита (рис.2 e и f).

Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции наночастиц CdSe 2.5, 3.5 и 4.5 MC представлены на рис.3а. Как видно из рис.3а, наночастицы CdSe 3.5 MC и CdSe 4.5 MC, полученные при температуре синтеза >200°C, характеризуются узкой полосой излучения. Данная полоса практически полностью перекрывается с hh-e экситонным переходом и соответствует экситонной фотолюминесценции. Напротив, спектр излучения наночастиц CdSe 2.5 MC в дополнение к полосе экситонного излучения содержит широкую полосу в низкоэнергетической части спектра. Низкоэнергетическая полоса излучения связана с излучательной рекомбинацией носителей заряда через ловушечные состояния, которые возникают из-за наличия некоординированных поверхностных атомов Se, вакансий Se и дивакансий Se/Cd. Таким образом, учитывая низкую температуру роста (120°C) наночастиц CdSe 2.5 MC, для них можно ожидать большое количество точечных дефектов, которые обуславливают дефектное излучение. С другой стороны, с уменьшением толщины наночастиц отношение площади поверхности к объему возрастает, что приводит к появлению большого количества некоординированных поверхностных атомов Se. Эти факторы ответственны за интенсивное дефектное излучение наночастиц CdSe 2.5 MC. Благодаря интенсивной дефектной полосе излучения координаты цветности наночастиц CdSe 2.5 MC расположены в области белого света диаграммы хроматичности (рис.3b). Квантовый выход излучения наночастиц CdSe 2.5 MC составлял 5%. Хотя наночастицы CdSe 2.5 MC характеризуются умеренным индексом цветопередачи

77 при коррелированной цветовой температуре 4829 К, небольшой квантовый выход излучения и перекрытие полос экситонного поглощения и излучения ограничивают их применение в качестве люминофора в светодиодах. Возможность получения чистых наночастиц CdSe 3.5 MC в диапазоне температур роста 180-210°C позволила исследовать влияние температуры роста на их оптические свойства (рис.3с). Дефектная полоса излучения составляет 90% общей интенсивности излучения наночастиц, полученных при температуре 180°C. С повышением температуры роста вклад дефектного излучения значительно снижается. Рост при температуре 210°C приводит к полному подавлению дефектного излучения. Представленные результаты показывают, что оптические свойства двумерных наночастиц CdSe могут быть варьированы изменением температуры роста. Можно предположить, что при высоких температурах роста диффузия атомов как в растворе, так и внутри частицы усиливается, что приводит к уменьшению

количества точечных дефектов и некоординированных поверхностных атомов, ответственных за дефектное излучение. Интересно, что изменение координаты цветности наночастиц является практически линейным по отношению к температуре роста. Подобная зависимость не характерна для нульмерных и одномерных наночастиц. Полученная зависимость между координатами цветности и температурой роста наночастиц представляет интерес для создания светодиодов с заданными фотометрическими характеристиками. Однако полученные наночастицы, излучающие белый свет, характеризуются выраженной полосой экситонного излучения (рис.3). Это обуславливает эффективную реабсорбцию излучения и безызлучательный перенос энергии между частицами, что приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции при высоких концентрациях наночастиц. С другой стороны, квантовые выходы излучения этих наночастиц относительно небольшие (5-10%), что ограничивает световую отдачу устройств на их основе. Для достижения подавления реабсорбции излучения и увеличения квантового выхода наночастицы CdSe 2.5 MC были легированы медью. Средние латеральные размеры легированных наночастиц соответствуют размерам нелегированных наночастиц CdSe 2.5 MC (рис.2). Дифрактограммы нелегированного и легированного медью образца CdSe 2.5 MC практически идентичны, что свидетельствует о том, что введение легирующего атома не приводит к существенным изменениям в кристаллической структуре чистого CdSe 2.5 MC (рис.2f). Спектры поглощения легированных образцов практически совпадают со спектром нелегированного CdSe 2.5 MC, что свидетельствует о двумерной электронной структуре полученных наночастиц (рис.4а). Напротив, форма спектра фотолюминесценции образцов зависит от концентрации

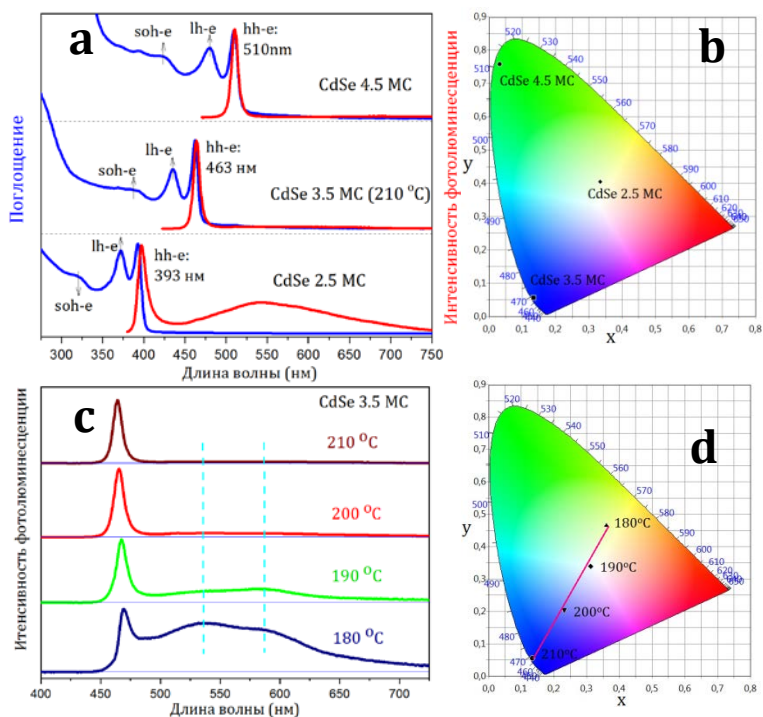


Рисунок 3. (а) Спектры поглощения и излучения наночастиц CdSe 2.5 MC, CdSe 3.5 MC и CdSe 4.5 MC. (б) Диаграмма хроматичности (CIE 1931), показывающая координаты цветности наночастиц CdSe-2.5 MC, -3.5 MC и -4.5 MC. (с) Спектры излучения наночастиц CdSe 3.5 MC, полученных при температурах роста: 180, 190, 200 и 210 °C. (д) Эволюция координат цветности наночастиц CdSe 3.5 MC с температурой роста.

легирующих атомов. Как следует из рис.4а, варьированием содержания меди полоса экситонного излучения наночастиц CdSe 2.5 MC может быть подавлена. Интересно, что полное подавление полосы экситонного излучения наночастиц достигнуто при минимальном содержании меди (0.05%). Далее с ростом концентрации меди наблюдается увеличение интенсивности полосы экситонного излучения. Причиной подобной эволюции спектра фотолюминесценции легированных двумерных наночастиц может быть неоднородное распределение ионов меди на уровне отдельных наночастиц и/или в ансамбле наночастиц [6]. В целях подтверждения того, что широкая полоса фотолюминесценции соответствуют легированным наночастицам CdSe 2.5 MC, был проведен анализ раствора наночастиц методом возбуждения фотолюминесценции (рис.4б). Спектр возбуждения, полученный при максимуме полосы фотолюминесценции, показывает узкие экситонные переходы hh-e и lh-e, которые совпадают с переходами в спектре поглощения. Это показывает, что широкая полоса излучения соответствует фотолюминесценции легированных наночастиц, и в растворе отсутствуют побочные фазы. Представленные результаты свидетельствуют о том, что широкая полоса излучения легированных наночастиц действительно обусловлена излучательной рекомбинацией носителей заряда посредством состояний, связанных с ионами меди [6]. Благодаря широкой полосе излучения координаты цветности наночастиц расположены в белой области диаграммы хроматичности. Квантовый выход излучения (PL QY) образцов определяется концентрацией меди в них (рис.4а). Образцы с подавленной полосой экситонного излучения характеризовались квантовыми выходами излучения в диапазоне 90-95%. С ростом концентрации меди квантовый выход излучения образцов уменьшается, достигая 18% для образца с 0.4% меди. Уменьшение квантового выхода излучения наночастиц с ростом концентрации меди может быть связано с неоднородным распределением ионов меди в объеме наночастиц.

Для определения возможности генерации белого света с использованием полученных наночастиц был изготовлен прототип светодиода на основе образца с подавленной полосой экситонного излучения. В качестве источника возбуждения использовали УФ-чип с излучением на длине волны 380 нм. В качестве люминофора был создан полимерный композит на основе наночастиц и полиметилметакрилата, который был нанесен на поверхность УФ-чипа. Спектр фотолюминесценции светодиода содержит узкую полосу при 380 нм и широкую полосу с максимумом

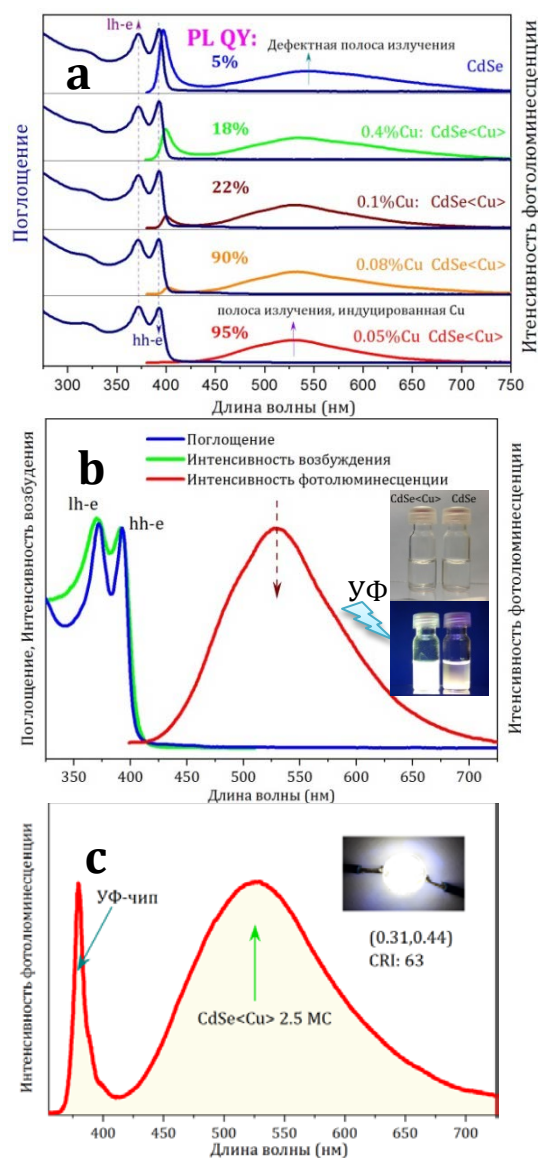


Рисунок 4. (а) Спектры поглощения и излучения (цветные линии) наночастиц CdSe 2.5 MC, легированных медью. (б) Спектры возбуждения, излучения и поглощения наночастиц CdSe<0.05%Cu> 2.5 MC. (с) Спектр фотолюминесценции прототипа светодиода на основе наночастиц CdSe<0.05%Cu> 2.5 MC. На вставке показана фотография прототипа светодиода в рабочем режиме.

при 530 нм, которые соответствуют излучению УФ-чипа и наночастиц (рис.4с). Полученный светодиод характеризуется координатами цветности (0.31,0.44), которые расположены в белой области диаграммы хроматичности CIE 1931. Однако индекс цветопередачи светодиода составляет 68, что не соответствует стандартам общего освещения. Относительно низкое значение индекса цветопередачи светодиода обусловлено небольшой интенсивностью излучения наночастиц в красной области спектра. Эффективность цветопередачи наночастиц может быть улучшена путем создания гетероструктур на их основе или совместным легированием наночастиц медью и марганцем.

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

Низкоразмерные наночастицы твердого раствора состава $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ представляют интерес для генерации белого света благодаря возможности варьирования положения полос экситонного и дефектного излучения. В рамках данной работы была изучена возможность генерации белого света с использованием однотипных двумерных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Микрофотографии ПЭМ полученных наночастиц представлены на рис.5. Полученные наночастицы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ имеют форму прямоугольника со средними латеральными размерами 11 x 18 нм. Структура наночастиц была исследована методом рентгеновской дифракции (рис.5е). Все представленные дифрактограммы демонстрируют рефлексы, которые характерны для сфалеритной модификации двумерных наночастиц халькогенидов кадмия. Дифракционные рефлексы образцов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ расположены между рефлексами, соответствующими чистым CdSe и CdS , что свидетельствует о том, что образцы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ представляют собой твердые растворы. Однако эволюция параметра решетки наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ демонстрирует постепенное, но нелинейное уменьшение с ростом концентрации серы (рис.5d). Аналогичная эволюция параметра решетки в зависимости от состава ранее была показана для сферических наночастиц $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ [7] с градиентной структурой. Таким образом, представленные данные указывают на то, что полученные двумерные наночастицы $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ являются градиентными твердыми растворами.

Спектры поглощения полученных наночастиц представлены на рис.6а. Длина волны первого максимума поглощения для наночастиц CdSe и CdS составляет 463 и 376 нм соответственно, что указывает на то, что эти наночастицы имеют толщину 3.5 монослоя. Полосы поглощения твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ расположены между полосами поглощения наночастиц CdSe и CdS , что подтверждает образование твердого раствора для образцов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ и показывает, что наночастицы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ также имеют толщину 3.5 монослоя. В спектрах поглощения наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ можно заметить два локальных максимума, которые сдвигаются в сторону более

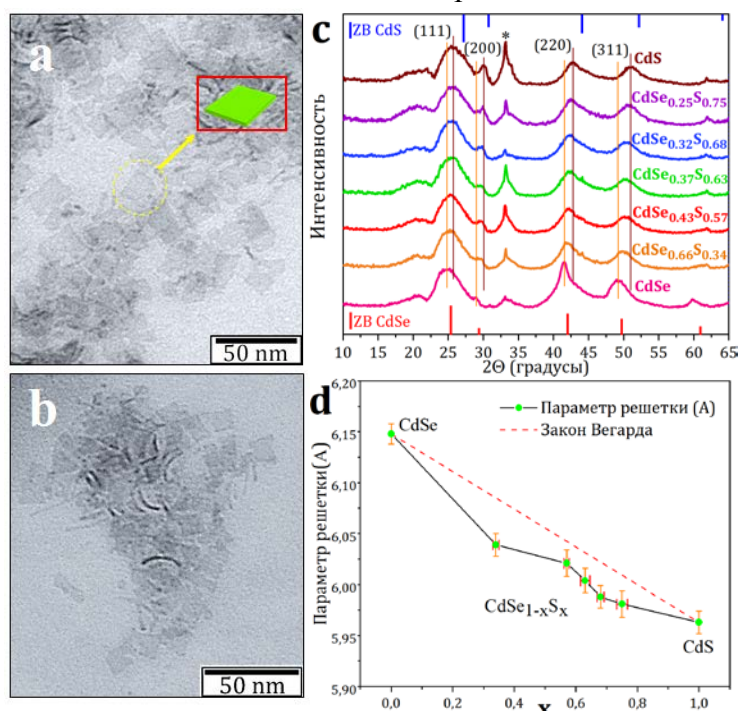


Рисунок 5. Микрофотографии ПЭМ двумерных наночастиц (а) $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$ и (б) $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$. (с) Дифрактограммы наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Синими и красными штрихами показаны положения рефлексов объемных CdSe и CdS со структурой сфалерита. (д) Зависимость параметра решетки наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ от их состава.

высоких энергий с ростом содержания серы. Подобная эволюция спектра поглощения не характерна для гомогенных твердых растворов. Эти особенности спектра поглощения наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ могут быть связаны как с неоднородностью наночастиц по составу, так и с наличием смеси однородных твердых растворов различного состава. Для подтверждения этих гипотез был изучен процесс роста наночастиц методом спектроскопии поглощения.

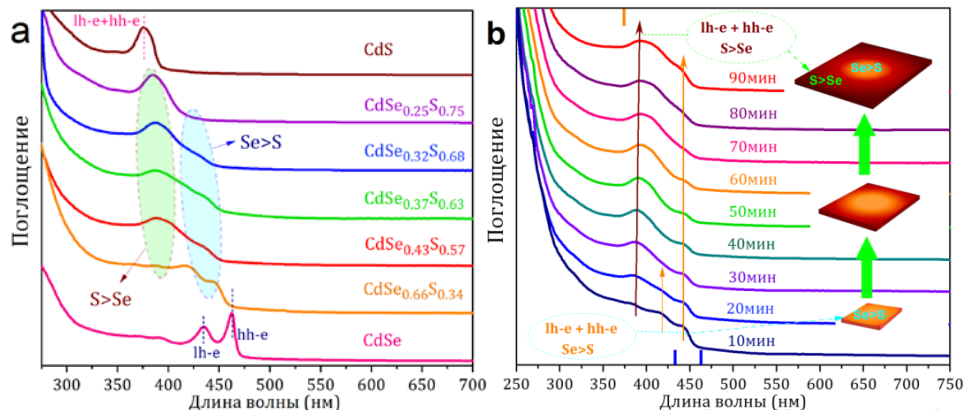


Рисунок 6. (а) Спектры поглощения наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ и CdS . (б) Эволюция спектра поглощения наночастиц $\text{CdSe}_{0.43}\text{S}_{0.57}$ в процессе роста. В правой части рисунка схематично показан механизм роста градиентных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.

Эволюция спектра поглощения наночастиц $\text{CdSe}_{0.43}\text{S}_{0.57}$ в процессе роста показана на рис.6б. На начальном этапе синтеза (~10 мин) спектр поглощения содержит относительно интенсивные полосы при 442 и 417 нм и слабую полосу при 387 нм. Первые два пика напоминают hh-e и lh-e экситонные переходы наночастиц CdSe , сдвинутые в сторону высоких энергий. Эти переходы могут быть приписаны поглощению наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ с высоким содержанием селена. Третий пик расположен в области поглощения наночастиц CdS и может быть приписан поглощению наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ с высоким содержанием серы. С увеличением времени реакции интенсивность третьего пика значительно возрастает, что обусловлено увеличением объемной доли этой фазы. Таким образом, показанная эволюция спектра поглощения наночастиц может быть объяснена рассмотрением роста двух твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ с высоким и низким содержанием селена. С другой стороны, формирование градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ также могло привести к подобной эволюции спектра. В этом случае домены наночастиц, насыщенные селеном и серой, были бы ответственны за низкоэнергетические и высокоэнергетические полосы поглощения соответственно. Для подтверждения этих предположений наночастицы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ были исследованы методом возбуждения фотолюминесценции. Спектры возбуждения наночастиц, снятые на разных длинах волн излучения, хорошо воспроизводят все особенности соответствующего спектра

поглощения, включая низкоэнергетические плечи (рис.7). Это однозначно показывает, что в растворе содержатся наночастицы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ одного типа, которые ответственны за фотолюминесценцию. Следовательно, полученные наночастицы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ являются градиентными твердыми растворами. Стоит отметить, что узкие полосы экситонного излучения наночастиц расположены близко к

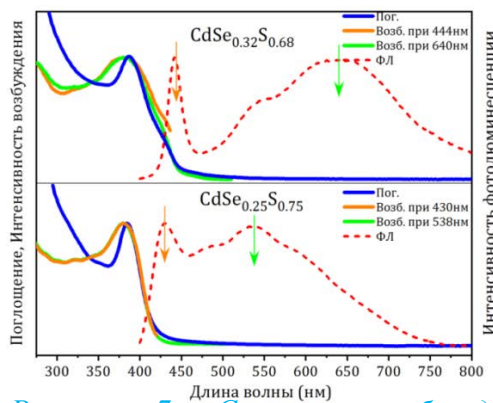
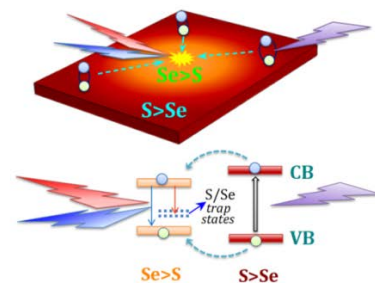


Рисунок 7. Спектры возбуждения фотолюминесценции, поглощения (синие линии) и фотолюминесценции (пунктирные линии) наночастиц $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$. В правой части рисунка схематично показан механизм образования и рекомбинации носителей заряда в градиентных наночастицах $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$.



низкоэнергетическим полосам поглощения, что указывает на то, что излучательная рекомбинация носителей заряда в градиентных наночастицах $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ происходит в доменах, насыщенных селеном. Кроме того, наличие интенсивных полос возбуждения, связанных с доменами, насыщенными серой, и отсутствие полосы излучения в соответствующих спектральных диапазонах свидетельствует об эффективном переносе фотовозбужденных носителей заряда из доменов, насыщенных серой, к доменам, насыщенным селеном, где они подвергаются излучательной рекомбинации. Основываясь на этих данных, механизм формирования и рекомбинации носителей заряда в градиентных твердых растворах $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ схематично представлен в правой части рис.7.

Далее, основываясь на приведенных выше данных, была предложена модель роста градиентных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ (правая часть рис.6b). Кинетика роста наночастиц $\text{CdSe}_{0.43}\text{S}_{0.57}$ показывает, что полосы поглощения доменов, насыщенных селеном, являются интенсивными на начальном этапе роста, в то время как интенсивность полосы, соответствующей поглощению доменов, насыщенных серой, увеличивается со временем синтеза. Это указывает на то, что в условиях роста, указанных в данной работе, центральные домены наночастиц, насыщенные селеном, формируются на начальной стадии синтеза, после чего следует рост внешних доменов, насыщенных серой (рис.6b). Причиной успешного формирования градиентных наночастиц является относительно низкая температура роста и существенно различающаяся реакционная способность анионных прекурсоров. В качестве прекурсора серы и селена были использованы их дисперсии в октадецене. Известно, что реакция элементарной серы с октадеценом приводит к образованию сероводорода, который выступает в качестве источника серы при синтезе [8]. Напротив, в работе [9] показано, что реакция элементарного селена с октадеценом приводит к формированию диалкилселенидов, характеризующихся высокой (диалкилселениды, содержащие короткие цепочки селена) и низкой (диалкилселениды с одним атомом селена) реакционной активностью. Таким образом, по нашему предположению, быстрое образование доменов, насыщенных селеном, на начальном этапе синтеза влечет за собой истощение источника селена, обладающего высокой реакционной активностью, а дальнейший рост с менее реакционно способным источником селена приводит к образованию доменов, насыщенных серой.

Аналогично спектру излучения наночастиц CdSe , спектры излучения твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ характеризуются узкой полосой экситонного излучения и широкой полосой дефектного излучения (рис.8). Однако положение полос экситонного и дефектного излучений определяется составом наночастиц. Интересно отметить, что перекрытие полос экситонного поглощения и излучения наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ определяется их составом и стремительно уменьшается с увеличением содержания серы. Это необычное поведение является прямым следствием градиентного состава наночастиц. Как видно из рис.8, интенсивность полосы поглощения доменов, насыщенных серой, возрастает с увеличением содержания серы и становится доминирующим пиком поглощения для наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ с $x > 0.34$. Это связано с увеличением объемной доли доменов, насыщенных серой. С другой стороны, спектры возбуждения и поглощения наночастиц показывают, что основной

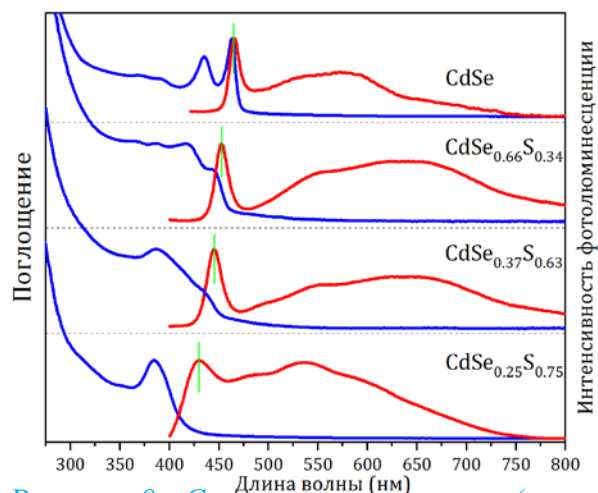


Рисунок 8. Спектры поглощения (синие линии) и фотолуминесценции (красные линии) наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Зеленными штрихами показано положение максимума полосы экситонного излучения.

вклад в фотолюминесценцию наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ с высоким содержанием серы вносят домены, насыщенные серой (рис.7,8). Таким образом, основываясь на представленных данных, можно сделать вывод, что домены насыщенных серой наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ действуют как экситонные «антенны», поглощая свет, направляют фотогенерированные носители заряда к доменам, насыщенным селеном, где происходит излучательная рекомбинация зарядов. Вследствие этого образцы с высоким содержанием серы показывают хорошо разделенные спектры поглощения и излучения, поскольку домены насыщенных серой наночастиц вносят основной вклад в поглощение, в то время как вклад от доменов, насыщенных селеном, которые отвечают за излучение, незначителен. Это позволяет контролировать перекрытие спектров поглощения и излучения градиентных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ варьированием их состава.

Следует отметить, что дефектная полоса излучения наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ является значительно более широкой по сравнению с полосой однофазного CdSe (рис.8). Это обусловлено одновременным присутствием некоординированных поверхностных атомов серы и селена в наночастицах $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, которые приводят к появлению двух типов ловушечных состояний внутри запрещенной зоны. Рекомбинация носителей заряда посредством этих состояний обуславливает широкие полосы фотолюминесценции (рис.8). Благодаря широким полосам фотолюминесценции, охватывающим весь видимый диапазон, наночастицы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ характеризуются исключительно высокими индексами цветопередачи в диапазоне от 87 до 94. Коррелированная цветовая температура наночастиц варьируется в диапазоне 2509-6487 К.

Для определения возможности применения полученных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ для генерации белого света были созданы прототипы светодиодов с использованием наночастиц $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$. В качестве источника возбуждения был использован УФ-чип с длиной волны излучения 380 нм. Спектры фотолюминесценции светодиодов при рабочем токе 20 мА, а также спектры поглощения использованных наночастиц представлены на рис.9а. Светодиоды на основе наночастиц $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ характеризовались индексами цветопередачи 91 и 82. Для исследования эффекта градиентного состава наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на световую отдачу светодиода были также созданы светодиоды на основе наночастиц CdSe и $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$, которые характеризуются значительным перекрытием полос экситонного поглощения и излучения. Однако светодиод на основе наночастиц CdSe не проявлял детектируемого излучения в видимом диапазоне, что, вероятно, связано с подавлением излучения наночастиц благодаря реабсорбционным потерям. Напротив, светодиоды на основе наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ демонстрировали яркое излучение, охватывающее весь видимый диапазон. Световая отдача полученных прототипов светодиодов, измеренных при максимальной эффективности УФ-чипа ~ 0.25 (при 3.2 В, 320 мА), представлены на рис.9б. С увеличением содержания серы световая отдача светодиода значительно возрастает, что показывает влияние градиентного состава наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$

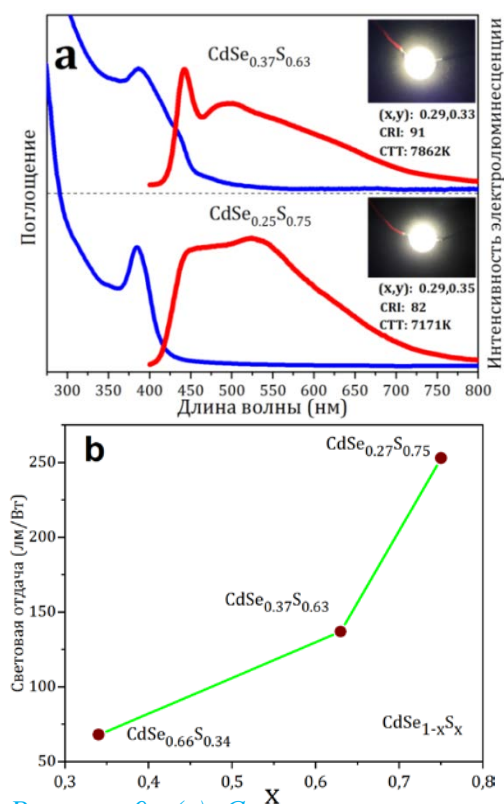


Рисунок 9. (а) Спектры поглощения (синие линии) и фотолюминесценции (красные линии) прототипов светодиодов на основе наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. В правой части рисунка показаны фотографии светодиодов в рабочем режиме. (б) Зависимость световой отдачи прототипа светодиода от состава наночастиц.

на эффективность светодиода. Световая отдача светодиодов на основе наночастиц $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$, $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$ составляет 68, 136 и 253 лм/Вт соответственно. Поскольку наночастицы характеризовались близкими значениями квантового выхода излучения, значительное увеличение световой отдачи светодиода с ростом содержания серы можно связать со снижением реабсорбционных потерь. Насколько нам известно, достигнутая световая отдача 253 лм/Вт является рекордной эффективностью, полученной с использованием полупроводниковых наночастиц, и сопоставима с эффективностью лучших прототипов современных светодиодов. Основными причинами достигнутой высокой световой отдачи (136-253 лм/Вт) являются подавленные реабсорбционные потери и относительно высокие квантовые выходы излучения наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, которые ранее не были достигнуты для наночастиц, излучающих белый свет.

Оптические свойства гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS

Наряду с разработкой наночастиц, непосредственно излучающих белый свет, большой интерес также представляет разработка наночастиц, характеризующихся варьируемой и узкой полосой излучения. Комбинируя такие наночастицы, можно получать светоизлучающие устройства с заданными свойствами. В рамках данной работы показана возможность получения двумерных гетероструктур в системе CdSe-Cd(Zn)S, характеризующихся экситонным излучением и поглощением в диапазоне длин волн 510-635 нм. В качестве материала ядра гетероструктур использовалась тонкая популяция наночастиц CdSe, состоящая из 3.5 монослоев. Рост оболочки осуществлялся коллоидным методом атомно-слоевого осаждения, который позволяет контролировать толщину оболочки на атомарном уровне.

Микрофотографии ПЭМ материала ядра и полученных гетероструктур представлены на рис.10. Как было показано выше, наночастицы CdSe 3.5 МС имеют тенденцию сгибаться или сворачиваться в рулоны благодаря большим латеральным размерам. Было обнаружено, что морфология гетероструктур на основе наночастиц CdSe 3.5 МС определяется составом материала оболочки. Так, например, рост оболочки CdS приводит к разворачиванию свернутых наночастиц CdSe 3.5 МС, поэтому гетероструктуры CdSe/CdS имеют форму плоской пластины. Напротив, гетероструктуры CdSe/ZnS, полученные в рамках данной работы, имеют форму согнутой пластины, подобную исходным наночастицам. Различные морфологии гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS в основном связаны с напряжением в кристаллической решетке, возникающим из-за рассогласования параметров решеток на гетерогранице. Для объемных гетеропереходов CdSe/CdS и CdSe/ZnS рассогласование параметра решетки составляет около 4 и 11% соответственно. Из-за относительно небольшого рассогласования решеток CdSe и CdS рост оболочки CdS не приводит к формированию значительных напряжений в кристаллической решетке. В то же время, благодаря росту оболочки, толщина наночастиц увеличивается, что делает их устойчивыми к сворачиванию. Напротив, из-за значительного рассогласования решеток CdSe и ZnS рост оболочки ZnS приводит не только к увеличению толщины наночастиц, но и к значительным напряжениям в кристаллической решетке. Возможно, из-за этих высоких напряжений гетероструктуры CdSe/ZnS становятся неустойчивыми к сгибанию, несмотря на их относительно большую толщину.

Полученные гетероструктуры характеризовались средними латеральными размерами 40 x 150 нм. Гладкие поверхности полученных гетероструктур свидетельствует об эпитаксиальном росте оболочки (рис.11с). Эпитаксиальный рост оболочки был подтвержден методом рентгеновской дифракции. Спектры поглощения полученных гетероструктур содержат узкие полосы, связанные с экситонными переходами из подзон легких (lh-e) и тяжелых (hh-e) дырок в зону проводимости. Однако эти полосы значительно сдвинуты в низкоэнергетическую сторону спектра по сравнению с

полосами поглощения исходных наночастиц CdSe, что подтверждает формирование гетероструктур типа ядро-оболочка. Положение полос экситонного поглощения

гетероструктур определяется составом и толщиной материала оболочки. Так, например, рост одного монослоя CdS

приводит к сдвигу полосы hh-e поглощения от 463 до 554 нм, в то время как для

достижения подобного красного сдвига требуется наращивание трех монослоев ZnS (рис.11). Изменением состава и толщины оболочки нам удалось варьировать положение hh-e полосы поглощения в диапазоне длин волн 513-628 нм. Спектры фотолюминесценции гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS характеризуются узкими полосами излучения, длина волны которых близка к соответствующим hh-e полосам поглощения. Эти полосы соответствуют излучательной рекомбинации экситонов. В спектрах фотолюминесценции гетероструктур CdSe/ZnS, помимо узкой полосы экситонного излучения, также имеется широкая полоса в низкоэнергетической части спектра, что соответствует рекомбинации носителей заряда посредством дефектных состояний. Аналогично полосам экситонного поглощения, положение полосы экситонного излучения гетероструктур определяется составом и толщиной оболочки. Наибольшие сдвиги в полосе излучения наблюдаются при росте оболочки CdS, в то время как рост ZnS приводит к значительно меньшим сдвигам. Эти особенности полос поглощения и излучения гетероструктур CdSe/CdS и CdS/ZnS объясняются разной электронной структурой гетеропереходов CdSe/CdS и CdS/ZnS. Наночастицы CdSe/CdS принадлежат к гетеропереходу квази-типа I, в котором края зоны проводимости ядра и оболочки имеют близкую энергию, из-за чего электроны делокализуются в объеме гетероструктуры. Благодаря этому рост оболочки CdS может рассматриваться как эффективное увеличение толщины наночастиц, которое приводит к большим сдвигам в полосах поглощения и излучения. Напротив, наночастицы CdSe/ZnS относятся к гетеропереходу типа I, в котором энергии края зоны проводимости и валентной зоны оболочки существенно превышают соответствующие энергии материала ядра. Из-за этого делокализация носителей заряда в оболочку наночастиц значительно подавлена по сравнению с гетероструктурами CdSe/CdS. Это является причиной обнаруженных меньших красных сдвигов в полосах поглощения и излучения гетероструктур CdSe/ZnS.

Следует отметить, что полученные гетероструктуры характеризовались узкими полосами экситонного излучения, несмотря на их большие латеральные размеры. Зависимость полной ширины на полувысоте (ПШПВ) полосы экситонного излучения гетероструктур от состава и толщины оболочки представлена на рис.12а. Для гетероструктур CdSe/CdS ПШПВ полосы экситонного излучения практически не зависит от толщины оболочки и находится в диапазоне 18-20 нм. ПШПВ полосы экситонного излучения гетероструктур CdSe/CdS/ZnS незначительно превышает (~1-2 нм)

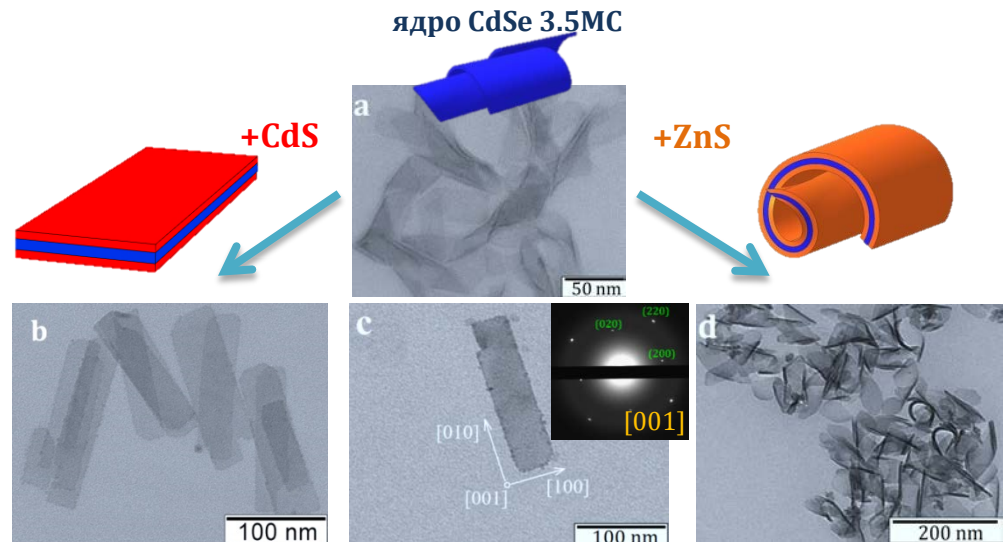


Рисунок 10. Микрофотографии ПЭМ наночастиц (a) CdSe 3.5 MC, (b) CdSe/2CdS, (c) CdSe/4CdS и (d) CdSe/4ZnS. На вставке рис.(c) – электронная дифракция показанной частицы.

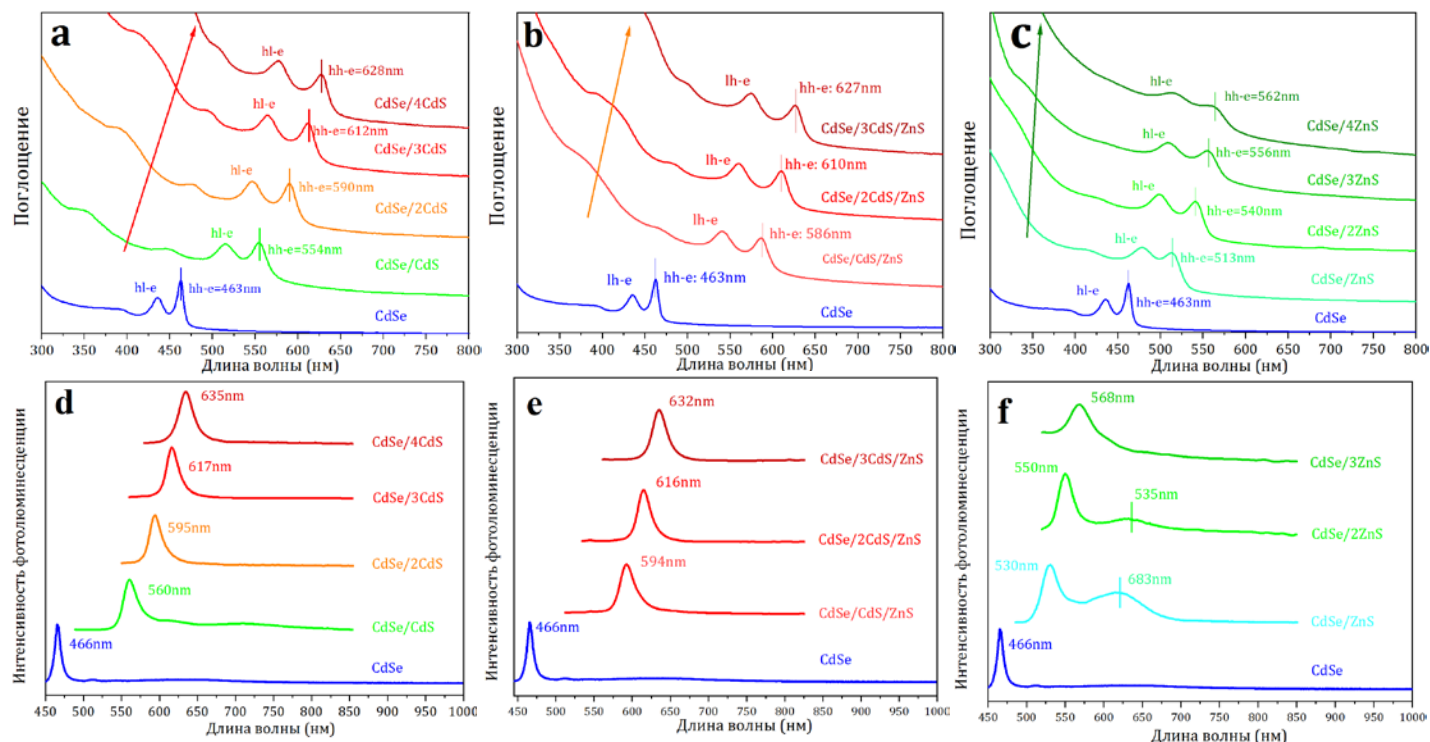


Рисунок 11. Спектры поглощения гетероструктур (a) CdSe/CdS, (b) CdSe/CdS/ZnS и (c) CdSe/ZnS. Спектры фотолюминесценции гетероструктур (d) CdSe/CdS, (e) CdSe/CdS/ZnS и (f) CdSe/ZnS.

значения, характерные для гетероструктур CdSe/CdS, что связано со сложным составом оболочки. Однако для гетероструктур CdSe/ZnS ПШПВ полосы экситонного излучения определяется толщиной оболочки и увеличивается с ростом толщины оболочки. Вероятно, что уширение полосы экситонного излучения гетероструктур CdSe/ZnS обусловлено дефектами оболочки, количество которых увеличивается с ростом толщины оболочки. Узкие полосы экситонного излучения гетероструктур свидетельствует об их высокой однородности по толщине. Это неожиданно, учитывая большие латеральные размеры гетероструктур (40 x 150 нм). Действительно, наличие неоднородностей по толщине на уровне одной наночастицы и/или в ансамбле наночастиц могло привести к относительно широким полосам поглощения и излучения. Полученные гетероструктуры были охарактеризованы методом возбуждения фотолюминесценции для выявления наличия неоднородного спектрального уширения. Спектры возбуждения фотолюминесценции образца CdSe/3CdS демонстрируют узкие полосы, связанные с hh-e и lh-e экситонными переходами (рис.12). Положение этих полос не зависит от длин волн излучения, на котором спектры возбуждения были сняты, и превосходно соответствует полосам спектра поглощения наночастиц. Это указывает на то, что излучение исходит из наночастиц, характеризующихся атомарно-точной толщиной как на уровне одной частицы, так и в их ансамбле. Представленные результаты показывают, что

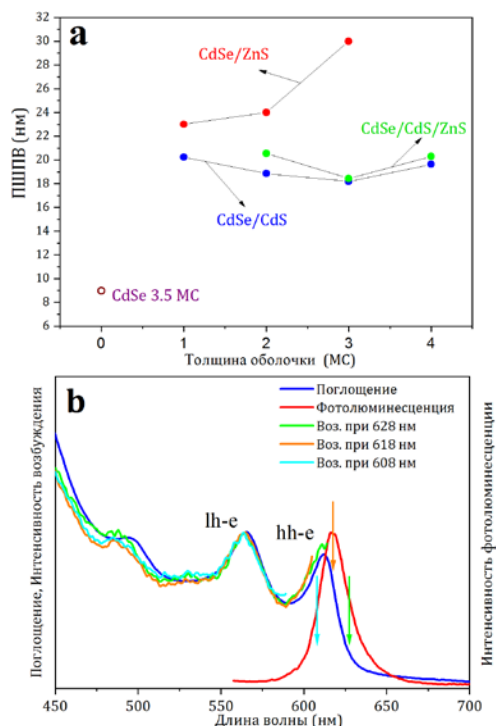


Рисунок 12. (a) Зависимость полной ширины на полувысоте полосы экситонного излучения гетероструктур от состава и толщины оболочки. (b) Спектры поглощения, фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции гетероструктуры CdSe/3CdS.

коллоидный метод послойного осаждения позволяет получать двумерные гетероструктуры с большими латеральными размерами (~40 x 150 нм) и характеризующиеся атомарно-точными толщинами.

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

В предыдущем разделе был показан метод синтеза двумерных гетероструктур типа ядро-оболочка с экситонными полосами поглощения и излучения, охватывающими спектральный диапазон 510-635 нм. Однако наподобие однокомпонентных двумерных наночастиц халькогенидов кадмия, эти гетероструктуры также характеризуются близкими энергиями hh -е поглощения и экситонного излучения, что приводит к эффективной реабсорбции излучения и безызлучательной передаче энергии между частицами (рис.12b). Это лимитирует эффективность устройств, полученных на их основе. Для получения двумерных гетероструктур с перестраиваемой фотолюминесценцией и подавленной реабсорбцией излучения была разработана методика синтеза гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ с градиентной структурой. В качестве материала ядра использовались градиентные твердые растворы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ 3.5 МС. Состав наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ был определен методом энергодисперсионной-рентгеновской спектроскопии. Рост оболочки проводили коллоидным методом послойного осаждения, аналогично росту однородных гетероструктур CdSe/CdS (рис.13).

Согласно микрофотографиям ПЭМ, полученные гетероструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ имеют форму прямоугольника со средними латеральными размерами 18 x 30 нм. Расшифрованные электронограммы гетероструктур свидетельствуют об их кристаллической структуре сфалерита (рис.14).

Спектры поглощения и излучения исходных наночастиц $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}$ и гетероструктур $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$, полученных на их основе, представлены на рис.15а. Для сравнения оптических свойств градиентных гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ со свойствами однородных гетероструктур CdSe/CdS были получены гетероструктуры CdSe/CdS в соответствии с методом, описанным в предыдущем разделе. В качестве материала ядра гетероструктур CdSe/CdS использовали наночастицы CdSe 3.5 МС, полученные при 180°C, которые, как и твердые растворы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, характеризуются интенсивным дефектным излучением (рис.15b). Из рис.15а следует, что рост оболочки CdS приводит к постепенному выраженному низкоэнергетическому сдвигу в полосах поглощения и излучения наночастиц $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}$. Это

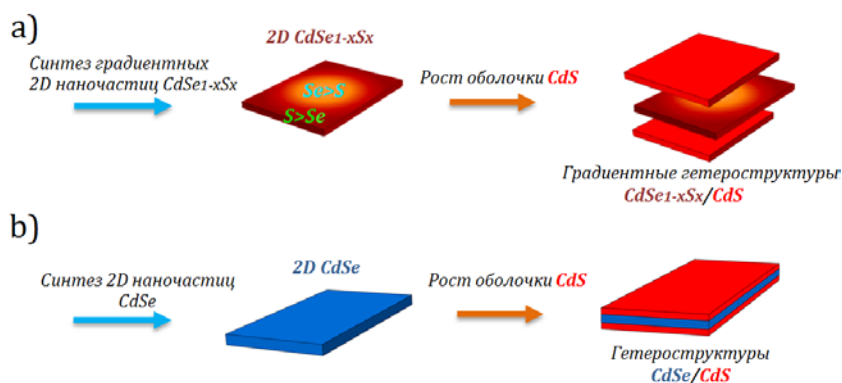


Рисунок 13. Схематическое представление роста: (а) гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ с градиентным составом и (б) однородных гетероструктур CdSe/CdS .

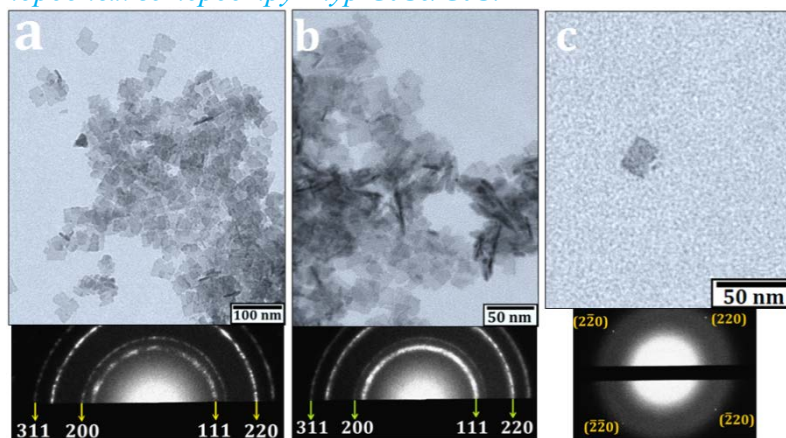


Рисунок 14. Микрофотографии ПЭМ и соответствующие электронограммы градиентных гетероструктур (а) $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}/3\text{CdS}$, (б) $\text{CdSe}_{0.43}\text{S}_{0.57}/3\text{CdS}$ и (с) $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}/3\text{CdS}$.

свидетельствует об увеличении толщины наночастиц и делокализации носителей заряда в их объеме. Низкоэнергетические полосы поглощения гетероструктур $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ аналогичны полосам поглощения исходных наночастиц $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}$ и демонстрируют особенности спектра, связанные с присутствием доменов, насыщенных серой и селеном. Это означает, что рост оболочки оставляет неизменной внутреннюю структуру исходных наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$. Однако в отличие от наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, спектры излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ не содержат широкую дефектную полосу излучения. Это указывает на пассивацию поверхностных состояний наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ благодаря эпитаксиальному росту оболочки. Полная ширина на полувысоте полосы излучения гетероструктур с подавленным дефектным излучением составляет около $\sim 28-30$ нм. Из рис.15b следует, что аналогично случаю $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$, рост оболочки CdS приводит к подавлению полосы дефектного излучения наночастиц CdSe . Стоит отметить, что аналогично однокомпонентным наночастицам CdSe гетероструктуры CdSe/CdS также характеризуются практически полным отсутствием стоксового сдвига между полосами экситонного поглощения и излучения (рис.15b). Напротив, полученные гетероструктуры $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ характеризуются хорошо разделенными спектрами поглощения и излучения, независимо от толщины оболочки (рис.15a). Это является результатом градиентного состава гетероструктур $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$. Благодаря градиентному составу излучательная рекомбинация носителей заряда в этих наночастицах происходит в доменах, насыщенных селеном, в то время как домены, насыщенные серой, выступают в качестве экситонных «антенн». Фотогенерированные носители заряда в этих доменах переносятся в домены, насыщенные селеном, где происходит их излучательная рекомбинация. Из рис.15a следует, что основной вклад в поглощение градиентных гетероструктур $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ вносят домены, насыщенные серой, в то время как вклад доменов, насыщенных селеном, незначителен. Благодаря этому спектры поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ хорошо разделяются. Механизм излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ аналогичен механизму излучения наночастиц $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}$, за исключением вклада

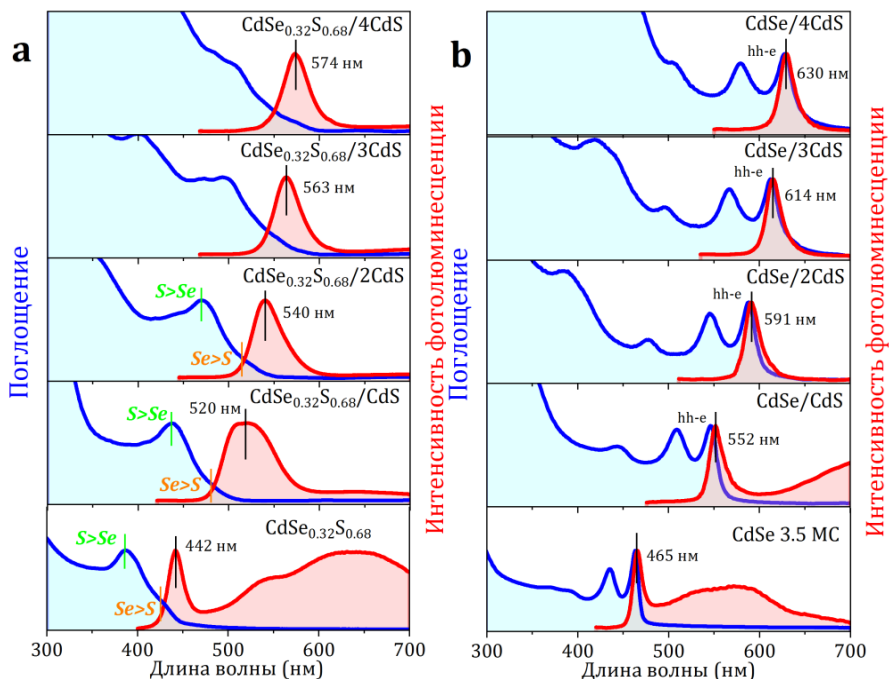


Рисунок 15. Нормированные спектры поглощения и излучения (a) градиентных гетероструктур $\text{CdSe}_{0.32}\text{S}_{0.68}/n\text{CdS}$ и (b) однородных гетероструктур $\text{CdSe}/n\text{CdS}$, где n – количество монослоев оболочки.

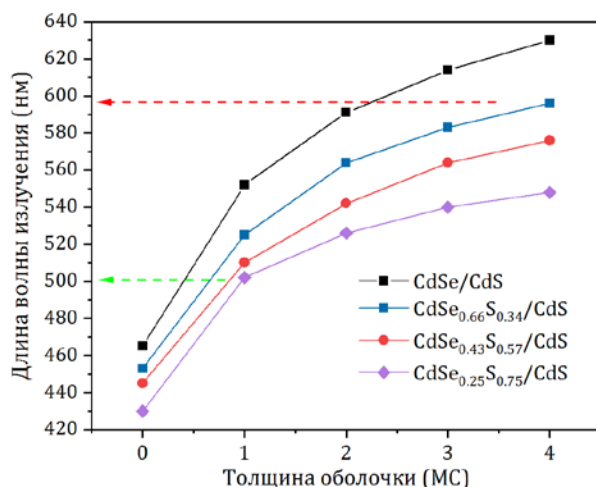


Рисунок 16. График зависимости длины волны излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ от состава ядра и толщины оболочки.

оболочки, которая также выступает в качестве экситонной «антенны». Так, например, с увеличением толщины оболочки $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$ поглощение в высокоэнергетической части спектра (<500 нм) значительно возрастает, что связано с поглощением материала оболочки (рис.15а). Следовательно, фотовозбужденные носители заряда в оболочке также переносятся и рекомбинируют в доменах, насыщенных селеном.

Для изучения влияния состава наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ на оптические свойства гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ были получены гетероструктуры на основе градиентных твердых растворов $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$, $\text{CdSe}_{0.47}\text{S}_{0.53}$, $\text{CdSe}_{0.37}\text{S}_{0.63}$ и $\text{CdSe}_{0.25}\text{S}_{0.75}$. Показано, что эволюция спектров поглощения и излучения этих гетероструктур с ростом оболочки подобна эволюции спектров гетероструктуры $\text{CdSe}_{0.38}\text{S}_{0.68}/\text{CdS}$. Общей тенденцией является постепенный красный сдвиг в полосах поглощения и излучения с ростом оболочки. Аналогично исходным наночастицам $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, перекрытие спектров поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ определяется составом ядра. Перекрытие полос поглощения и излучения выражено сильнее для гетероструктур на основе наночастиц $\text{CdSe}_{0.66}\text{S}_{0.34}$, что обусловлено относительно большой объемной фракцией доменов, насыщенных селеном. Максимумы полос поглощения и излучения всех полученных гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ значительно разнесены друг от друга, что является результатом их градиентной структуры. Положение полос экситонного поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ определяется составом ядра и толщиной оболочки (рис.16). С увеличением содержания серы в ядре гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ их полосы поглощения и излучения сдвигаются в сторону больших энергий. Из рис.15 и 16 следует, что полосы поглощения и излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ могут быть гибко контролированы варьированием состава ядра и толщины оболочки. Благодаря этому полученные гетероструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ существенно расширяют диапазон длин волн излучения, который охватывает двумерные однородные наночастицы CdSe/CdS . Показано, что варьирование состава ядра и толщины оболочки гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ позволяет охватить диапазон длин волн излучения 500-600 нм.

Влияние полимерной матрицы ПММА на оптические свойства двумерных наночастиц CdSe

В данном разделе работы представлен альтернативный метод варьирования оптических свойств двумерных наночастиц CdSe без изменения их состава и толщины. Это достигнуто введением двумерных наночастиц CdSe в полимерную матрицу из ПММА. Состав поверхности наночастиц и полученных композитов был охарактеризован методом ИК спектроскопии (рис.17). Спектр наночастиц CdSe показывает интенсивные полосы при 2924 и 2854 см^{-1} , которые соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых групп молекул лиганда наночастиц. Интенсивные полосы при 1535 и 1439 см^{-1} могут быть приписаны к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы олеат-иона, что свидетельствует о том, что наночастицы покрыты олеат-ионами. Спектр ИК поглощения чистого ПММА показывает группы пиков при 2995 , 2950 и 2841 см^{-1} , которые могут быть приписаны валентным колебаниям С-Н связей $\text{O}-\text{CH}_3$, CH_3 и CH_2 групп. Полоса, соответствующая валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$ группы, обнаружена при 1726 см^{-1} . Группы полос в диапазонах 1484 - 1387 , 1271 - 1241 и 1192 - 1148 см^{-1} могут быть приписаны деформационным колебаниям $\{\text{O}-\text{CH}_3$, CH_3 и $\text{CH}_2\}$ групп и валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групп соответственно. Спектры ИК поглощения полученных композитов практически идентичны спектру чистого ПММА, за исключением появления очень слабой полосы при 1535 см^{-1} , которая соответствует валентному колебанию карбоксилатной группы лиганда наночастиц

(рис.17a,b). Это подтверждает наличие наночастиц в композитах. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением содержания наночастиц, что указывает на успешное введение наночастиц в полимерную матрицу. Необходимо отметить, что введение наночастиц в полимерную матрицу не привело к заметным изменениям в положении и интенсивности полос валентных колебаний C=O и C-O связей. Кроме того, в спектрах композитов не были обнаружены новые полосы поглощения. Это исключает возможное химическое взаимодействие полимера с поверхностью наночастиц.

Спектры фотолуминесценции и возбуждения фотолуминесценции полученного композита и гексановой дисперсии наночастиц CdSe 4.5 МС представлены на рис.18. Интересно отметить, что экситонные переходы в спектре возбуждения и полоса экситонного излучения наночастиц в композите значительно сдвинуты в низкоэнергетическую область спектра по сравнению с полосами гексановой дисперсии наночастиц (рис.18). Показано, что величина красного сдвига, индуцированного полимерной матрицей строго зависит от толщины наночастиц. Так, например, величина красного сдвига в полосе экситонного излучения для наночастиц CdSe 2.5 МС составляет 253 мэВ в то время, как для наночастиц CdSe 4.5 МС она значительно меньше и равна 109 мэВ. Зависимости энергии полосы экситонного излучения от толщины наночастиц CdSe в гексане и полимерной матрице показаны на рис.18b. Из

рис.18b следует, что с увеличением толщины наночастиц величина красного сдвига полосы излучения, индуцированного полимерной матрицей, значительно уменьшается. Можно предположить, что представленное влияние полимерной матрицы на оптические свойства двумерных наночастиц CdSe не обусловлено химическим взаимодействием полимера с наночастицами, поскольку показанные выше спектры ИК поглощения исключают подобного рода взаимодействия. Принимая во внимание приведенные выше данные, было предположено, что возможными причинами обнаруженного эффекта могут быть диэлектрическое экранирование электронно-дырочных пар и/или напряжения в структуре наночастиц, индуцируемые полимерной матрицей. В работе [10] была изучена электронная структура двумерных наночастиц CdSe с помощью кр-метода и было показано, что энергия основного состояния экситона в этих наночастицах очень чувствительна к диэлектрической постоянной окружающей среды. В частности, в этой работе был предсказан большой красный сдвиг ~214 мэВ в энергии экситонного перехода наночастиц CdSe 3.5 МС, при увеличении диэлектрической постоянной среды с 1 до 5 [10]. Согласно литературным данным, диэлектрическая постоянная ПММА варьируется в диапазоне 3.4-5, тогда как диэлектрическая постоянная н-гексана составляет около 1.89. Таким образом, можно предположить, что введение наночастиц в полимерную матрицу приводит к увеличению диэлектрической постоянной

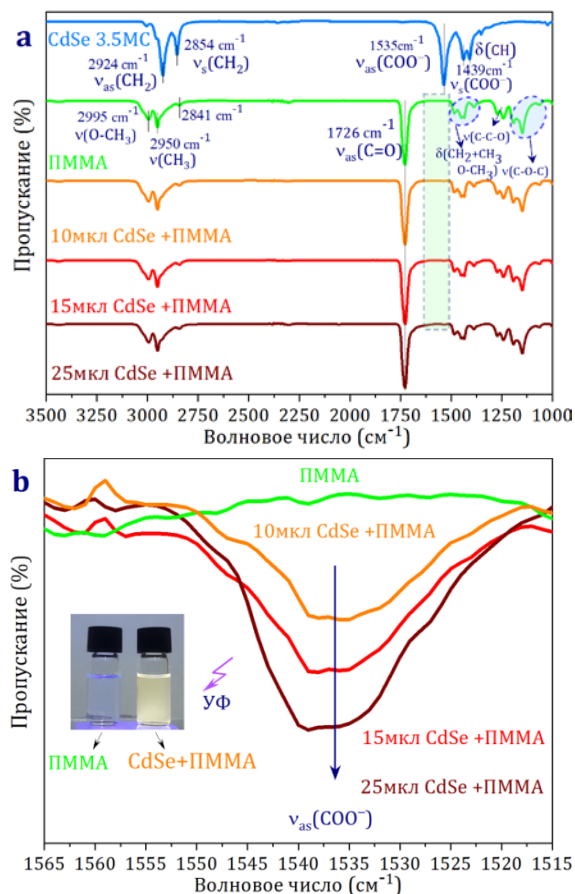


Рисунок 17. (а) Спектры ИК поглощения наночастиц CdSe 3.5 МС, ПММА и композитов на основе наночастиц CdSe и ПММА. (б) Спектральный диапазон поглощения, соответствующий асимметричному колебанию карбоксилатной группы олеат-иона.

окружающей их среды. Следовательно, это может сопровождаться красным сдвигом в полосе излучения наночастиц благодаря эффекту диэлектрического экранирования носителей заряда [10].

С другой стороны, напряжения в кристаллической структуре наночастиц, индуцированные полимерной матрицей, также могли привести к большим сдвигам в полосе излучения наночастиц. Можно предположить, что двумерные наночастицы CdSe подвергаются напряжению сжатия в полимерной матрице. В этом случае благодаря напряжению полимерной матрицы наночастицы могли сжаться в латеральных направлениях и расширяться в перпендикулярном направлении. Это привело бы к увеличению эффективной толщины наночастиц и, следовательно, сопровождалось бы красным сдвигом в полосе излучения.

В случае гетероструктур CdSe/CdS наиболее выраженный красный сдвиг в полосе излучения гетероструктур, индуцированный полимерной матрицей, был обнаружен для гетероструктуры CdSe/CdS с одним монослоем оболочки и составлял 37 мэВ. Интересно, что это значение практически в три раза меньше по сравнению со сдвигом, обнаруженным для наночастиц CdSe 4.5 MC. Показано, что с увеличением толщины оболочки наночастиц CdSe/CdS влияние полимерной матрицы на их оптические свойства практически полностью подавляется. Подавление эффекта полимерной матрицы для гетероструктур CdSe/CdS связано с их электронной структурой и физическими свойствами. Благодаря структуре квази-типа I носители заряда в гетероструктурах CdSe/CdS преимущественно локализуются в ядре наночастиц, что делает их менее восприимчивыми к изменениям диэлектрической постоянной окружающей среды. С другой стороны, благодаря росту оболочки толщина наночастиц увеличивается, что делает их более устойчивыми к напряжениям и деформациям. Благодаря этим свойствам гетероструктур CdSe/CdS увеличение толщины оболочки приводит к практически полному подавлению эффекта полимерной матрицы. Можно предположить, что варьирование состава полимерной матрицы в дальнейшем позволит контролировать положение полосы излучения наночастиц в широком спектральном диапазоне.

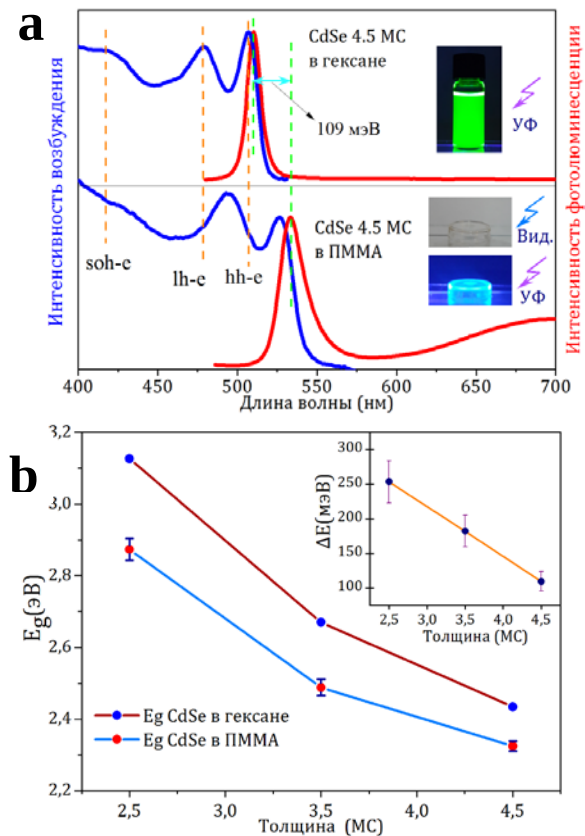


Рисунок 18. (а) Спектры возбуждения и фотолюминесценции гексановой дисперсии наночастиц CdSe 4.5 MC и полимерного композита, полученного на их основе. (б) Изменение энергии полосы экситонного излучения двумерных наночастиц CdSe 2.5 MC, CdSe 3.5 MC и CdSe 4.5 MC, индуцированное полимерной матрицей ПММА. На вставке показана зависимость низкоэнергетического сдвига полосы излучения наночастиц CdSe от их толщины.

Выводы:

- Показана возможность прямой генерации белого света с использованием двумерных наночастиц CdSe. Установлено, что тонкие популяции наночастиц CdSe генерируют белый свет благодаря сочетанию полосы экситонного излучения с широкой полосой дефектного излучения. Показана возможность изменения фотометрических свойств наночастиц CdSe варьированием температуры синтеза. Для устранения эффекта реабсорбции излучения разработан метод получения наночастиц CdSe 2.5 МС, легированных медью. Установлено, что перекрытие полос экситонного поглощения и излучения этих наночастиц может контролироваться варьированием содержания меди. Оптимизация состава наночастиц позволила полностью разделить их полосы поглощения и излучения и достичь квантового выхода излучения до 95%.
- Разработан метод получения градиентных двумерных твердых растворов $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$, характеризующихся белым излучением с варьируемыми фотометрическими параметрами. Установлено, что благодаря проявлению эффекта экситонной «антенны» градиентные наночастицы $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ позволяют подавлять реабсорбцию излучения. Показано, что варьирование состава наночастиц $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x$ позволяет контролировать их люминесцентные и фотометрические свойства. Установлено, что подавление реабсорбции излучения позволяет значительно повысить световую отдачу светодиодов и достичь рекордных значений до 253 лм/Вт.
- Разработан метод получения гетероструктур ядро-оболочка CdSe/CdS и CdSe/ZnS с излучением, охватывающим зеленую и красную области спектра. Установлено, что морфология этих гетероструктур может быть варьирована изменением состава материала оболочки. Показано, что, несмотря на большие латеральные размеры (40 x 150 нм), полученные гетероструктуры характеризуются высокой однородностью по толщине, что обуславливает узкие полосы поглощения и излучения. Показано, что изменение толщины и состава оболочки позволяет варьировать длину волны первого экситонного перехода в диапазоне 513-628 нм.
- Разработан метод получения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ с градиентным составом. Показано, что благодаря градиентному составу гетероструктуры $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ показывают разделенные полосы поглощения и излучения. В этих гетероструктурах домены, насыщенные серой, выступают в качестве экситонных «антенн», в то время как в доменах, насыщенных селеном, происходит излучательная рекомбинация носителей зарядов. Установлено, что длина волны излучения гетероструктур $\text{CdSe}_{1-x}\text{S}_x/\text{CdS}$ определяется составом материала ядра и толщиной оболочки. Варьирование состава ядра и толщины оболочки позволяет контролировать длину волны излучения в спектральном диапазоне 500-600 нм.
- Предложен метод, позволяющий варьировать оптические свойства двумерных наночастиц CdSe без изменения их состава и толщины. Установлено, что введение наночастиц CdSe в полимерную матрицу (ПММА) приводит к большим длинноволновым сдвигам в их полосах поглощения и излучения. Величина красного сдвига в полосах поглощения и излучения наночастиц, обусловленного полимерной матрицей, зависит от толщины наночастиц и увеличивается с уменьшением толщины. Показано, что покрытие наночастиц оболочкой CdS позволяет подавить влияние полимерной матрицы на оптические свойства наночастиц.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. **Saidzhonov B.M.**, Zaytsev V.B., Eliseev A.A., Grishko A.Y., Vasiliev R.B. Highly Luminescent Gradient Alloy CdSe_{1-x}S_x Nanoplatelets with Reduced Reabsorption for White-Light Generation // ACS Photonics. 2020. Vol. 7. P. 3188–3198. doi:10.1021/acsp Photonics.0c01246. **IF** 7.529
2. **Saidzhonov B.M.**, Zaytsev V.B., Berekchiian M.V., Vasiliev R.B. Highly luminescent copper-doped ultrathin CdSe nanoplatelets for white-light generation // J. Lumin. 2020. Vol. 222. P. 117134. doi:10.1016/j.jlumin.2020.117134. **IF** 3.599
3. **Saidzhonov B.M.**, Zaytsev V.B., Vasiliev R.B. Effect of PMMA polymer matrix on optical properties of CdSe nanoplatelets // J. Lumin. 2021. Vol. 237. P. 118175. doi:10.1016/j.jlumin.2021.118175. **IF** 3.599
4. Lebedev A.I., **Saidzhonov B.M.**, Drozdov K.A., Khomich A.A., Vasiliev R.B. Raman and Infrared Studies of CdSe/CdS Core/Shell Nanoplatelets // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125. P. 6758–6766. doi:10.1021/acs.jpcc.0c10529. **IF** 4.126
5. **Saidzhonov B.M.**, Kozlovsky V.F., Zaytsev V.B., Vasiliev R.B. Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: the impact of the shell material on the structure and optical properties // J. Lumin. 2019. Vol. 209. P. 170–178. doi:10.1016/j.jlumin.2019.01.052. **IF** 3.599

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Z. et al. // Materials Today. 2019. Vol. 24. P. 69–93.
2. Cho J. et al. // Laser Photon. Rev. 2017. Vol. 11. P. 1600147.
3. Tessier M.D. et al. // ACS Nano. 2012. Vol. 6. P. 6751–6758.
4. Guzelturk B. et al. // ACS Nano. 2014. Vol. 8. P. 12524–12533.
5. Vasiliev R.B. et al. // Chem. Mater. 2018. Vol. 30. P. 1710–1717.
6. Sharma M. et al. // Chem. Mater. 2018. Vol. 30. P. 3265–3275.
7. Zhang J. et al. // Chem. Mater. 2016. Vol. 28. P. 618–625.
8. Li Z. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. P. 17248–17256.
9. Bullen C. et al. // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 4135–4143.
10. Achtstein A.W. et al. // Nano Lett. 2012. Vol. 12. P. 3151–3157.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю Васильеву Роману Борисовичу за оказанную поддержку и постоянную помощь в выполнении данной работы. Автор искренне благодарит Козловского В.Ф., Зайцева В.Б., Дорофеева С.Г., Чиждова А.С., Елисеева А.А., Берекчиана М.В., Бубенова С.С., Платонова В.Б., Гришко А.Ю. за содействие выполнению данной работы, а также всех сотрудников лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов.