# СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ КВАНТОВИХ ТОЧОК НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК $A_2B_6$

Д.В. КОРБУТЯК, <sup>1</sup> О.В. КОВАЛЕНКО, <sup>2</sup> С.І. БУДЗУЛЯК, <sup>1</sup> С.М. КАЛИТЧУК, <sup>1</sup> І.М. КУПЧАК<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (Просп. Науки, 41, Київ, 03028; e-mail: kdv450 isp. kiev. ua)

УДК 535.3; 538.958 ©2012 <sup>2</sup>Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара (Просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010; e-mail: koval@mail.dsu.dp.ua)

Огляд присвячено аналізу процесів люмінесценції квантових точок (KT) напівпровідникових сполук A2B6, які в останні десятиліття знаходять все ширше застосування в різних областях опто- і наноелектроніки. У роботі наведено результати робіт авторів та літературних джерел, присвячених дослідженню люмінесцентних характеристик КТ залежно від їх розмірів та способів виготовлення. Проаналізовано фундаментальні залежності спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) КТ А2В6 від температури та інтенсивності збудження. Наведено результати теоретичних і експериментальних досліджень величини екситонного зсуву Стокса залежно від розмірів КТ. Значну увагу приділено розробці світлодіодів, в т.ч. білих, виготовлених шляхом синтезу в одній матриці КТ одного і того ж хімічного складу, але різних розмірів, або КТ різних матеріалів, що характеризуються різною довжиною хвилі випромінювання. Проаналізовано також характеристики низькопорогових лазерів, де найбільших успіхів на сьогоднішній день досягнуто для КТ CdSe, та потрійні сполуки на його основі  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $CdSe_xTe_{1-x}$ .

#### **3MICT**

- 1. Вступ
- 2. Синтез нанокристалів  $A_2B_6$ 
  - 2.1. Технологія синтезу колоїдних нанокристалів  $A_2B_6$
  - 2.2. Синтез колоїдних НК A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> типу "ядрооболонка"
  - 2.3. Впровадження нанокристалів A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> у полімерні матриці
- 3. Фотолюмінесценція НК А2В6
  - 3.1. Загальна характеристика спектрів ФЛ і поглинання НК А<sub>2</sub>B<sub>6</sub> залежно від їх розмірів
  - 3.2. Фотолюмінесценція колоїдних НК СdTe
  - 3.3. Фотолюмінесценція колоїдних НК СdSe
  - 3.4. Фотолюмінесценція колоїдних HK CdS та  $Zn_x Cd_{1-x}S$

- 3.5. Фотолюмінесценція колоїдних НК A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> типу "ядро-оболонка"
- 3.6. Фотолюмінесценція НК А<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, впроваджених у полімерні матриці
- 4. Зсув Стокса в нанокристалах напівпровідників А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>
  - 4.1. Особливості зсуву Стокса в напівпровідникових нанокристалах
  - 4.2. Вплив розподілу за розмірами НК
  - 4.3. Вплив поверхневих станів
  - 4.4. Вплив обмінної взаємодії
  - 4.5. Вплив інших факторів
- 5. Світловипромінюючі діоди
  - 5.1. Світлодіоди на основі квантових точок  $A_2B_6$
  - 5.2. Білі світлодіоди
- 6. Застосування квантових точок  $A_2B_6$  у лазерних структурах
  - 6.1. Лазерні структури з накачкою електронним пучком
  - 6.2. Лазерні структури з оптичною накачкою
- 7. Висновки

### 1. Вступ

Впродовж кількох останніх десятиліть велику увагу приділяють дослідженню люмінесцентних властивостей квантово-розмірних структур. Зацікавленість до таких досліджень викликана тим, що люмінесценція є одним із найбільш чутливих методів визначення енергетичних характеристик носіїв заряду, екситонних станів, домішкових центрів, власних дефектів, електрон-фононної взаємодії тощо. 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.

Слід відзначити, що сучасним дослідженням люмінесцентних властивостей та механізмів випромінювальної рекомбінації у квантово-розмірних структурах передували проведені в 70-80-х роках минулого століття експериментальні дослідження нерівноважних ефектів у просторово обмежених шаруватих системах: на поверхні напівпровідників, межах поділу "діелектрик-напівпровідник" [1-4] та у шаруватих напівпровідниках [5–10]. У вказаних роботах встановлено, зокрема, зростання енергії зв'язку та температурної стабільності квазідвовимірних екситонів порівняно з відповідними значеннями для тривимірних екситонів. Подальші багаточисельні дослідження показали, що вказані вище ефекти є яскраво вираженими в спеціально виготовлених квантових надґратках (НГ) [11–14] та квантових точках [15].

Квантовими точками прийнято називати структури 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 квантоворозмірного 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  $\hbar^2/2md^2$ , 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.

Для КТ  $A_2B_6$  найбільш поширеним методом синтезу є порівняно дешевий, що не потребує високовартісних технологічних установок, метод колоїдної хімії.

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1

Крім того, широко застосовується золь–гель технології створення нанокомпозитних систем, що містять КТ напівпровідникових матеріалів  $A_2B_6$ , синтез КТ "ядро–оболонка" (зокрема CdSe/ZnS, CdTe/CdSe тощо) з просторово-розділеними носіями заряду, використання методу селективної інтердифузії атомів між шарами квантових ям та ін.

Квантові точки, виготовлені на основі напівпровідникових матеріалів, завдяки своїм унікальним властивостям (висока механічна міцність, високий квантовий вихід випромінювання) знаходять все ширше застосування в різних областях опто- і наноелектроніки у ролі флуоресцентних міток для медичної діагностики, у приладах нічного бачення з високою роздільною здатністю, в сонячних батареях, в польових транзисторах тощо. 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 XX 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 нелюмінесціюючих кластерів. Стабілізація може бути досягнута або покриттям KT 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. При цьому КТ, поглинаючи синє світло, випромінюють у більш довгохвильовій області спектра. Змінюючи параметри КТ (розміри, матеріал), можна легко контролювати спектр вихідного випромінювання, зокрема зсувати 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 останніми роками, присвячено розробці низькопорогових лазерів на основі КТ А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>. Зацікавленість до таких розробок було вмотивовано ранніми теоретичними дослідженнями, в яких передбачено низку переваг КТлазерів 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 KT), ніж традиційними напівпровідниковими лазерами.

Даний огляд присвячено люмінесцентним властивостям квантових точок, виготовлених на основі напівпровідникових сполук  $A_2B_6$  (CdTe, CdSe, CdS та ін.). Проаналізовано залежності спектрів фотолюмінесценції та оптичного поглинання KT  $A_2B_6$  від їх розмірів, від температури та інтенсивності збудження. Наведено результати теоретичних і експериментальних досліджень величини екситонного зсуву Стокса залежно від розмірів KT та характеристик матриці, в яких вони зосереджені.

Основною ідеєю огляду є спроба систематизувати накопичені в літературі матеріали з проблем технології виготовлення масивів наночастинок заданого складу напівпровідникових сполук  $A_2B_6$  та їх використання для розробки високоефективних світловипромінюючих пристроїв.

Світлодіоди та низькопорогові лазери на основі КТ – це найбільш важливі розробки, що матимуть широке застосування в багатьох сучасних оптоелектронних приладах, в основі яких лежать принципово нові квантово-розмірні властивості нанокристалів.

В огляді наведено результати робіт авторів та літературних джерел, опублікованих останніми роками.

Праць, присвячених темі даного огляду, надзвичайно багато. Вибір публікацій, використаних в огляді, зумовлений переважно науковими інтересами авторів і тому не можуть претендувати на повноту. Тим не менше, на думку авторів, запропонований огляд буде корисним для читачів, які починають займатись проблемою виготовлення КТ А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>, дослідженням їх властивостей та розробкою нанокристалічних світловипромінюючих пристроїв.

### 2. Синтез нанокристалів А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>

## 2.1. 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 (HK) II–VI, стабілізовані тіолами, повністю виконують ці вимоги. Колоїдні НК халькогенідів кадмію (CdS, CdSe, CdTe) синтезуються за допомогою різного типу 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 даним методом, включають CdS [16], CdSe [17], CdTe [18–20], HgSe [21], HgTe [22], i CdHgTe [23].

В основу синтезу НК  $A_2B_6$  покладено взаємодію іонів  $Cd^{2+}$  та іонів халькогенідів ( $Te^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ) 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 іонів  $Cd^{2+}$  готують шляхом розчинення солі металу  $CdCl_2$  (або  $CdI_2$ ) в деіонізованій воді при підвищених температурах (рис. 1). У результаті отримуємо сіль  $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , яка характеризується моноклінним типом елементарної комірки з розгалуженими водневими зв'язками [24]. При розчиненні у воді меркаптопохідних відбувається заміщення молекул води, які знаходяться в октаедричному оточенні  $Cd^{2+}$  (рис. 2). При подальшому



Рис. 1. Схематичне представлення синтезу HK CdTe, пасивованих тіолами. Перший етап: формування прекурсорів CdTe шляхом введення газу H<sub>2</sub>Te у водному розчині прекурсорів Cd разом з тіолами. Другий етап: формування і ріст HK CdTe [25]

пропусканні через розчин газу (наприклад, H<sub>2</sub>Te) відбувається спонтанне утворення НК CdTe нанометрових розмірів.

Процес синтезу НК можна схематично подати так:

$$H_{2}Te \qquad \qquad \downarrow$$

$$Cd^{2+} + (OH)^{-} + Te^{2-} + HS - R \rightarrow CdTe +$$

$$\uparrow \qquad \qquad (2.1)$$

$$Cd(ClO_{4})_{2} \cdot 6H_{2}O$$

$$+(Cd_{surf.}-S-R)+(Te_{surf.}-H_2O).$$

Два останніх члени відображають пасивацію поверхневих атомів кадмію і телуру відповідно, молекулами HS–R та H<sub>2</sub>O.

Розмір НК можна контролювати, змінюючи концентрацію Cd<sup>2+</sup>, тіолів, pH 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<sub>2</sub>B<sub>6</sub> внаслідок хімічних реакцій у водному розчині можна описати тристадійним процесом [26, 27]. На першому етапі в перенасиченому розчині відбувається утворення мікрозародків (кластерів CdTe, CdSe або CdS) з іонів Cd<sup>2+</sup> та іонів відповідних халькогенідів. На другому етапі відбувається 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 механізму, запропонованому для синтезу наночастинок  $SiO_2$  в колоїдних розчинах [28]. Протягом цих етапів утворюються кластери CdTe докритичного розміру з сильною розвиненістю поверхні [26, 27, 29]. На третьому



Рис. 2. Фрагмент октоедричної забудови атомів  $Cd^{2+}$  в солі  $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  до (*a*) і після (б) ведення молекул тіогліколевої кислоти

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 [30], що стимулюється зменшенням вільної поверхневої енергії НК.

Оскільки процес росту таких НК СdТе наближається до рівноважного, то слід очікувати більш швидкий ріст кристалографічних граней НК з найменшою мінімальною поверхневою енергією. Рентгеноструктурні дослідження показали, що, наприклад, НК СdTe малих розмірів характеризуються кубічною (сфалеритною) структурою, для якої такими поверхнями є грані {111} [31].

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 А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>. Використання проміжних агентів безпосередньо у процесі синтезу НК А2В6 дозволяє пасивувати поверхневі обірвані зв'язки НК, що підвищує квантову ефективність люмінесценції і підсилює їх стійкість до дії зовнішнього середовища [32, 33]. 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).

Варто зазначити, що для сполук групи  $A_2B_6$  можуть отримуватися HK і без використання промі-

Пасиватор	pH	Стабільність	Поверхневий заряд	Типовий квантовий вихід	Література
2-меркаптоетанол	11,2-11,8	стабільні	негативний (у лузі)	${<}1\%$	[36]
1-тіогліцерол	11,2-11,8	стабільні	негативний (у лузі)	3%	[37, 38]
суміш (1:1) 1-тіогліцерол та 2,3-димеркапто-1-пропанол	11,2–11,8	помірно стабільні	слабо негативний (у лузі)	6%	[39, 40]
тіогліколева кислота (ТГК)	11,2-11,8	стабільні	негативний	1070%	[38]
2-меркаптоетиламін (MA)	$5,\!6\!-\!5,\!9$	помірно стабільні	позитивний	10%	[40]
L-цистеїн ( $L$ -Cys)	11,2–11,8	помірно стабільні	негативний або позитивний (залежно від pH)	10%	[41]
2-(диметиламіно-)етанетіол	$5,\!0\!-\!6,\!0$	нестабільні	позитивний	30%	[25]
aminoetanetion (AET)	—	помірно стабільні	позитивний	20 – 40%	[42]
гексанетіол (НТ)	_	помірно стабільні	позитивний	15%	[42]
суміш ТГК та натрій цитрат	11,5	помірно стабільні	негативний	30%	[43]

Таблиця 2.1. Пасиватори для НК CdTe та їх властивості

жних агентів [33], але у цьому випадку НК мають низьку структурну якість і низьку квантову ефективність люмінесценції. Таким чином, змінюючи співвідношення молярних концентрацій солей катіонів та пасиваторів або pH розчину, можна контрольованим чином модифікувати умови оптимальної термодинамічної рівноваги росту НК [34, 35], тобто змінювати розміри та дисперсію HK.

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 і, отже, 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 [44].

Оптимальним методом післяростової обробки є розмірно-селективне осадження. За цим методом відбувається змішування двох рідин, одна з яких здатна розчиняти наночастинки та інша, що 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 [44].

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 при даній довжині хвилі. Ці частинки, як правило, є більшими або меншими потрібного розміру. Останні дві схеми можуть бути адаптовані для стабілізованих нанокристалів, оскільки вони можуть оброблятись в рідкому стані [44].

У роботі [25] у ролі додаткової обробки використовували рефлюксинг реакційної суміші при 100 °С на повітрі. Після 5–10 хв процесу формувалися НК СdТе з розміром менше 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 [20] показано, що квантовий вихід ФЛ НК СdTe, 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 [45], де досліджували НК СdTe, вкриті меркаптопропіоновою кислотою (МПК) або ТГК. Встановлено, що інтенсивність флуоресценції двох цих типів НК проходила

через максимум при pH 4,5 для ТГК-покритих HK i pH 6,0 – для МПК-покритих HK.

Значне посилення флуоресценції НК може бути досягнуто при їх тривалому опроміненні УФ-світлом. Наприклад, у [46] повідомляється, що опромінення світлом ртутної лампи низького тиску НК СdTe, стабілізованих TГK, в насичених азотом водних розчинах приводить до збільшення інтенсивності їх поглинання та люмінесценції. Більш ніж за 20 діб опромінення квантовий вихід ФЛ досягає 85% при кімнатній температурі. Цей ефект автори пов'язують з фотодеградацією TГК і "звільненням" при опроміненні сульфід-іонів, в результаті чого поступово утворюються високолюмінесцентні HK CdTe/CdS зі структурою ядро-оболонка. Отримані HK дуже стійкі у водному розчині – їх оптичні властивості не змінювалися протягом 8 місяців.

У роботі [25] помітне покращення характеристик НК СdТе 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 [47, 48], при цьому більші НК осідають першими. Використовуючи цю методику, автори [25] 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 область 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 при кімнатній температурі. 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 [25] вважають, що спостерігається покращання характеристик НК, зумовлених ліквідацією дефектних станів і формуванням CdS оболонок на поверхні НК CdTe в процесі їх фотохімічного "етчінгу".

### 2.2. Синтез колоїдних НК А<sub>2</sub>B<sub>6</sub> типу "ядро-оболонка"

Властивостями нанокристалів можна керувати, здійснюючи покриття їх оболонкою з іншого матеріалу [49]. 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.

Покриття напівпровідникових нанокристалів оболонкою, як правило, здійснюється 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 вищою, 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 [50] на прикла-



Рис. 3. Схематичне зображення циклічного процесу пошарового осадження плівок з колоїдних розчинів НК СdTe [59]

ді наночастинок CdSe/ZnS i ZnS/CdSe. Такі наночастинки отримуються в результаті контрольованого осадження молекул напівпровідника одного типу (оболонка) на попередньо синтезовані наночастинки іншого 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% [51].

Синтезовані також такі наночастинки типу "ядрооболонка": HgTe/CdS [52], ZnS/ZnO й ZnO/ZnSe [53, 54], TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> й TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> [55], TiO<sub>2</sub>/ZnO [56]. Подібні гетеронаночастинки можуть бути, в свою чергу, покриті шаром ще одного напівпровідника.

# 2.3. Впровадження нанокристалів A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> 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 полімернаночастинки 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. 3). Суть методу полягає в послідовній адсорбції мономолекулярних шарів протилежно заряджених лінійних полііонів [57, 58].

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 макроіони. Пізніше метод пошарового осадження було адаптовано для утворення шарів поліелектроліт-наночастинки, що відкрило принципово нові можливості одержання органонеорганічних багатошарових систем із практично необмеженим потенціалом для конструювання супрамолекулярних функціональних матеріалів [60].

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 в розчинах володіють зарядом. Зокрема, для нанокристалів напівпровідників (CdTe, CdS, CdSe та інших) в останні роки вже одержано такі структури [61, 62]. За методикою пошарового осадження тонкі плівки нанокристали CdTe/полімер вперше отримано Гао зі співробітниками [63, 64]. При цьому використано "класичну" схему, яка описана 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 [65-67]. 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 [68].

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. [69] 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 область свідчить про те, що наночастинки надійно оточені



Рис. 4. Залежність максимуму довжини хвилі випромінювання від розмірів НК різного складу [72]

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 менше 1 нм, подальше осадження частинок CdTe також проходить рівномірно. Товщина одного бішару CdTe-ПДДА становить близько 18 нм.

Дослідження впливу значення pH полімеру на оптичні властивості полімерних плівок з HK CdTe показали, що при низьких значеннях pH полімеру (менше 9) утворюються менш стабільні плівки (як правило, вони деградують у процесі утворення). При використанні розчинів ППДА зі значеннями pH = 11 утворюються стабільні плівки, на кривій поглинання спостерігається чіткий пік, якого немає у вихідному розчині. Це свідчить про розмір-селективність процесу. При pH = 10 пік розмивається і при pH = 9 пік поглинання взагалі відсутній, що свідчить про меншу стабільність утворених плівок. Плівки, нанесені при





Рис. 5. Спектри поглинання дуже малих нанокристалів (діаметром близько 1 нм) кадмій халькогенідів, зліва направо (по два зразки HK CdS (1, 1'), CdSe (2, 2'), CdTe (3, 3')) [73–75]

pH = 9 та pH = 10 нестабільні і з часом деградують [69].

Новий спосіб формування впорядкованих нанокластерів CdS, сегрегованих полімерною матрицею, з використанням іоннообмінних реакцій запропоновано в роботах [70, 71]. При цьому утворюються декілька груп кластерів із розмірами 2,9 нм і 4,7 нм.

# 3. Фотолюмінесценція НК А<sub>2</sub>В<sub>6</sub>

# 3.1. Загальна характеристика спектрів ФЛ і поглинання НК $A_2B_6$ залежно від їх розмірів

Аналіз експериментальних даних, проведених у роботі [72], 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 у всьому видимому діапазоні (рис. 4.) За допомогою кривих проілюстровано залежності максимуму довжини хвилі випромінювання від розміру НК. Область випромінювання знаходиться в інтервалі 400–900 нм, діаметр НК при цьому змінюється від 2 до 9,5 нм.

На рис. 5 продемонстровано спектри поглинання (зліва направо) нанокристалів CdS, CdSe та CdTe вибраного розміру, по дві фракції кожного матеріалу [73–75]. Всі зразки демонструють чітко виражені електронні переходи, положення яких є зміщеними строго в бік вищих енергій по відношенню до ширини забороненої зони відповідного об'ємного матеріа-



Рис. 6. Зміна ширини забороненої зони НК СdTe з розміром. Експериментальні дані, отримані при різних температурах: [85] (◊) та [86] (■) – 300 K; [80] (\*) – 2 K; [87] (◦) – > 300 K; [88] (•) – 77 К (більші значення) та 300 К (менші значення). Суцільна лінія – теоретичні значення розрахунків у наближенні сильного зв'язку [77], штрихова лінія – у наближенні ефективних мас [89]

лу. Такий квантово-розмірний ефект спостерігався у багатьох лабораторіях для майже всіх напівпровідникових матеріалів і є в даний час добре зрозумілим [76, 77].

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 ніж 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. 6) [78, 79]. Зміна енергії Е 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.

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 [80–83]. Порівняння теоретичних розрахунків з експериментально визначеними діаметрами для найбільших за розмірами HK (d > 6 нм) свідчить про



Рис. 7. Залежність діаметра НК СdSe від положення першого екситонного піка поглинання, виміряна при T = 300 К. Точки є узагальненням даних з робіт [47, 91–93]. Розміри НК визначено з даних просвітлюючої електронної мікроскопії крім найбільш малих НК, розміри яких визначені з XRD. Емпірична підгоночна крива залежності розмірів (суцільна крива):  $D = (1, 61 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2, 66 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1, 62 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0, 43)\lambda + 41, 57, де <math>D$  – діаметр НК, а  $\lambda$  – положення першого екситонного піка поглинання

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 **k** · **p**-методом [84].

Методом колоїдної хімії авторами [90, 91] вирощено серію зразків НК СdSe, в пирокому 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 [91] (рис. 7). Відповідні положення смуг фотолюмінесценції при цьому знаходились в області від 480 до 680 нм (при T = 300 K) з характеристичною півшириною смуг ФЛ близько 25 нм.

Ширина забороненої зони нанокристалів CdS зміщується від енергетичного положення для об'ємного матеріалу (2,5 eB) в ультрафіолетову область (4,0 eB)



Рис. 8. 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) [94]

при зменшенні діаметра нанокристалів від 9,6 до 1,28 нм. На рис. 8 наведено залежність ширини забороненої зони НК CdS від розмірів НК, отриману експериментально та порівняну з результатами, отриманими з розрахунків методом ефективних мас і в наближенні сильного зв'язку.

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 [95]. 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 [96]. Таким чином, саме поверхневі стани частіше визначають фізичні властивості, зокрема оптичні властивості наночастинок.

Для частинок з таким малим розміром значна частина атомів знаходиться на поверхні або поблизу поверхні. Поверхневі стани поблизу забороненої зони можуть суттево 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



СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ КВАНТОВИХ ТОЧОК



Рис. 9. Спектри фотолюмінесценції НК ZnS з середнім розміром 1,24; 1,65 та 2,28 нм відповідно [99]

властивості. Наприклад, для наночастинки Si, розміром 1 нм, 99% атомів знаходяться на поверхні [97]. 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, у свою чергу, може змінити оптичні властивості частинок.

Хоча виконано багато робіт з дослідження фотолюмінесценції НК, 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 [98]. Так, наприклад, для наночастинок ZnS різних розмірів (рис. 9) у спектрах ФЛ екситонне випромінювання взагалі відсутнє. Фотолюмінесценція виникає тільки з поверхневих рівнів, які створені дефектами, що свідчить про неякісну пасивацію поверхні нанокристалів.



Рис. 10. Нормовані спектри люмінесценції (при кімнатній температурі та при температурі рідкого азоту) і поглинання (при кімнатній температурі) НК СdTe. Дані взято з роботи [88]

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 зі зменшенням розміру. Це свідчить про вплив фактора квантового обмеження і на спектр випромінювання за участю поверхневих центрів.

### 3.2. Фотолюмінесценція колоїдних НК СdТе

Типовий спектр оптичного поглинання та фотолюмінесценції для НК CdTe в колоїдному розчині при кімнатній та азотній температурі наведено на рис. 10. Чітко виражений пік поглинання з енергетичним положенням при 2,5 eB свідчить про малий розкид за розмірами НК CdTe. У спектрі фотолюмінесценції колоїдних НК СdТе розрізняють дві окремі смуги ФЛ, що відрізняються спектральною шириною, енергією збудження, кінетикою та залежністю інтенсивностей відповідних смуг від температури [88]. 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 суттево затухає [88].



Рис. 11. Спектри ФЛ НК СdTe, пасивованих ТГК залежно від енергії збудження (від 2,41 eB до 2,602 eB). Спектри виміряно при 5 К [100]

Експериментально встановлено, що ступінь дефектності НК СdTe зростає зі зменшенням їх розмірів [100]. На рис. 11 зображені спектри низькотемпературної ФЛ НК СdTe, пасивованих TГK, 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 [88] 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.

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  $E_{ex} = 2,54$  eB.

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 при більш високих температурах. Спектри випромінювання та їх кінетика сильно залежать від температури та енергії збудження. Аналіз розподілу часу затухання показує, що кінетика затухання для НК СdТе включає процеси з часом життя в області 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 eB [88].

Динаміку рекомбінації нерівноважних носіїв у колоїдних НК CdTe також вивчали за допомогою фотолюмінесценції з перетворенням частоти вгору (upconversion) у [101, 102]. Отримана інформація про можливу наявність проміжного, внутрішньозонного енергетичного стану в напівпровідникових квантових наноструктурах. У роботі [102] 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 апконверсійному 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 меркаптопропіоновою кислотою [48, 103], наведено на рис. 12. Як видно, спектри ФЛ таких НК можна змінювати в діапазоні 500-800 нм. Така керованість області поглинання в дуже широкому спектральному діапазоні є важливою для використання НК CdTe у ролі поглиначів в сонячних елементах [104], для вибору оптимальних донорноакцепторних пар для FRET-структур (fluorescence resonance energy transfer) на їх основі [105–107], а також для встановлення оптимальних умов резонансу в наноплазмонних системах [108, 109]. Вузький спектр ФЛ в поєднанні з їх високою керованістю оптичних властивостей, високим квантовим виходом ФЛ мають особливий інтерес для застосування в біомаркуванні [110], створенні зображень [111] і світлодіодів [63].

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

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1



Рис. 12. Ряд типових спектрів ФЛ (зверху) та поглинання (знизу) НК СdTe, пасивованих ТГК та МПК. На вставці – фотографія яскраво випромінюючих НК СdTe, знята при збудженні УФ-лампою [112]

або час протікання реакції. У роботі [113], змінюючи час реакції при синтезі НК, отримано різні за розміром НК СdTe у колоїдному розчині, досліджено їх спектри поглинання та фотолюмінесценції. Показано, що протягом перших 30 хв максимуми в спектрах поглинання та фотолюмінесценції НК СdTe зсуваються в довгохвильову область, що відповідає швидкому збільшенню розмірів НК. Далі максимуми випромінювання та поглинання зсуваються більш повільно й нарешті зсув припиняється. Таким чином, максимум піка випромінювання може перестроюватися від 500 нм до 613 нм, що відповідає діаметрам НК 2,5–3,8 нм, змінюючи час реакції від 2 хв до 3 год (рис. 13).

Після завершення синтезу необхідний розмір наночастинок, який визначає довжину хвилі випромінювання, може бути досягнутий за допомогою термообробки колоїдного розчину НК завдяки механізму освальдівського дозрівання [114]. Однак швид-



Рис. 13. Спектри поглинання та ФЛ НК CdTe, виміряні під час росту НК CdTe [113]

кість росту частинок при нагріванні 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. 14 проілюстровано зміну спектрів фотолюмінесценції НК СdТе у результаті термообробки при 100 °C. Спектр ФЛ НК CdTe, прогрітого протягом 1 год, містить вузьку смугу екситонної люмінесценції з енергетичним положенням 2,4 eB і більш широку смугу з максимумом при ~2,1 eB, яка приписується рекомбінації через поверхневі стани НК. Термічна обробка протягом 2 год зумовлює низькоенергетичне розширення лінії 2,4 eB 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 eB i 2,13 eB для термообробки протягом 4 та 6 год відповідно). Зміщення смуги супроводжується зростанням її відносної інтенсивності порівняно зі смугою 2,4 eB, яка все ще чітко детектується.

Таким чином, у результаті термічної обробки водного розчину НК CdTe досягається бімодальний розподіл за розмірами НК. Подібний бімодальний роз-



Рис. 14. Спектри ФЛ НК С<br/>dTe з співвідношенням  $[Cd^{2+}]$ :[Te<sup>2-</sup>] при синтезі 1:0,25, термічно оброблених при 100 °С впродовж 1, 2, 4 та 6 год. Спектри виміряні при 300 К [114]

поділ спостерігався й для інших напівпровідникових НК А<sub>2</sub>В<sub>6</sub> [21]. Відомо, що зростання кількості більших за розмірами НК при нагріванні 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 [114]. 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 A2B6, також і для CdTe [115], CdSe [47, 116, 117] і HgSe [21]. Вища стабільність таких нанокластерів пояснюється зниженням їх хімічного потенціалу, яке зумовлене конфігурацією НК, в якому верхня його оболонка є "закритою" [116].

Змінювати розмір НК, а отже, керувати їх випромінювальними властивостями можна також за допомогою використання суміші пасиваторів з їх різним процентним співвідношенням [118]. На рис. 15 наведено спектри ФЛ синтезованих НК СdTe з різним процентним співвідношенням пасиваторів TГK і *L*-Суs. Виявлено, що збільшення співвідношення мо-



Рис. 15. Спектри ФЛ і поглинання НК СdТе залежно від співвідношення молярних концентрацій пасиваторів [TГК]:[*L*-Cys]: *a* – [TГК]:[*L*-Cys] = 100:0; *б* – [TГК]:[*L*-Cys] = 50:50; *в* – [TГК]:[*L*-Cys] = 0:100 [118]

лярних концентрацій *L*-Суз : ТГК при синтезі 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*-Суз-пасиватора) і зменшенню її півширини (на  $\approx$ 40 меВ). Пояснюється це явище тим, що *L*-Суз створює слабші зв'язки Cd–S, ніж ТГК, оскільки молекула *L*-Суз геометрично більш розгалужена (більш об'ємна), відповідно енергія зв'язку молекули *L*-Суз із НК є меншою, ніж молекули ТГК з НК. Енергетичне положення максимумів екситонної лінії ФЛ при кімнатній температурі 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 при 100 °C HK CdTe із різним співвідношенням TГК:*L*-Cys. У випадку переваги ТГК, при термообробці лінія ФЛ дещо розширюється й зсувається в довгохвильову область, але значно повільніше, ніж у випадку переваги *L*-Cys. Оскільки основним процесом при рості HK є освальдівське дозрівання, то при пасивації HK *L*-Cys ство-





Рис. 16. Спектри ФЛ НК С<br/>dTe різного розміру, отримані фототравленням тіолстабілізованих НК С<br/>dTe (d=5,62 нм – крайній правий спектр (вихідний розчин НК),<br/> d=2,85 нм – крайній лівий спектр) [119]

рює 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 [119]. Показано, що здійснюючи фототравлення тіолстабілізованих НК СdТе протягом 1–2 год монохроматичним світлом з різною довжиною хвилі опромінення можна керувати розміром НК, а отже, й кольором їх випроміновання з роздільною здатністю до 2 нм (рис. 16). Дана технологія здатна розширити області використання НК та покращити оптичні властивості світловипромінюючих пристроїв без зменшення ефективності випромінювання.

#### 3.3. Фотолюмінесценція колоїдних НК СdSe

У роботі [92] отримано спектри випромінювання НК CdSe різних розмірів (рис. 17) Положення смуг випромінювання зі зміною розмірів НК зміщується відповідно до ефекту розмірного квантування.

Результати, повідомлені Хохейселом та ін. [120], показують, що максимум спектра екситонного випромінювання та випромінювання з поверхневих рівнів зсувається за енергією як функція розмірів НК CdSe (рис. 18), 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 [121]. Було виявлено, що



Рис. 17. Спектри випромінювання та поглинання НК CdSe розміром від 2,4 нм (знизу) до 4,4 нм (зверху). Більш широка смуга випромінювання при менших розмірах НК є наслідком більшого розподілу за розмірами [92]



Рис. 18. Спектри поглинання та ФЛ НК CdSe з середніми розмірами 0,9, 1,1, 1,3,1,6 та 2,1 нм при  $T=77~{\rm K}~[120]$ 

світло є одним з ключових факторів, що впливають на розчинення нанокристалів – швидкість розчинення нанокристалів більша під дією ультрафіолетового світла (рис. 19), ніж при природному світлі. Через 2 год, високоенергетичне зміщення становить близь-



Рис. 19. Залежність високоенергетичного зміщення першого екситонного піка поглинання НК CdSe у водному розчині від часу витримки в темноті (1), при природному освітленні (2) та при освітленні УФ-світлом (3) [121]

ко 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 при природному освітленні, тобто довжина хвилі випромінювання є одним з факторів, який регулює швидкість розчинення (рис. 19). Показано, що в присутності світла електрони, що генеруються в нанокристалах CdSe, приводять до розпаду води на водень і гідроксид-іони (OH<sup>-</sup>), 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 (pH = 10,3) може сповільнити розчинення, що, можливо, пов'язано з преципітацією нанокристалів.

# 3.4. Фотолюмінесценція колоїдних HK CdS та $Zn_xCd_{1-x}S$

Типові спектри поглинання і флуоресценції НК CdS наведено на рис. 20 [122]. Розміри зразків, оцінені з положення межі поглинання, становлять 3,4 нм (зразок 1) і 4,3 нм (зразок 2) відповідно. Обидва зразка характеризуються чіткими смугами екситонної  $\Phi \Pi$  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  $\Phi \Pi$  в низькоенергетичній області, що пов'язані з рекомбінацією захоплених носіїв заряду на поверхні





Рис. 20. Спектри поглинання та ФЛ нанокристалів CdS (зразок з середнім розміром НК 3,4 нм (1), та 4,3 нм (2) [122]

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 А2В6 різного розміру для отримання НК з різним кольором випромінювання нещодавно було досягнуто значних успіхів у синтезі та дослідженні НК із змінними оптичними властивостями, використовуючи потрійні тверді розчини А2В6. Авторами [123] синтезовано серію колоїдних розчинів високоякісних нанокристалів твердого розчину  $\operatorname{Zn}_{x}\operatorname{Cd}_{1-x}\operatorname{S}(x = 0, 10; 0, 25;$ 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 видимій області оптичного спектра від 474 до 391 нм, що проілюстровано на рис. 21 і вказує на формування нанокристалів потрійної сполуки. Дані монодисперсні НК  $\operatorname{Zn}_x \operatorname{Cd}_{1-x} S$  володіють хорошими оптичними властивостями: високий квантовий вихід ФЛ, який при кімнатній температурі становив 25-50% та надзвичайно вузькі смуги  $\Phi\Pi$  (півширини смуг ФЛ при кімнатній температурі 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 екситона Бора.





Рис. 21. Спектри ФЛ нанокристалів твердого розчину  $\operatorname{Zn}_x \operatorname{Cd}_{1-x} \operatorname{S}, x = 0,10$  (1), 0,25 (2), 0,36 (3), 0,53(4) [123]

# 3.5. Фотолюмінесценція колоїдних НК A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> 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 i CdSe/ZnS інтенсивно вивчалися протягом останніх десяти років. Квантовий вихід ФЛ при кімнатній температурі для таких НК досягає 10-80% у спектральному діапазоні від 430 до 630 нм [124]. Авторами [124], поряд з отриманням надмалих НК типу "ядро-оболонка" (середній діаметр 1,2 нм), які випромінюють у синій області 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



Рис. 22. 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 [124]

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 при кімнатній температурі. 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. 22). Найбільше значення квантового виходу випромінювання (80% при кімнатній температурі) досягається при товщині "оболонки" приблизно 0,6 моношару, що свідчить про те, що значну частину поверхневих станів було усунуто.

Авторами [125] синтезовано колоїдні розчини нанокристалів на основі більш складної структури "ядрооболонка-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. 23). Важливу роль відіграє пасивація оболонкою ZnS з істотно більшим значенням ширини забороненої зони, що приводить до обмеження екситонів в межах інтерфейсу CdTe/CdSe та ізолює їх від середовища розчину і, отже, підвищує стабільність наноструктур,



Рис. 23. 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 [125]

особливо у водному середовищі. Синтезовані таким чином нанокристали типу "ядро-оболонка-оболонка" CdTe/CdSe/ZnS володіють зовнішнім квантовим виходом ФЛ у водному розчині при кімнатній температурі 84%, яке є одним із кращих результатів для люмінесцентних напівпровідникових нанокристалів на даний час. При нарощуванні додаткової оболонки ZnS, ніяких істотних змін спектрах  $\Phi \Pi$  не спостерігається, хоча і невелике довгохвильове зміщення смуги ФЛ присутнє (рис. 23). 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 при перенесенні у водний розчин (до 80%) за допомогою заміни гідрофобних лігандів. Інтенсивна ФЛ НК CdTe/CdSe/ZnS у водному середовищі є стабільною протягом тривалого часу.

У роботі [126] 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. 24 показано схематичну структуру чотирьох різних типів напівпровідникових НК та відповідних спектрів ФЛ. Традиційні НК типу "ядрооболонка" CdTe/CdSe (1) були синтезовані протягом двох етапів, де ядра НК СdTe 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% селену і 40% Те. 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. При таких умовах реакції було встановлено, що елементний склад отриманих НК становить 60% Se i 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 при різній температурі. Використовуючи вихідний розчин із співвідношенням 60% Se і 40% Те і восьмикратний надлишок оксиду кадмію, було виготовлено другий тип НК потрійних градієнтних твердих розчинів (4), розмір яких, в основному, контролюється швидкістю зародження при різній температурі. 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 [92]. 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. 24, НК типу "ядро-оболонка" CdTe/CdSe є сильно люмінесцентними (пік випромінювання при 702 нм), однак НК "ядро-оболонка" зворотного ти-





Рис. 24. Внутрішня структура та люмінесцентні властивості НК типу "ядро-оболонка" та НК твердих розчинів  $CdSe_{1-x}Te_x$ : схематичне зображення структури чотирьох різних типів НК (*a*); відповідні їх 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. Всі синтезовані НК мають середній діаметр 5,9 нм (ядро та оболонка) та загальний склад CdSe<sub>0,6</sub>Te<sub>0,4</sub>, зі стандартним відхиленням 10%. Для кожного зразка нанокристалів стандартне відхилення середнього і складу становило 5% [126]

пу CdSe/CdTe мають слабке 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  $\Phi \Pi$  (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.

### 3.6. Фотолюмінесценція НК А<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, впроваджених у полімерні матриці

Останнім часом велику увагу приділяють розробці нових технологій виготовлення високоякісних і стабільних нанокристалів на основі напівпровідникових



Рис. 25. Нормовані спектри ФЛ НК СdТе, синтезованих у колоїдному розчині (1), НК СdТе перенесені в полімерну матрицю ПДДА (2), після витримки зразка ПДДА з НК СdТе при кімнатній температурі протягом ~2,5 років (3). Спектри виміряно при T = 300 К [129]

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 [127, 128]. 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 [129] досліджували люмінесцентні властивості НК СdTe при перенесенні їх з колоїдного розчину у полімерну матрицю за допомогою технології послідовної пошарової адсорбції протилежно заряджених компонент на поверхні субстрату [57, 58]. Для осадження плівок використовували водні колоїдні розчини нанокристалів CdTe, стабілізованих TГK, із концентрацією 5·10<sup>-3</sup> моль/л (у перерахунку на Te<sup>2-</sup>), а в ролі полікатіонної 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, pH розчину становив 6,4. Плівки осаджено на скляні підкладки в автоматичному режимі, використовуючи циклічне повторення операцій для нанесення 30 шарів.

На рис. 25 наведено спектри ФЛ при T = 300 К НК СdTe у колоїдному розчині (крива 1), після перенесення НК СdTe з колоїдного розчину в ПДДА (крива 2) та після витримки цього зразка при кімнатній температурі протягом ~ 2,5 років (крива 3). Як видно, смуга ФЛ НК СdTe у колоїдному розчині з  $E_{\rm max} = 2,37$  еВ після перенесення НК СdTe у ПДДА змістилась у високоенергетичну область з  $E_{\rm max} = 2,41$  еВ, а її півширина дещо зменшилася (від 230 до 180 меВ). Вказане зміщення автори пояснюють тим, що при використаному способі перенесення НК з колоїдного розчину в полімер ПДДА інкорпоруються переважно НК менших розмірів, тобто процес впровадження є селективним за розмірами.

Тривала витримка зразків ПДДА з інкорпорованими НК СdTe приводила, по-перше, до зменшення інтегральної інтенсивності ФЛ приблизно вдвічі, а, подруге, до збільшення розмірів частини НК (на ~0,4 нм), що проявляється у зміщенні смуги ФЛ у низькоенергетичну область із значною "затяжкою" низькоенергетичного крила (рис. 25, 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 СdTe у полімері, що приводить до їх агрегації.

Для даних зразків з НК авторами встановлено екситонний механізм фотолюмінесценції НК СdTe, 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 [130] 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 мо-





Рис. 26. Спектри випромінювання матриці, що складається з  $6 \times 6$  елементів нанокомпозитних пікселів, які випромінюють зеленим (HK CdSe/ZnS з середнім розміром 5 нм) та червоним кольором (HK CdSe/ZnS з середнім розміром 8 нм) [130]

жливості технології нанесення НК для виробництва повнокольорових дисплеїв на основі НК (рис. 26).

Велику увагу дослідженню фотолюмінесцентних властивостей та з'ясуванню природи випромінювальної рекомбінації нанокристалів CdS у полімерних матрицях приділено в серії робіт [131–133]. Результати досліджень показали, що НК CdS, вирощені у полімерних матрицях володіють власними дефектами двох типів, які спричинюють люмінесценцію в зеленій та червоній областях видимого спектра. На рис. 27 наведено спектри ФЛ НК CdS, вирощених у поліакриловій кислоті та желатині при різній довжині 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<sub>i</sub> та  $V_{Cd}-V_S$ ) [133]. Водночас, показано, що матриця відіграє важливу роль у процесах збудження люмінесценції. Так, присутність желатину суттєво збільшує інтенсивність червоної люмінесценції.

При легуванні 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  $\lambda_{\rm max} = 520$  нм. Введення в сульфід кадмію донорної домішки – алюмінію сприяє збільшенню інтенсивності [132].





Рис. 27. Спектри ФЛ НК CdS, отриманих в поліакриловій кислоті (1, 2) та желатині (3, 4), виміряних при  $\lambda_{\text{exc}}$ : 337 нм (1, 3); 441,6 нм (2, 4) [133]

# 4. Зсув Стокса в нанокристалах напівпровідників $A_2B_6$

# 4.1. Особливості зсуву Стокса у напівпровідникових нанокристалах

Зсувом Стокса називають збільшення довжини хвилі випромінювання тіла в порівнянні з довжиною хвилі поглинутого світла. Поряд із такими параметрами, як положення максимуму смуги люмінесценції та ії інтенсивність зсув Стокса, на перший погляд, видається не надто інформативним параметром. Однак саме цей параметр у випадку наносистем на даний час залишається найменш вивченим, хоча його природа в об'ємних матеріалах встановлена досить давно. Зокрема, якщо величина електрон-діркового переходу у випадку КТ збільшується в кілька разів у порівнянні зі своїм об'ємним значенням, то зсув Стокса при цьому може збільшуватися на кілька порядків: у об'ємному телуриді кадмію він становить 0,04 меВ, а у квантових точках діаметра порядку 2 нм може досягати 300 меВ і вище [118]. Зрозуміло, що такий гігантський ефект привернув увагу багатьох дослідників: як експериментаторів, так і теоретиків.

Крім такого гігантського ефекту зсув Стокса має ще одне, не менш важливе значення: воно дозволяє чітко розмежувати поняття "атом", "молекула" і "нанокристал". Справа в тому, що зсув Стокса взагалі не спостерігається в атомних спектрах, однак є характерним також і для молекул. Для молекул такий



Рис. 28. Зсув Стокса квантових точок CdTe у полімерній матриці. Дані взято з матеріалів роботи [118]

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 [134] для нанокристалів кремнію показали, що при зменшенні розмірів системи до ~ 1 нм відбувається практично стрибкоподібне збільшення зсуву Стокса на порядок. Таке різке збільшення пов'язане з тим, що при невеликій 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 меншe.

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, а нерезонансний - різниця між максимумом смуги люмінесценції та першим піком спектра поглинання. Нерезонансний зсув Стокса проявляється, коли збудження КТ відбувається з енергією кванта вище першого піка смуги поглинання, тоді як при резонансному ці енергії збігаються. Як правило, при вимірюваннях 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. Для прикладу на рис.



Рис. 29. Залежність резонансного (a) та нерезонансного (b) зсуву Стокса від розміру НК. Для СdТе (трикутники) дані взято з роботи [135]. Для CdS (кружечки) дані взято з робіт [136] та [137]

28 показано спектри фотолюмінесценції та поглинання квантових точок CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю. Як видно, нерезонансний зсув Стокса  $\Delta E_{\rm ST}$  у цьому випадку досить великий і досягає ~ 600 меВ.

На рис. 29 показано залежності нерезонансного (a)та резонансного (b) зсуву Стокса від розміру 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.

#### 4.2. Вплив розподілу за розмірами НК

Одним з найпростіших пояснень виникнення таких 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  $\Delta D$ . Для того, щоб у KT відбулася рекомбінація екситону, необхідно щоб цей екситон спочатку утворився, причому утворитися він може як в основному, так і у вищих станах з подальшою термалізацією на основний. 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  $\Delta D$ .

Звичайно, дане пояснення є досить примітивним, оскільки не враховує низку факторів, зокрема залежність імовірності екситонної рекомбінації від розміру, яка може бути досить 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 при низькій температурі демонструє досить 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 випадку отримується значно вужча смуга фотолюмінесценції в порівнянні з нерезонансним збудженням фотолюмінесценції.

Іншим методом дослідження електронної структури квантових точок є метод фотолюмінісцентного збудження. В цьому методі проводиться вимірюван-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1

ня серії спектрів фотолюмінесценції при різних значеннях енергії збудження. В результаті таких вимірювань отримуємо двовимірну мапу, максимуми 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 [80, 135, 138, 139] практично фіксованого розміру. В цьому випадку 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 [140] з дисперсією розмірів 5% спостерігається лише резонансний зсув Стокса.

#### 4.3. Вплив поверхневих станів

Одне з можливих пояснень природи резонансної компоненти зсуву Стокса було запропоновано авторами [141] для нанокристалів CdSe і пов'язане з поверхневими станами, що утворюються внаслідок обриву хімічних зв'язків зовнішніх атомів чи поверхневих дефектів. Зрозуміло, що при малих розмірах 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 [142, 143]. Таким чином, у КТ може відбуватися резонантне 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 були зроблені для КТ CdSe, автори припускають що таке резонансне змішування може бути властиве нанокристалам всіх сполук типу ІІ–VІ та ІІІ–V.



Рис. 30. Спектри затухання люмінесценції нанокристалів CdTe при кімнатній температурі [79]

Аналогічне припущення зроблене авторами роботи [138], в якій досліджували спектри розмірноселективного збудження квантових точок CdTe. Як стверджують автори, спектри затухання люмінесценції таких нанокристалів мають неекспоненціальний характер (див. рис. 30) 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 [139] 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, в цьому випадку, як показано в роботі [144], 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



Рис. 31. Спектри низькотемпературної ФЛ (суцільна лінія) та поглинання (пунктирна лінія) нанокристалів CdTe [79]

поверхневому стані. Слід відзначити, що поверхневі стани можуть формуватися не тільки внаслідок обірваних (незапасивованих) зв'язків, а також при пасивації КТ атомами інших хімічних елементів залежно від типу пасиватора. Можливість участі таких станів в рекомбінаційних процесах розглядали, зокрема, в роботі [100]. Також в 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, зокрема, в НК PbS [145].

Пояснення резонансного зсуву Стокса як наслідок наявності поверхневих станів впродовж довгого часу було єдиним можливим, оскільки більшість експериментів проводилося тільки для деяких фіксованих розмірів нанокристалів. З часом виявилося, що смуга ФЛ, яка відповідає поверхневим станам, дійсно може давати червоний зсув, але лише при певних розмірах нанокристала. Так, зокрема для НК InP [146] поверхневий акцепторний рівень відщеплюється від дна зони провідності при певних фіксованих розмірах НК (порядку 3 нм), і його положення залишається сталим при подальшому збільшенні 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.

Тим не менше, ідея змітування 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, в роботі [79] показано спектри нерезонансної ФЛ та поглинання нанокристалів CdTe у фосфатному склі. На спектрах

ФЛ спостерігалося три максимуми (див. рис. 31): 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 [147].

Таким чином, виходячи із складної структури спектрів  $\Phi \Pi$  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. Однак зсув Стокса залежить від розміру практично у всьому доступному діапазоні розмірів, а тому його природа не може бути пояснена виключно за рахунок поверхневих станів.

### 4.4. Вплив обмінної взаємодії

На сьогоднішній день найбільш адекватним поясненням природи резонансного зсуву Стокса є наявність тонкої структури екситонних рівнів [137]. Цікаво, що така модель зсуву Стокса запропонована тими ж авторами, які раніше пропонували у ролі пояснення модель поверхневих станів [141]. В цілому ця модель не є новою, вона широко використовується при поясненні резонансного зсуву Стокса в об'ємних напівпровідниках. Зокрема, тонка структура прямого екситону в об'ємних напівпровідниках різної структури була розрахована в роботі [148].

Основним чинником, який приводить до появи тонкої структури екситону, вважається електрон-діркова обмінна взаємодія, послідовну теорію якої було розвинуто Біром і Пікусом [149]. Як відомо, у напівпровідниковому нанокристалі з кубічною структурою ґратки дно зони провідності формується блохівськими функціями *s*-типу, а стеля валентної зони, відповідно, функціями *p*-типу. Тоді основний стан електрона є двічі вироджений по спіну  $1S_{1/2}$  стан, а перший квантований стан дірки чотирикратно вироджений по спіну  $1S_{3/2}$ . Таким чином, основний стан екситону є восьмикратно виродженим по спіну, 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

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1

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 [150], енергія далекодійної компоненти обмінної взаємодії може дорівнювати нулю внаслідок того, що у сферичних KT хвильові функції основного стану електрона і дірки переважно мають симетрію s-стану, для яких дипольдипольна взаємодія виключається. Таким чином, загальноприйнятим фактом є те, що для сферичних KT 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 |151-153|.

Сам оператор електрон-діркової обмінної взаємодії має такий вигляд [137]:

$$H^{\text{exch}} = -\frac{2}{3}\varepsilon_{\text{exch}} (a_0)^3 \,\delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \,\sigma \mathbf{J}, \qquad (4.2)$$

де  $a_0$  – стала ґратки,  $\sigma$  і **Ј** – матриці Паулі спіна 1/2 електрона і ефективного спіна 3/2 дірки, відповідно,  $\varepsilon_{\rm exch}$  – константа обмінної взаємодії, яка визначається зі співвідношення

$$E_{\rm ST}^{\rm bulk} = \frac{8}{3\pi} \left(\frac{a_0}{a_x}\right)^3 \varepsilon_{\rm exch},\tag{4.3}$$

де  $a_x$  – борівський радіус екситону,  $E_{\rm ST}^{\rm bulk}$  – резонансний зсув Стокса в об'ємному матеріалі, який може бути визначений експериментально. Як і в об'ємних напівпровідниках, в загальному випадку обмінна взаємодія приводить до розщеплення восьмикратно виродженого екситонного рівня на два рівні: один рівень п'ятикратно вироджений по спіну із відповідними значеннями повного кутового моменту екситону F = 2, другий – трикратно вироджений по спіну з F = 1. Значення проекції моменту  $F_z = \pm 2$  може бути отримане лише у випадку, коли електрон і дірка мають паралельні спіни, тобто коли екситон знаходиться у триплетному стані. Всі інші значення  $F_z$  відповідають синглетному стану екситону.

Екситонні стани з  $F_z = \pm 2$  є оптично пасивними у дипольному наближенні, оскільки тоді система повинна поглинати чи випромінювати фотон із проекцією кутового моменту  $\pm 2$ , що неможливо. Оптично активним є стани лише з проекціями кутового мо-



Рис. 32. Схематичне зображення механізмів виникнення зсуву Стокса

менту  $F_z = \pm 1, 0$ . Тому екситони у триплетному стані називають "темними", а в синглетному – "яскравими" екситонами. Величина синглет-триплетного розщеплення у випадку сферичних квантових точок така:

$$E_{\rm ST} = \frac{a_x^3 \varepsilon_{\rm exch}}{3} \int_0^\infty r^2 R_e^2(r) \left[ R_0^2(r) + \frac{1}{5} R_2^2(r) \right] dr, \quad (4.4)$$

де  $R_e$  – радіальна частина електронної хвильової функції,  $R_0$  та  $R_2$  – компоненти радіальної частини діркової хвильової функції. Як випливає з формули (4.4), величина такого розщеплення основного екситонного стану є функцією розміру КТ і в граничному випадку сильного квантування зростає як  $R^{-3}$  при зменшенні радіуса нанокристала R, тоді як енергія рівнів розмірного квантування веде себе як  $R^{-2}$ . Причому триплетний стан виявляється нижчим за енергією, ніж синглетний стан. Таким чином, можливі механізми виникнення зсуву Стокса є такими (див. рис. 32):

а) збудження відбувається із стану валентної зони, що містить *s*-компоненту, у синглетний екситонний стан, і, таким чином, формується "яскравий" екситон. Потім екситон термалізується в оптично пасивний триплетний стан, з якого відбувається рекомбінація за участю фонона або зміни спіна, що приводить до червоного зсуву максимуму смуги люмінесценції величиною  $E_{\rm ST}$ , чим, власне, і пояснюється резонансна компонента зсуву Стокса [137, 154, 155];

б) збудження відбувається із стану валентної зони, що містить *s*-компоненту, у синглетний екситонний стан із формуванням "яскравого" екситону, після чого відбувається його рекомбінація за участю фонона на *p*-стан валентної зони, що приводить до червоного зсуву максимуму смуги люмінесценції величиною  $E_{\rm SP}$  [154, 156].

#### 4.5. Вплив інших факторів

В цілому, 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 по спіну станом, або забороненим по орбітальній симетрії станом. Наприклад, нанокристали напівпровідників зі структурою цинкової обманки, такі як CdSe [157], InAs [158] і CdTe [79] 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 по спіну. Тому для таких матеріалів характерним є механізм синглетно-триплетного розщеплення (а). У напівпровідникових нанокристалах зі структурою вюрциту (CdS) спін-орбітальна взаємодія є досить слабкою, тому відщепленою зоною нехтувати не можна. У результаті основним станом дірки є стан  $1P_{1/2}$ , а "темний" екситон утворюється із заборонених по орбітальній симетрії станів  $1S_{1/2}1P_{1/2}$ . У цьому випадку зсув Стокса формується за рахунок різниці в енергії між s- і p-станами дірки (б).

Слід відзначити, що наявність симетрії <br/>  $1S_{1/2} 1P_{1/2}$ основного стану екситону у НК напівпровідників зі структурою вюрциту приводить до цілої низки особливостей формування резонансного зсуву Стокса. Зокрема, для CdS принципово важливим є розмір нанокристала: як показано в роботах [136,159], для НК, меншим 7 нм, основним екситонним станом екситона є  $1S_{1/2}1P_{1/2}$ , тоді як при більших розмірах –  $1S_{1/2}1S_{3/2}$  стан. Така зміна відбувається за рахунок різного характеру залежностей енергії відповідних діркових станів від розміру НК: при характерному розмірі  $\sim 7$  нм енергія  $1S_{3/2}$  стану стає меншою від енергії стану 1P<sub>1/2</sub>, що приводить до зміни симетрії основного екситонного стану, і, відповідно, 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  $E_{\rm ST}$ , є значно меншими, ніж утворені внаслідок рекомбінації екситону на дірковий p-стан  $E_{\rm SP}$ . 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 [137, 160].

Форма нанокристала також є важливим фактором, що впливає на величину зсуву Стокса. У роботах [161–163] 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. В іншій роботі [137] досліджували залежності положення рівнів тонкої структури екситону у квантових точках сферичної (увігнутої та випуклої) й еліпсоїдальної форми 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 [155]. 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 скінченого значення при безмежно високих потенціальних бар'єрах. 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 стану екситону однаковий, а тому на величину синглет-триплетного розщеплення не впливає [154,155]. Однак є дані, що різниця діелектричних сталих матеріалів НК і оточення може суттєво вплинути на далекодійну компоненту обмінної електрон-діркової взаємодії, що приведе

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1

до зміни величини синглет-триплетного розщеплення [151, 152].

В межах теорії "темних" і "яскравих" екситонів механізм виникнення нерезонансного зсуву Стокса також пов'язують із наявністю розподілу НК за розмірами, відповідно до механізму, описаного в розділі 3.2. Однак у цьому випадку, 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 суттево впливає на величину нерезонансного зсуву Стокса. Як показано в роботі [155], зі збільшенням дисперсії квантових точок CdTe за розмірами нерезонансний зсув Стокса зростає досить сильно, як і при збільшенні висоти потенціального бар'єра чи енергії фонона; зокрема при розмірах квантових точок 1,6 нм із дисперсією 25% зсув Стокса досягає  $\sim 0.4$  eB. Також показано, що величина нерезонансного зсуву Стокса у квантових точках CdTe крім розміру KT суттєво залежить також від енергії фононів, що беруть участь у процесах поглинання і випромінювання. Схожі результати для нанокристалів CdSe отримано в роботі [137].

### 5. Світловипромінюючі діоди

# 5.1. Світлодіоди на основі квантових точок $A_2B_6$

Незважаючи на значний прогрес у створенні випромінюючих структур (як світлодіодних, так і лазерних) на основі нітридів, з'єднань А<sub>4</sub>В<sub>4</sub>, А<sub>3</sub>В<sub>5</sub>, сполуки А2В6 продовжують залишатися найбільш перспективними матеріалами для розробки випромінювальних структур від УФ до ІЧ-області спектра випромінювання. Так, для УФ, фіолетового і синьоблакитного діапазону спектра перспективні сполуки ZnO, ZnS, ZnSe; для IK 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<sub>2</sub>B<sub>6</sub>. Добре відомо, що кристали ZnS, володіючи шириною забороненої зони ~3,7 eB, дозволяють



Рис. 33. Вольт-амперні характеристики та схематична будова зразків світловипромінюючих структур CdSe/PPV

створити за рахунок домішкових центрів випромінювальної рекомбінації (Mn, Cu, Ag, Al, Cr, Fe) фотолюмінесцентні структури, що випромінюють від УФ до ІЧ-області. 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 квантоворозмірних структур.

Нині зростаючий інтерес до сполук А2В6 у вигляді квантово-розмірних структур і перспективи їх практичного застосування у випромінювальних 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 одної 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 іншого 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 [164] досліджувалися структури, що складалися з полімерного *p*-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 використовувалися Mg та ITO. Вольт-амперні характеристики та схематична будова структури CdSe/PPV наведені на рис. 33. Суцільними лініями показано ВАХ структур ITO/CdSe/PPV/Mg та ITO/ PPV/CdSe/Mg, які подібні до вольт-амперних характеристик класичного діода. У випадку структури ITO/CdSe/PPV/Mg спостерігалося свічення зеленого кольору, пов'язане з рекомбінацією електронів та дірок у приконтактній області полімеру PPV. Напруга ввімкнення такої структури становила близько 7 В (рис. 33, a), а значення світності близько 100 кд/м<sup>2</sup> (видиме при звичайному кімнатному освітленні). У даному випадку нанокристали CdSe не беруть активної участі у випромінювальних процесах, що підтверджується дослідженням у суто полімерних випромінюючих структурах [165]. Дещо інша картина спостерігається для структури, зображеної на рис. 33, б.

Оскільки вже при напрузі 4 В спостерігалося 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 HK CdSe.



Рис. 34. Спектри електролюмінесценції структур CdSe/PPV залежно від прикладеної напруги. При малих напругах домінує свічення НК CdSe, при підвищенні напруги інтенсивність свічення полімерного шару PPV [164]

Сформовані таким чином екситони дифундують переважно в матеріал з меншою шириною забороненої зони, що приводить до випромінювальної рекомбінації в нанокристалах.

Ще одним цікавим аспектом досліджуваних у роботі [164] структур є залежність кольору свічення від напруги (рис. 34). При низьких напругах переважає випромінювання жовтого кольору, пов'язане з шаром НК CdSe, в той час як при високих – зеленого, пов'язане з шаром PPV. Така поведінка пов'язується з 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 дифузія екситонів є різними для двох матеріалів, тоді зона рекомбінації може просторово рухатися від шару до шару при збільшенні напруги. Можливим також є той факт, що нанокристали CdSe при збільшенні напруги поводять себе подібно до типових твердотільних напівпровідникових світлодіодів, для яких характерне зменшення інтенсивності випромінювання при збільшенні напруги внаслідок нагрівання зразка.

Хоча квантова ефективність електролюмінесценції даної структури була меншою за 0,01 %, дослідження





Рис. 35. Спектри фотолюмінесценції КТ СdТе в калоїдному розчині (a). Спектри електролюмінесценції КТ СdТе в полімері СdTe/ПДДА( $\delta$ ). І –  $\lambda_m = 549$  нм,  $\eta = 18\%$ ; II –  $\lambda_m = 589$  нм,  $\eta = 16\%$ ; III –  $\lambda_m = 622$  нм,  $\eta = 10\%$ ; IV –  $\lambda_m = 655$  нм,  $\eta = 9\%$  [170]

вказали на принципову можливість електричної генерації електролюмінесценції у квантових точках та їх технологічний потенціал.

Наступні роботи [166–169] стали розвитком ідеї створення світлодіодних структур на базі полімерних матеріалів та нанокристалів  $A_2B_6$ . Зокрема, в [166] було досліджено електролюмінісцентні властивості гетероструктур на основі PPV та нанокристалів типу ядро–оболонка CdSe (ZnS), а в [167] – CdSe (CdS).

Електролюмінесцентні пристрої на основі НК СdTe були створені та досліджені їх характеристики в роботі [170]. Стабілізовані в тіогліколевій кислоті нанокристали CdTe були перенесені в тонку полімерну плівку ПДДА методом пошарової адсорбції протилежно заряджених електролітів. Електролюмінесцентна комірка отримана шляхом перенесення НК CdTe/ПДДА-плівки на ITO-електрод та напилення алюмінієвого електрода з іншого боку плівки. Спектри випромінювання такої структури залежно від розмірів нанокристалів CdTe наведено на рис. 35. При збільшенні розмірів нанокристала відбувається зсув максимуму випромінювання в довгохвильову область. Квантовий вихід структури CdTe/ПДДА не перевищував 0,1% і сильно залежав від кількості моношарів CdTe/ПДДА. Напруга ввімкнення світлодіодної структури, за якої спостерігалося видиме випромінювання, становила 2,5–3,5 В.

Ще одним прикладом створення світлодіода на КТ СdTe є робота [171]. На відміну від попередньої [170], застосовано дещо іншу конструкцію ЕЛкомірки (рис. 36), а саме: на ITO-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 при напрузі в 4 В. Спектри електролюмінесценції світлодіода з КТ CdTe залежно від прикладеної напруги, показують, що максимум інтенсивності свічення спостерігається при напрузі 9,21 В, і за подальшого збільшення інтенсивність зменшується, а положення максимуму зсувається в червону область спектра (рис. 36).

У спектрах електролюмінесценції спостерігається тільки випромінювання, пов'язане з нанокристалами 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 в довгохвильову область. Такий зсув положення максимуму ЕЛ відносно максимуму ФЛ також спостерігався раніше в роботі [167] та, на думку авторів, зумовлений, з одного боку, ефектом реадсорбції частини електролюмінесценції шаром нанокристалів CdTe, а з іншого - 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 [18], оскільки окислення може приводити до появи дефектних рівнів в 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 eB. При прикладенні напруги до діодної структури відбувається інжекція носіїв з поверхневих станів нанокристалів, енергія залягання яких 0,5-2 eB, 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 [99, 172].

У роботі [173] 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 [174, 175] повідомлялося, що поліаналін був використаний як анодний матеріал у полімерних світлодіодах. Для порівняння світловипромінюючих характеристик виготовлено структури, зображені на рис. 37,*а*.

Напруга включення структури, зображеної на рис. 37, *a*, становила ~ 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 при напругах, більших 4 В, структура, яка містила поліаналін мала більшу квантову ефективність, що пояснюється тим, що композит PAni:QD-CdTe володіє прямим електричним контактом між нанокристалами 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 [176] створено гібридну світлодіодну структуру на основі органічного люмінофора tris (8hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>) та неорганічних КТ (рис. 38). У ролі неорганічних КТ типу ядрооболонка використовували нанокристали CdSe, вкриті шаром ZnS та шаром пасиватора триоктилфосфін оксиду (TOPO). Змінюючи діаметр КТ з 3,2 нм до 5,8 нм положення максимуму електролюмінесценції змінювалося з 540 нм до 632 нм.

Збільшення товщини покривного шару ZnS до 2,5 моношарів ( $\sim 0,5$  нм) приводило до покращання зовнішньої квантової ефективності відповідно до ферстерівського механізму передачі енергії [177] при формуванні збуджених станів KT.

Робоча напруга такого світлодіода становить 4– 7 В. Було встановлено, що зміна густини струму через структуру від 0,38 до 380 мА/см<sup>2</sup> веде до



Рис. 36. Схематична модель світлодіода та спектри ЕЛ світлодіода на КТ СdТе залежно від прикладеної напруги [170]



Рис. 37. Схематичне зображення досліджуваної структури ITO//PAni:QD-CdTe//Mg/Al (*a*); спектри електролюмінесценції (ЕЛ) структури ITO//PAni:QD-CdTe//Mg/Al (суцільна крива) при напрузі 6 В та фотолюмінесценції (пунктирна крива) ( $\lambda_{36} = 360$  нм) квантових точок CdTe у водному розчині [173] (*б*)

перерозподілу в максимумах інтенсивності електролюмінесценції, які відповідають КТ CdSe (ZnSe) та органічному люмінофору Alq<sub>3</sub>, а саме до збіль-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1



Рис. 38. Світлодіод на квантових точках типу ядро-оболонка CdSe(ZnS) [176]

шення внеску останнього. Поясненням даного факту може бути запропонована авторами модель, в якій внаслідок збільшення величини струму через структуру відбувається розширення області 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 [178]. 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, при якій відбувається свічення в такій структурі становить 7 В. Спектр ви-



Рис. 39. Схематична будова (a) та енергетична діаграма (б) гібридного світлодіода з КТ SdSe [179]



Рис. 40. Нормовані спектри ЕЛ та ФЛ гібридного світлодіода з KT CdSe [179]

промінювання сильно залежить від прикладеної напруги, тому при U > 12 В починає домінувати свічення полівінілкарбазолу (РVК). Квантова ефективність світлодіодної структури 0,2%. Низькі значення квантової ефективності, яскравості, отримані в ході експериментів, пояснюються структурними недосконалостями, які утворюються у процесі нанесення шарів.

Особливістю розглянутої в роботі [179] гібридної структури є можливість за допомогою зміни масової частки компонентів КТ та полімеру, 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. 39, 40.

Світлодіодна структура отримана шляхом нанесення прозорого провідного шару ненасиченого (спряженого) полімеру полі(3,4-етилендіокитіофен):полі(стиренсульфонат) (PEDOT:PSS) на скляну пластину з осадженим шаром ITO. Товщина шару PEDOT:PSS становила 50-60 нм. Після нанесення отриману структуру витримували 10 хв при температурі 80 °С. Шар PEDOT:PSS використовували для покращення транспорту дірок [16]. 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) [181] та Alq<sub>3</sub> (10 нм). Плівки ВСР та Alq<sub>3</sub> виступають у ролі шару блокування дірок та транспортного шару для електронів відповідно. Завершальним етапом формування було нанесення алюмінієвого електрода. Біле свічення такої структури отримане при співвідношенні CdSe:PVK = 9:1 та прикладеній напрузі U = 24 В. Автори роботи [180] 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 в роботі [182] було запропоновано конструкцію, яка 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. 41).

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

Прикладом практичного застосування нанокристалів як конверсійного матеріалу в світлодіодах є також робота [183]. 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 р-типу провідності, яка служила шаром діркового транспортування, досліджувалися в роботі [184]. Однією з переваг використання *p*-кремнію у ролі позитивного електрода є те, що на відміну від ITO відпадає необхідність використання додаткового шару транспорту дірок. Інжекція носіїв з кремнієвого електрода краща завдяки наявності великого перепаду електричного поля в тонкому (1 нм) високоомному шарі  $SiO_2$  (рис. 42).  $SiO_2$  також виступає у ролі буферного шару системи, який стримує інжектовані дірки та покращує баланс між електронною та дірковою інжекцією. У результаті висока ймовірність випромінювальної рекомбінації сприяє підвищенню ефективності електролюмінесценції та яскравості свічення. Рівень Фермі в кремнії та люмінесцентному матеріалі CdSe знаходиться практично на одному рівні [185].

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:SnO<sub>2</sub>. Останній також збільшує інжекцію електронів у систему та є блокуючим шаром для дірок. На енергетичній діаграмі можна бачити, що інжекційний бар'єр між ZnO:SnO<sub>2</sub> та випромінюючим шаром є малим. Висока інжекція дірок забезпечується шаром SiO<sub>2</sub> на кремнії.

Вольт-амперні характеристики таких світловипромінюючих діодів показують, що напруга ввімкнення світлодіода становить 2 В, 4 В і 5 В для структур з середнім розміром наночастинки 9,8 нм, 9,0 нм та 8,4 нм відповідно.

Вдосконалення технології отримання нанокристалів заданого розміру з малим розкидом за розмірами дозволило авторам роботи [186] отримати вузькі



Рис. 41. Конструкція конверсійного GaN світлодіода з полімером, що містить КТ [182]

спектри електролюмінесценції світлодіодів в усьому видимому діапазоні від синього (460 нм) до далекого червоного (650 нм). У роботі також зазначена важливість правильного підбору блокуючих та транспортних шарів для збільшення зовнішньої квантової ефективності світловипромінюючих структур.

#### 5.2. 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 області розробки ефективних білих світлодіодів належать США, де в продаж надійшли перші світлодіодні лампи з 11-річною гарантією.

Можливостей для реалізації білого свічення світлодіодних структур на даний час існує декілька. Перш за все – це повністю органічні білі світлодіоди [187– 191], 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 випроміновальних характеристик внаслідок нагріву при високих значеннях свічення, потрібних для застосування в освітлювальних приладах (> 1000 кд/м<sup>2</sup>). У цьому випадку інтеграція КТ в 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 [192] таким люмінофором виступали квантові точки ZnSe, пасивовані стеарин/триоктилфосфін оксидом (SA/TOPO), а джерелом збудження була 385 нм світлодіодна



Рис. 42. Схематичне зображення кремнієвого світлодіода з колоїдними квантовими точками та його енергетична діаграма [184]





Рис. 43. Спектр електролюмінесценції білого InGaN світлодіода з KT CdSe–ZnSe у ролі люмінофора [193]

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 відповідно до стандартів Міжнародної комісії з освітленості (Commission internationale de l'éclairage) має параметри CIE (x = 0, 38 та y = 0, 41).

Для формування білих світлодіодних структур у роботі [193] також використано InGaN світлодіод у ролі джерела збудження, а в якості люмінофора використано квантові точки CdSe–ZnSe типу ядро– оболонка. Спектр електролюмінесценції такої структури наведено на рис. 43, він характеризується наявністю трьох спектральних смуг (синя – InGaN, зелена та червона – KT CdSe–ZnSe). СІЕ координати тако-

Рис. 44. Спектр електролюмінесценції структур<br/>и ITO/CdSe: PDHFPPV/Li:Al, U=10 В [194]

го світлодіода мають значення x = 0, 33, y = 0, 33, а індекс кольоропередачі CRI = 91.

Білі світлодіоди на основі нанокомпозита з квантових точок CdSe та випромінюючого в синій області спектра полімеру PDHFPPV (полі(9,9'ді-n-гексил флуорендівінілен-alt-1,4-феніленвініл)) отримано в роботі [194]. На рис. 44 показано спектр ЕЛ світлодіодної структури ITO/CdSe: PDHFPPV/Li: Al виміряно при прикладеній напрузі U = 10 В. Часткова передача енергії від полімеру до КТ дозволяє КТ випромінювати червоне світло, яке разом з блакитним світлом від полімеру генерує біле випромінювання. Полімерна матриця PDHFPPV, завдяки своїй високій технологічності, забезпечує доволі простий процес створення світловипромінюючих структур, а ме-

тод простого змішування компонентів може бути використаний для отримання на основі полімерів білих світлодіодів.

Численні методи отримання білих світловипромінюючих діодів, способи покращення їх спектральних характеристик описані у багатьох публікаціях [195– 209] та заслуговують на окремий, більш детальний розгляд.

# 6. Застосування квантових точок $A_2B_6$ у лазерних структурах

# 6.1. Лазерні структури з накачкою електронним пучком

Для практичного застосування в лазерних структурах КТ CdSe знаходяться на передових позиціях. Так, лазерна генерація отримана в квантово-розмірних структурах (KPC) з квантовими острівцями CdSe [210, 211], вкрапленими в матрицю ZnMgSSe, а також у КРС з КТ у вигляді НК CdSe [212]. В огляді [213] 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 надґраток найбільш перспективні. На особливу увагу заслуговують лазерні системи, де КТ розміщуються в активній області НГ для формування структури спектра випромінювання. У роботі [214] досліджено ZnSe-гетероструктури, використані у ролі активних елементів напівпровідникового лазера з накачуванням електронним пучком, з хвилеводом на основі змінно-напруженої НҐ ZnSSe/ZnSSe і KT CdSe / ZnSe в активній області. Такі структури продемонстрували генерацію в синьо-зеленому діапазоні при T = 300 K і енергії електронного пучка в діапазоні 8– 25 кеВ. При цьому граничну густину струму знижено до рівня  $0.8 \text{ A/см}^2$  (при енергії електронів 16–18 кеВ).

У роботі [215] за рахунок оптимізації конструкції багатошарової гетероструктури на основі селеніду цинку отримано генерацію при рекордно малих значеннях робочої енергії електронного пучка (меншого

Таблиця 7.1. Параметри досліджених КРС [215]

Nº	d,	Товщина	Розташування	<i>D</i> ,
структури	HM	хвилевода	активного шару	мкм
		W, мкм	у хвилеводі	
#4445	20	$0,\!62$	Симетричне	$^{1,2}$
#4446	20	0,37	Асиметричне	$1,\!15$
#4436	50	0,254	Асиметричне	1





Рис. 45. Схематична зонна діаграма досліджуваних структур (*a*); спектр випромінювання лазера на основі структури #4446 (*b*) [215]

4 кеВ) при T = 300 К і низьких значеннях порогової густини струму.

Структури вирощено методом молекулярнопроменевої епітаксії (МПЕ) псевдоморфно на підкладках GaAs (001) при температурі 270–280 °C. 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 Å –  ${\rm ZnS}_{0,14}{\rm Se}_{0,86}/18$  Å – ZnSe товщиною 250–620 нм і активну область у вигляді ZnSe квантової ями (КЯ) з площиною самосформованих КТ CdSe в її центрі [214]. Схематичне зображення залежності ширини забороненої зони від координати для досліджуваних структур подано на рис. 44, а. Досліджували структури як з симетричним, так і з асиметричним розташуванням активного шару у хвилеводі W. Параметри використаних структур наведено у табл. 7.1 (в таблиці і рисунках збережено авторське позначення [215] досліджуваних КРС).

На відміну від структур, використаних раніше в роботі [214], в [215] товщину d зовнішнього приповерхневого шару зменшено до 20 нм. Завдяки цьому були знижені втрати енергії накачки в зовнішньому обмежуючому шарі ZnMgSSe, досить значні при малих енергіях електронного пучка.



Рис. 46. Залежність порогової густини струму від енергії електронного пучка для лазерів на основі різних структур за даними роботи [215]. На вставці наведено залежність порогової густини струму від товщини зовнішнього обмежуючого шару ZnMgSSe

Використано поперечну геометрію збудження. Лазерні резонатори виготовлялися шляхом сколювання, відбиваючі покриття на поверхні не наносили. Експерименти проводили при кімнатній температурі зразків. Для накачки використовували імпульсний електронний пучок з енергією електронів до 12 кеВ і щільністю струму у площині зразка до 3 А/см<sup>2</sup>. Тривалість імпульсів становила близько 200 нс, частота слідування – до 10 Гц.

На рис. 46 наведено залежність порогової щільності струму  $(J_{\rm thr})$  від енергії електронів для лазерів на основі різних структур. Мінімальне значення порогової густини струму 0,4–0,5 А/см<sup>2</sup> спостерігалося при енергії пучка 8-9 кеВ для лазерів з товщиною зовнішнього шару d = 20 нм і з довжиною резонатора L = 0,92 мм.  $J_{\rm thr}$  зростає при зменшенні довжини резонатора і суттєво збільшується зі збільшенням товщини зовнішнього шару d (структура # 4436, d = 50 нм). Глибина проникнення електронного пучка з енергією, меншою 10 кеВ, в кристал становить долі мікрона і зменшується при зниженні енергії. Тому зі зменшенням товщини зовнішнього обмежуючого шару ZnMgSSe, транспортування носіїв в якому істотно поступається транспортуванню в ZnSSe/ZnSe СР [7], зменшуються втрати енергії накачки і, відповідно, гранична густина струму (див. залежність на вставці до рис. 46). Мінімальна енергія U електронного пучка, при якій вдалося отримати лазерну генерацію, становила 3,7 кеВ.



Рис. 47. Залежність порогової густини потужності накачки від енергії електронного пучка для різних структур (*a*); залежність вихідної потужності, що випромінюється з одного торця лазера від густини струму накачки для різних значень енергії електронного пучка для лазера з L = 0,92 мм (*b*) за даними роботи [215]

На рис. 47, a наведено залежність порогової густини потужності накачки (P) від енергії електронного пучка для різних структур. Як видно з рисунка, Pслабо залежить від енергії пучка в усьому дослідженому діапазоні.

Мінімальне значення порогової інтенсивності (близько 3,5 кВт/см<sup>2</sup>) спостерігалося для лазерів на основі структур з довжиною резонатора 0,92 мм. Для таких структур на рис. 47,*b* наведено залежності вихідної імпульсної потужності, що випромінюється з одного торця лазера, від густини струму накачки для різних значень енергії U електронного пучка. При енергії пучка близько 5 кеВ максимальна імпульсна потужність становила ~2 Вт. Спектр ви-

промінювання лазера на основі структури # 4446 до і після порога генерації подано на рис. 45, *b*. Довжина хвилі в максимумі становила 535 нм при ширині лінії близько 2–3 нм. Використання ZnSe-гетероструктур з хвилеводом у вигляді змінно-напруженої НГ і зовнішнього обмежуючого шару (20 нм) ZnMgSSe у ролі активного елемента зеленого лазера з електроннопроменевою накачкою дозволило істотно зменшити робочу енергію електронного пучка. Генерація отримана при кімнатній температурі для енергії пучка понад 3,7 кеВ. Мінімум порогової густини струму становив (0,4–0,5)  $A/cm^2$ , а максимальна імпульсна потужність – 2 Вт при енергії електронів ~ 5 кВт.

Для збільшення ефективності перетворення енергії електронного пучка в лазерне випромінювання необхідно узгодити значення робочої енергії пучка з конструкцією напівпровідникової структури. Для кожної енергії пучка існує оптимальний розмір структури, оскільки при малих значеннях U частина енергії накачки витрачається в зовнішньому шарі структури, а при 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 в разі використання гетероструктури з одним шаром KT CdSe, розташованих в центрі 10 нм-ZnSe КЯ. Загальна товщина структури становила величину  $\sim 1,1$  мкм при товщині хвилеводу 0,2 мкм [214]. Збільшення товщини хвилеводу до 0,4 мкм і використання структури з трьома однаковими активними шарами KT CdSe/ZnSe (загальна товщина структури 1,3 мкм) дозволило науковій групі [217] отримати генерацію з ефективністю з кожної грані ~4% при енергії пучка 20-22 кеВ. Надалі в роботі [218] представлено результати досліджень зеленого лазера (рис. 47) з накачкою електронним пучком на основі гетероструктури Cd(Zn)Se/ZnMgSSe з 10 активними шарами KT 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) при температурі 270– 280 °C [219, 220]. Структури містять нижній обмежуючий шар *n*-типу Zn<sub>0,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>S<sub>0,15</sub>Se<sub>0,85</sub>:Cl товщиною 1,6 мкм і верхній нелегований обмежуючий шар такого ж складу товщиною 20 нм, хвилевод у вигляді



Рис. 48. Енергетична діаграма гетероструктури (*a*), а також просторовий розподіл втрат енергії електронів в ZnSe (*b*) для пучків з енергією 7, 15, 24 і 30 кеВ за даними роботи [218]. На вставці: спектр генерації при енергії електронного пучка 13 кеВ і довжині резонатора 0,83 мм

короткоперіодної НҐ 2,4 нм-ZnS<sub>0,14</sub>Se<sub>0,86</sub>/0,9 нм-ZnSe загальною товщиною 0,65 мкм, в якому рівномірно розташовані 10 активних шарів, які представляють собою КЯ ZnSe шириною 4 нм з шаром КТ CdSe номінальною товщиною 2,5 моношари в центрі КЯ. Використання змінно-напруженої короткоперіодної НҐ дозволяє підвищити стійкість всієї структури до механічних напружень, а також захистити активну область від проникнення протяжних і точкових дефектів та їх розвитку у процесі експлуатації лазерної структури.

Виміри проводили при кімнатній температурі в поперечній геометрії збудження. Відбиваючі покриття на грані кристала не наносилися. Для накачки використовували імпульсний електронний пучок, тривалість імпульсу накачки становила 50 нс при частоті 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. 48 схематично зображено енергетичну діаграму структури, а також просторовий



Рис. 49. Залежності імпульсної потужності від струму накачки, отримані при різних значеннях енергії електронного пучка (вказані на рисунку), *L* – довжина резонатора; за даними роботи [218]

розподіл втрат енергії електронів у ZnSe для пучків з енергією 7, 15, 24 і 30 кеВ [218]. Генерація спостерігалася на довжині хвилі 542 нм при півширині лінії випромінювання 2–3 нм. Спектр випромінювання показано на вставці до рис. 48,6. На рис. 49 наведені залежності імпульсної потужності випромінювання з одного торця лазера від струму накачки, виміряні при різних значеннях енергії електронного пучка.

Довжина резонатора L = 0,46 мм, поперечний розмір лазера дорівнює 0,25 мм. Максимальна потужність 12 Вт досягається при 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 при великій напрузі є можливість забезпечити більше перевищення над порогом і, відповідно, збільшити потужність генерації. Однак це може привести також і до зростання втрат носіїв у підкладці. Оптимальним рішенням у даному випадку є модернізація конструкції електронної гармати, що дозволяє збільшувати густину струму електронів у пучку при збереженні величини прискорюючої напруги в межах 20–30 кВ. На рис. 50,*а* наведено залежність ефективності випромінювання з одного торця лазерного кристала від струму електронного пучка при значеннях енергії пучка 23 і 26 кеВ.

Максимальне значення отриманої ефективності (~8,5%) є рекордно великим для лазерів даного ти-



Рис. 50. Залежності ефективності випромінювання з одного торця лазера від струму електронного пучка для значень енергії пучка 23 і 26 кеВ (*a*). Довжина резонатора 0,46 мм; залежність максимального значення ефективності від енергії електронного пучка, отриманої в роботі (*б*) [218]

пу. Оскільки випромінювання виходить у два боки, справжнє значення ефективності вдвічі більше, тобто ~17%. Залежність максимального значення отриманої в експериментах ефективності від енергії електронного пучка наведено на рис. 50, 6. Зауважимо, що подані на рис. 50, 6 значення ефективності при малих значеннях 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



Рис. 51. Морфологія поверхні плівкової напівпровідникової структури з НК CdS/ZnS, вкрапленими в Si матрицю (*a*); перебудовувані спектри ФЛ НК CdS/ZnS в Si матриці (пунктирні лінії), яким при 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) (*b*) [225]

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 [221–223]. Практичний прогрес у таких розробках очевидний.

### 6.2. Лазерні структури з оптичною накачкою

У роботі [224] наведено результати досліджень лазерно-індукованої ФЛ ( $\lambda_{\rm max} = 616 - 628$  нм) НК CdSe/ZnS у розчині і в конденсованій фазі при збудженні потужним випромінюванням видимого і УФдіапазону. НК CdSe/ZnS були отримані методом високотемпературного синтезу з металоорганічних сполук, середній розмір яких становив ~ 4 нм.



Рис. 52. Залежність інтенсивності ФЛ НК CdS/ZnS в Si матриці від потужності накачки (на вставках показані спектри ФЛ досліджуваного об'єкта на ділянках спонтанного і лазерного випромінювання) (за даними роботи [225])

Морфологія поверхні такої структури наведена на рис. 51, a. В залежності від виду НК спектри ФЛ таких плівок змінюються, що в свою чергу обумовлює і зміну положення максимуму лазерної лінії випромінювання (рис. 51, b).

На рис. 52 наведено залежність інтенсивності  $\Phi \Pi$  у такій структурі від потужності накачки та зміна спектрів  $\Phi \Pi$  при переході від спонтанного випромінювання до вимушеного, яке відбувається при потужності накачки 60 мкВт.

У роботі [226] наведено результати щодо створення високоефективного компактного лазерного конвертера, що працює в зеленому спектрі випромінювання на основі структури CdSe/ZnSSe/ZnMgSSe, яка містить дві плівки з KT CdSe (рис. 53).

Відповідну залежність інтенсивності ФЛ такого конвертера від потужності накачки наведено на рис. 54. Як видно з рисунка, перехід від спонтанного випромінювання до лазерного відбувається при величині потужності накачки 1,58 Вт (на рис. 53 і 54 збережено авторське позначення досліджуваної структури # 4452). Це значення можна істотно зменшити (до величини 0,8 Вт), використовуючи в конверторі п'ять плівок з KT CdSe [226].

КТ CdSe з метою формування оптичних характеристик вводять не тільки в область випромінювальних КЯ СР, але і в активні області лазерних інжекційних діодів нового покоління. Цей напрямок є дуже перспективним [227–229]. Слід зазначити, що та-



Рис. 53. Схематична структура лазерного конвектора (*a*), що містить дві плівки з КТ CdSe (товщина 0,41 мм), і динаміка зміни його спектрів  $\Phi$ Л (*b*) під дією оптичного збудження ( $\lambda = 416$  нм) промислового InGaN/GaN лазерного діода (його спектр випромінювання також наведено на рисунку) при різній потужності імпульсного збудження (T = 300 K), за даними роботи [226]



Рис. 54. Залежність інтенсивності ФЛ лазерного конвертора від потужності накачування (за даними роботи [226]

кі діоди для зеленої області спектра випромінювання 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 імплантуються KT CdSe [227, 228]. В інших випадках бінарні плівки ZnSe замінюють на плівки потрійних ZnSSe і навіть четверних сполук MgZnSSe, CdZnSSe [229], при цьому, як і в роботах [227, 228], окремі епітаксійні шари таких діодів містять імплантат у вигляді KT CdSe.

Схематичні структури таких інжекційних діодів та їх спектри ФЛ наведено на рис. 55, 56. КТ ZnSe також можуть бути використані в лазерних системах, при цьому їх властивості досліджені менш детально, ніж властивості КТ CdSe. Останніми роками властивості сильно збуджених НК ZnSe у вигляді КТ привертають багато уваги завдяки важливим практичним застосуванням. Завдяки процесам самоорганізації методом фотостимульованої газофазної епітаксії на одній підкладці GaAs (100) було отримано КТ ZnSe з бімодальним розподілом за розмірами: маленькі КТ у вигляді кульок з радіусом 3,5–4,0 нм, та великі кульки з радіусами 36,6–41,2 нм [230].

Виходячи з того, що борівський радіус вільного екситона в об'ємному ZnSe дорівнює  $\sim 50$  Å, отримані зразки є унікальними, оскільки будучи потенційними лазерними матеріалами, дають можливість порівняти поведінку носіїв заряду в субекситонних і суперекситонних за об'ємом HK ZnSe. При цьому, очевидно, що такі структури можуть бути використані для створення перебудовуваних двомодових лазерів.

Наявність бімодального розподілу КТ ZnSe було доведено на підставі комп'ютерного аналізу морфології поверхні отриманих зразків (вставка на рис. 57, а. Було встановлено, що дифракційні піки відбиття від кристалографічних площин (111), (220), (311) кубічної модифікації ZnSe можуть бути розкладені на дві компоненти (широку і вузьку), які, в свою чергу, відповідають тому ж кутові дифракції.

Так, на вставці на рис. 57, $\delta$  наведено приклад розкладання дифракційного піка (111) на два гауссіани, що підтверджує наявність бімодального розподілу KT ZnSe за розмірами. Надалі набір HK з мен-



Рис. 55. Схематична структура інжекційного лазерного діода (a) і його типові спектри ФЛ (b) при T = 300 K, величина прямого струму 20 мА (за даними роботи [228])



Рис. 56. Схематична структура інжекційного лазерного діода (*a*) і динаміка зміни його спектра  $\Phi \Pi$  (б) при T = 300 K (вище порога збудження 22 кВт/см<sup>2</sup> спектр  $\Phi \Pi$  трансформується у вузьку лінію випромінювання) (за даними роботи [229])

шим розміром позначається М-компонентою, а з більпим – В-компонентою відповідно. Спектри ФЛ НК при збудженні сталим слабким випромінюванням Не– Cd лазера ( $\lambda_{36} = 325$  нм) також свідчать про наявність бімодального розподілу КТ ZnSe за розмірами (рис. 57,*a*). Вони добре розділяються на складові у вигляді двох симетричних гауссіанів: короткохвильовий з  $\lambda = 435$  нм (смуга ФЛ від М-компоненти) і довгохвильовий з  $\lambda = 444$  нм (смуги ФЛ від Вкомпоненти). Положення максимумів смуг ФЛ від Мі В-компонент добре узгоджується з теоретичними розрахунками щодо енергії вільних екситонів у відповідних за розмірами КТ [230]. У ролі потужного джерела оптичного збудження таких структур використано N<sub>2</sub>-лазер ( $\lambda_{36} = 337, 1$ нм) з довжиною імпульсів  $10^{-8}$  с і частотою повторення 100 Гц. Таке збудження можна вважати квазіпостійним, оскільки використані імпульси по своїй довжині були досить великими у порівнянні з усіма відомими часовими характеристиками для нерівноважних електронно-діркових пар в ZnSe. За допомогою нейтральних світлофільтрів та системи фокусування інтенсивність оптичного збудження ( $I_{36}$  можна було змінювати на кілька порядків (від  $10^{20}$  кв/см<sup>2</sup> с до  $10^{23}$  кв/см<sup>2</sup> с). На рис. 57,*a* і рис. 57,*b* наведено типові спектри ФЛ HK ZnSe при двох типах збу-



Рис. 57. Спектр ФЛ КТ ZnSe при T = 77 К при збудженні Не–Сd лазером,  $\lambda_{36} = 325$  нм,  $I_{36} \sim 4 \cdot 10^{17}$  кв/см<sup>2</sup> (*c*–*a*) (на вставці поверхня досліджуваного зразка); при збудженні N<sub>2</sub>лазером,  $\lambda_{36} = 337, 1$  нм,  $I_{36} \sim 10^{20}$  кв/см<sup>2</sup> (*c*–6) (на вставці приклад розкладання на два гауссіани *a* і *b* лінії відбиття (111) для ZnSe); при збудженні N<sub>2</sub>-лазером,  $\lambda_{36} = 337, 1$  нм,  $I_{36} \sim$ 1023 кв/см<sup>2</sup> (*c*–6) (на вставці напівлогарифмічна залежність  $\delta$ від  $I_{36}$ ) (за даними роботи [232])

дження: постійного слабкого He–Cd лазером ( $I_{36} \sim$  $4 \cdot 10^{17} \text{ кв/см}^2 \text{ c}$ ) і квазіпостійного слабосфокусованого збудження N<sub>2</sub>-лазером ( $I_{36} \sim 10^{20} \text{ кв/см}^2 \text{ c}$ ). На перший погляд ці спектри ФЛ здаються подібними: вони мають смуги ФЛ, зумовлені М- і В-компонентами НК ZnSe. При постійному збудженні пікові інтенсивності цих смуг ФЛ слабо змінюються від зразка до зразка. Незважаючи на подібність спектрів ФЛ, наведених на рис. 57, а, б, між ними є велика різниця: при квазіпостійному збудженні полоса М стає асиметричною, а спектр ФЛ при такому збудженні поділяється на асиметричний гауссіан для смуги M і симетричний для смуги В. Крім того, параметр асиметрії  $\delta (0 < \delta < 1)$  залежить від  $I_{36}$ :  $\delta$  зменшується при слабих лазерних імпульсах і наближається до насичення при інтенсивних (вставка на рис. 57, в). Співвідношення між смугами М і В змінюється при збільшенні *I*<sub>зб</sub>, вказуючи на відносне збільшення інтенсивності випромінювання смуги В з одночасним зменшенням інтенсивності короткохвильового плеча смуги M [231,



Рис. 58. Логарифмічна залежність інтенсивності смуг М (1, 2), В (3), Б (4) ФО НК ZnSe у вигляді КТ при T = 77 К від логарифма інтенсивності рівня квазіпостійного порушення N2лазером. Значення наведених параметрів  $\gamma^{\rm M}$ , <sup>В</sup>, <sup>Б</sup> визначено з врахуванням нормування  $I_{36}$  на величину  $I_{36} = 1023$  кв/см<sup>2</sup>с. Експериментальні точки наведено у вигляді темних квадратів, суцільні лінії – результат апроксимації експериментальних даних. Залежність інтенсивності М смуги ФЛ апроксимовано двома лініями (1 – при малих і 2 – при великих рівнях збудження) з різними  $\gamma^{\rm M}$ , що мають значення 0,75 і 0,68 відповідно; за даними роботи [232]

232]. Це явище може бути пов'язане з ефектом спектральної дифузії. Діагностика досліджених зразків методом скануючої електронної мікроскопії вказує на те, що об'єкти є плівками з щільно упакованими НК, при цьому НК великих розмірів знаходяться в оточенні маленьких, за розмірами на порядок меншими. Тому при значній інтенсивності збудження має місце велика ймовірність того, що збуджений НК маленького розміру має контакт з НК великого розміру і передає йому енергію збудження. Іншими словами, при збільшенні І<sub>зб</sub> електронно-діркові пари будуть з часом мігрувати від маленького НК до великого, що, в свою чергу, зумовлює асиметричність М-смуги і збільшення інтенсивності В-смуги. Подібна міграція може відбуватися навіть у тому випадку, коли s-зона в маленьких НК повністю не заповнена.

Насичення параметра  $\delta$  зі збільшенням  $I_{36}$  не свідчить про подальше просування процесу спектральної дифузії. Більше того, збільшення  $I_{36}$  при добре сфокусованому випромінюванні N<sub>2</sub>-лазера зумовлює істотну зміну форми спектрів ФЛ, а саме появу нової смуги ФЛ, позначеної як смуга Б на рис. 57,6 з

 $\lambda = 438$  нм. Для аналізу отриманих результатів автори робіт [231, 232], використовуючи метод найменших квадратів, розклали отримані спектри ФЛ на три індивідуальні гауссіани: два симетричні (для В і Б смуги) і один асиметричний (для смуги М). На підставі проведеного розкладання отримано залежності інтенсивності випромінювання для М, В і Б смуг ФЛ від рівня оптичного збудження (рис. 58).

Загальні особливості отриманих залежностей полягають в такому: смуги M і B є сублінійними ( $\gamma^{M,B} < 1$ ) у всьому діапазоні використання значень  $I_{36}$ ; зміна параметра  $\gamma^{M}$  до меншого значення (від  $\gamma^{M} = 0,75$  до  $\gamma^{M} = 0,68$ ) пов'язана з появою Б-смуги в спектрах ФЛ і насиченням параметра асиметрії  $\delta$  для M-смуги; інтенсивність випромінювання Б-смуги зростає відповідно до закону, наближеного до квадратичного ( $\gamma^{E} \sim 1,92$ ). Останнє свідчить про те, що ми маємо справу з випромінюванням біекситона.

Було проведено також оцінку енергії зв'язку біекситона у просторово-обмежених НК ZnSe. Оскільки широкі смуги  $\Phi$ Л ускладнюють точне визначення цього параметра, то ця оцінка ґрунтувалася на різниці в положенні центрів М і Б смуг  $\Phi$ Л. Виходячи із значення цієї різниці і нехтуючи можливою залежністю величини енергії зв'язку для екситонної молекули в діапазоні розмірів КТ 3,5–4,0 нм, можна стверджувати, що значення енергії зв'язку біекситона в КТ ZnSe може бути близьким до величини ~ 23 меВ.

Необхідно відзначити той факт, що при будь-яких значеннях інтенсивності оптичного збудження не виявлено жодних змін в довгохвильовому плечі В смуги ФЛ. Це може означати тільки те, що в умовах слабкого просторового обмеження у великих за розмірами НК ZnSe екситонні молекули нестійкі, тому спектри ФЛ великих НК зумовлюють тільки вільні екситони. Саме збільшення сил кулонівського притягання в істотно обмежених за розмірами НК ZnSe може привести до появи Б-смуги ФЛ в маленьких KT ZnSe.

На завершення слід зазначити, що квантові точки сполук типу  $A_2B_6$  активно використовуються для формування оптичних характеристик лазерних структур. Серед них найбільш популярні КРС у вигляді НҐ, в КЯ яких імплантують КТ, а також інжекційні багатошарові тонкоплівкові лазерні діоди нового покоління, активні області яких також містять квантові точки. Завдяки успіхам новітніх технологій у виробництві КТ з високостабільними оптичними характеристиками на перше місце в плані практичного застосування вийшли КТ CdSe, а також потрійні сполуки на його основі CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>. Немає сумніву в тому, що найближчим часом в лазерних систе-

мах широко будуть застосовуватися KT сполук типу  $A_2B_6$ з більш широкою забороненою зоною, такі як ZnSe, ZnS, а також ZnO.

#### 7. Висновки

В огляді автори намагалися відобразити сучасний стан проблем технології синтезу, механізмів люмінесценції, зсуву Стокса в квантових точках напівпровідникових сполук А2В6 та перспектив виготовлення високоефективних, низькоенергозатратних, стабільних світловипромінюючих пристроїв на їх основі. З'ясовано важливість використання порівняно дешевої технології хімічного синтезу КТ A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> в колоїдних розчинах та особливості перенесення KT з колоїдного розчину у твердотільну полімерну матрицю, тобто створення активних елементів світловипромінюючих пристроїв. Багаточисельні дослідження спектрів фотолюмінесценції КТ А2B6 засвідчують, що основним механізмом випромінювальної рекомбінації є екситонний (відповідна смуга ФЛ найбільш інтенсивна), хоча в багатьох випадках, особливо коли КТ недостатньо пасивовані, спостерігаються смуги ФЛ, зумовлені поверхневими дефектами. Проведений аналіз "гігантського" зсуву Стокса в КТ A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, який виявився на декілька порядків величини більшим, ніж в об'ємному матеріалі. Високий квантовий вихід люмінесценції КТ А<sub>2</sub>В<sub>6</sub> (до 80%) відкриває перспективи їх практичного застосування, зокрема для створення ефективних джерел монохроматичного випромінювання. Змінюючи розміри КТ, вдається отримати монохроматичне випромінювання, яке практично перекриває увесь видимий діапазон та ближні спектральні ІЧ- та УФдіапазони. Якщо у твердотільній матриці (наприклад, в полімері) розмістити КТ різних розмірів, то можна отримати ефективне джерело білого світла. Крім того, КТ А<sub>2</sub>В<sub>6</sub> почали активно використовуватися для формування низькопорогових лазерних структур. Серед них найбільш перспективні квантово-розмірні структури у вигляді надґраток, у квантові ями яких імплантують КТ, а також інжекційні багатошарові тонкоплівкові лазерні діоди нового покоління, активні області яких також містять KT.

Автори висловлюють щиру подяку член-кореспонденту НАН України В.Г. Литовченку та членкореспонденту НАН України І.В. Блонському за обговорення матеріалів огляду та цінні поради. Огляд підготовлено за часткової підтримки цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій", Державної цільової програми "Нанотехнології та наноматеріали" (проект № 2.2.1.14), Програми спільних українсько-білоруських проектів "ДФФД-БРФФД-2011" (проект № Ф41.1/017), цільового тематичного проекту ДФФД № Ф38/02.

- V.G. Litovchenko, V.A. Zuev, D.V. Korbutyak, and G.A. Sukach, Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, 421 (1974).
- V.A. Zuev, D.V. Korbutyak, and V.G. Litovchenko, Surf. Sci. 50, 215 (1975).
- В.А. Зуев, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко та ін., ЖЭТФ 69, 1289 (1975).
- В.Г. Литовченко, Основы физики полупроводниковых слоистых систем (Наукова думка, Киев, 1980).
- И.В. Блонский, М.С. Бродин, Т.Н. Сушкевич, УФЖ 22, 1907 (1977).
- 6. М.С. Бродин, И.В. Блонский, Экситонные процессы в слоистых кристалах (Наукова думка, Киев, 1986).
- М.П. Лисица, М.Я. Валах, А.М. Яремко, ФТТ 14, 3219 (1973).
- E. Kress-Rogers, R. J. Nicholos, Sol. St. Commun. 44, 379 (1982).
- Д.В. Корбутяк, В.А. Зуев, М.Т. Иванийчук и др., ФТП 15, 577 (1981).
- К.Д. Товстюк, Полупроводниковое материаловедение (Наукова думка, Киев, 1984).
- Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко, А.И. Берча и др., ФТТ **33**, 2418 (1991).
- V.G. Litovchenko, A.J. Bercha, D.V. Korbutyak *et al.*, Thin Solid Films **217**, 62 (1992).
- V.G. Litovchenko, D.V. Korbutyak, and S.G. Krylyuk, Phys. Low-Dim. Struct. 4/5, 123 (1996).
- Д.В. Корбутяк, С.Г. Крилюк, В.Г. Литовченко та ін., УФЖ 43, 116 (1998).
- 15. V.I. Klimov, J. Phys. Chem. B 104, 6112 (2000).
- T. Vossmeyer, L. Katsikas, M. Giersig *et al.*, J. Phys. Chem. **98**, 7665 (1994).
- A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao *et al.*, J. Phys. Chem. **103**, 3065 (1999).
- A.L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski *et al.*, Phys. Chem. **100**, 1772 (1996).
- A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski *et al.*, Phys. Chem. **101**, 1668 (1997).
- M. Gao, S. Kirstein, H. Möhwald *et al.*, Phys. Chem. B 102, 8360 (1998).

- M. Kuno, K.A. Higginson, S.B. Qadri *et al.*, J. Phys. Chem. B **107**, 5758 (2003).
- A.L. Rogach, S.V. Kershaw, M. Burt *et al.*, Adv. Mater. 11, 552 (1999).
- S.V. Kershaw, M. Burt, M. Harrison *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75**, 1694 (1999).
- 24. Р. Карлин, Магнетохимия (Мир, Москва, 1989).
- N. Gaponic, D.V. Talapin, A.L. Rogach *et al.*, J. Phys. Chem. B **106**, 7177 (2002).
- Б. Дельмон, Кинетика гетерогенных реакцій (Мир, Москва, 1972).
- 27. А. Шелудко, Коллоидная химия 2-е изд., перераб. и доп. (Мир, Москва 1984).
- Г.В. Куколев, Химия кремния и физическая химия силикатов (Высшая школа, Москва, 1966).
- P. Politi, G. Grenet, A. Marty *et al.*, Phys. Reports **324**, 271 (2000).
- 30. I.M. Lifshitz, J. Phys. Chem. Solids 19, 35 (1961).
- A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, 1988).
- D.V. Talapin, A.L. Rogach, I. Mekis *et al.*, Colloids and Surfaces A **202**, 145 (2002).
- 33. N. Herron, J.C. Calbrese, and W.E. Farneth, Y. Wang, Science 259, 1426 (1993).
- 34. L. Xu, X. Huang, H. Huang *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys 37, 3491 (1998).
- S.F. Wuister, F. van Driel, and A. Meijerink, J. Lumin. 327, 102 (2003).
- 36. S.V. Kershaw, M.T. Harrison, A.L. Rogach, and A. Kornowski, A. IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. 6, 534 (2000).
- 37. M.T. Harrison, S.V. Kershaw, M.G. Burt *et al.*, Mater. Sci. Eng. B **69**, 355 (2000).
- 38. A.L. Rogach, Mater. Sci. Eng. B. 69-70, 435 (2000).
- A.L. Rogach, A.S. Susha, F. Caruso *et al.*, Adv. Mater. 12, 333 (2000).
- I.L. Radtchenko, G.B. Sukhorukov, N. Gaponik *et al.*, Adv. Mater. **13**, 1684 (2001).
- A.L. Rogach, N.A. Kotov, D.S. Koktysh *et al.*, Chem. Mater. **12**, 2721 (2000).
- S.F. Wuister, Donega Celso de Mello., A. Meijerink, J. Phys. Chem. B 108, 17393 (2004).
- C. Wang, H. Zhang, S. Xu, and Lv Na, J. Phys. Chem. C 113, 827 (2009).
- C.N.R. Rao, P.J. Thomas, and G.U. Kulkarni, Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications (Springer Series in materials science 95, Springer-Verlag Berlin, 2007).
- H. Zang, Z. Zhou, B. Yang, and M. Gao, J. Phys. Chem. B 107, 8 (2003).

- H. Bao, Y. Gong, Z. Li, and M. Gao, Chem. Mater. 16, 3853 (2004).
- C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. 115, 8706 (1993).
- A. Chemseddine and H. Weller, Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 97, 636 (1993).
- 49. W. Schartl, Adv. Mater. 12, 1899 (2000).
- A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opila *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **112**, 1327 (1990).
- 51. Х.Ф. Хайрутдинов, Успехи химии 67, 125 (1998).
- A. Haesselbarth, A. Eychmueller, R. Eichberger *et al.*, J. Phys. Chem. **97**, 5333 (1993).
- P.V. Kamat and B. Patrick, J. Phys. Chem. 96, 6829 (1992).
- 54. J. Rabani, J. Phys. Chem. 93, 7707 (1989).
- I. Bedja and P.V. Kamat, J. Phys. Chem. 99, 9182 (1995).
- M. Ocana, W.P. Hsu, and E. Matijevic, Langmuir 7, 2911 (1991).
- 57. Y.M. Lvov, G. Decher, and H. Mohwald, Langmuir 9, 481 (1993).
- 58. G. Decher, Science **277**, 1232 (1997).
- Semiconductor nanocrystal quantum dots. Synthesis, assembly, spectroscopy and application ed. by A. Rogach (Springer, New York, 2008).
- G. Decher, B. Schlenoff, Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials (Wiley-VCH, 2003).
- N.A. Kotov, I. Decany, and J.H. Fendler, J. Phys. Chem. 99, 13065 (1995).
- P.J. Ollivier, N.I. Kovtyukhova, S.W. Keller, and T.E. Mallouk, Chem. Commun 1563 (1998).
- M.Y. Gao, C. Lesser, S. Kirstein *et al.*, J. Appl. Phys. 87, 2297 (2000).
- 64. C. Lesser, M. Gao, S. Kirstein, Mater. Sci. and Eng. C 8–9, 159 (1999).
- 65. J. Sun, M. Gao, and J. Feldmann, J. Nanosci. Nanotech. 1–2, 133 (2002).
- 66. J. Sun, M. Gao, M. Zhu *et al.*, J. Mater. Chem. **12**, 1 (2002).
- M. Gao, J. Sun, E. Dulkeith *et al.*, Langmuir. **18**, 4098 (2002).
- J. Roither, S. Pichler, M.V. Kovalenko *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 111120 (2006).
- Ю.Б. Халавка, О.В. Копач, В.М. Струтинський, Л.П. Щербак, Наук. вісник ЧНУ 422, 34 (2008).
- Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, В.С. Токарев та ін., Фізика і хімія твердого тіла 7, 639 (2006).

- С.В. Токарев, Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж та ін., Доповіді НАН України 12, (2011).
- X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila *et al.*, Science. 28, 538 (2005).
- T. Voßmeyer, G. Reck, L. Katsikas *et al.*, Science **267**, 1476 (1995).
- 74. T. Voßmeyer, G. Reck, B. Schulz *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **117**, 12881 (1995).
- Semiconductor Nanoclusters, P.V. Kamat and D. Meisel eds. (Elsevier, Amsterdam, 1996), 103, 5.
- A.L. Efros and A.L. Efros, Sov. Phys.-Semiconductors 16, 772 (1982).
- A.I. Ekimov and A.A. Onushchenko, Sov. Phys.-Semiconductors 16, 775 (1982).
- J. Perez-Conde and A.K. Bhattacharjee, Solid State Commun 110, 259 (1999).
- J. Perez-Conde, A.K. Bhattacharjee, M. Chamarro *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 113303 (2001).
- Y. Masumoto and K. Sonobe, Phys. Rev. B 56, 9734 (1997).
- V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova *et al.*, Phys. Rev. B 42, 7450 (1990).
- Esch V., Kang K., Fluegel B. *et al.*, J. Nonlinear Opt. Phys. and Mat. 1, 25 (1992).
- C.R.M. de Oliveira, A.M. de Paula, F.O.P. Filho*et al.*, Appl. Phys. Lett. **66**, 439 (1995).
- M.L. Redigolo, W.A. Arellano, L.C. Barbosa *et al.*, Semicond. Sci. Technol. **14**, 58 (1999).
- T. Rajh, O.I. Micic, and A.J. Nozik, J. Phys. Chem. 97, 11999 (1993).
- 86. Y. Mastai and G. Hodes, J. Phys. Chem. B 101, 2685 (1997).
- H. Arizpe-Chvez, R. Ramrez-Bon, F.J. Espinoza-Beltrn et al., J. Phys. Chem. Solids 64, 511 (2000).
- A.M. Kapitonov, A.P. Stupak, S.V. Gaponenko *et al.*, J. Phys. Chem. B **103**, 10109 (1999).
- T. Richard, P. Lefebvre, H. Mathieu, and J. Allgre, Phys. Rev. B 53, 7287 (1996).
- 90. W.W. Yu and X. Peng, Angew. Chem. 41, 2368 (2002).
- 91. W.W. Yu, L. Qu, W. Gou, and X. Peng, Chem. Mater. 15, 2854 (2003).
- 92. X. Peng, J. Wickham, and A.P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. **120**, 5343 (1998).
- 93. V.N. Soloviev, A. Eichhofer, D. Fenske, and U. Banin, J. Am. Chem. Soc. **122**, 2673 (2000).
- 94. Y. Wang and N. Herron, Phys. Rev. B 42, 7253 (1990).
- 95. M. Tomita and M. Matsuoka, J. Opt. Soc. Am. B 7, 1198 (1990).
- 96. Y. Wang and N. Herron, J. Phys. Chem. 95, 525 (1991).

- 97. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. 100, 13226 (1996).
- 98. Luminescence of Semiconductor Nanoparticles: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology edited by H.S. Nalwa, 4, 689 (2004).
- 99. W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, and L. Lin, J. Appl. Phys. 82, 3111 (1997).
- 100. В.П. Брикса, С.М. Калитчук, В.В. Стрельчук, Д.В. Корбутяк, М.Я. Валах, С.Г. Крилюк, П.І. Фейчук, Л.П. Щербак, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 4, 361 (2006).
- 101. Y.P. Rakovich, S.A. Filonovich, M.J.M. Gomes *et al.*, Phys. Status Solidi (b) **229**, 449 (2002).
- 102. X. Wang, W.W. Yu, Y. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B 68, 125318 (2003).
- 103. N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach *et al.*, Nano Lett. 2, 803 (2002).
- 104. K. Barnham, J.L. Marques, J. Hassard, and P.O. Brien, Appl. Phys. Lett. 76, 1197 (2000).
- 105. T. Franzl, D.S. Koktysh, T.A. Klar, A.L. Rogach *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 2904 (2004).
- 106. T. Franzl, A. Shavel, A.L. Rogach *et al.*, Small 1, 392 (2005).
- 107. T. Franzl, T.A. Klar, S. Schietinger, A.L. Rogach *et al.* Nano Lett. **4**, 1599 (2004).
- 108. K. Ray, R. Badugu, and J.R. Lakowicz, J. Am. Chem. Soc. **128**, 8998 (2006).
- 109. V.K. Komarala, Y.P. Rakovich, A.L. Bradley *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 253118/1 (2006).
- 110. N. Gaponik, I.L. Radtchenko, G.B. Sukhorukov *et al.*, Adv. Mater. **14**, 879 (2002).
- 111. J. Lovric, H.S. Bazzi, Y. Cuie, G.R.A. Fortin *et al.*, J. Mol. Med. **83**, 377 (2005).
- 112. A.L. Rogach, T. Franzl, T.A. Klar *et al.*, J. Phys. Chem. C **111**, 14628 (2007).
- 113. T.K.P. Chin, Jan W. Stouwdam, S.S. van Bavel *et al.*, Nanotechnology **19**, 205602 (2008).
- 114. S.G. Krylyuk, V.V. Strelchuk, S.M. Kalytchuk, D.V. Korbutyak, M.Ya. Valakh, Yu.B. Khalavka, P.I. Feychuk, and L.P. Shcherbak, Phys. Stat. Sol. (c) 3, 1074 (2006).
- 115. J. Rockenberger, L. Troger, A.L. Rogach *et al.*, J. Chem. Phys. **108**, 7807 (1998).
- 116. Z.A. Peng and X. Peng, J. Am. Chem. Soc. **124**, 3343 (2002).
- 117. A. Kasuya, R. Sivamohan, Y.A. Barnakov, I.M. Dmitruk *et al.*, Nature materials **3**, 99 (2004).
- D.V. Korbutyak, S.M. Kalytchuk, and I.I. Geru, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics 4, 1 (2009).
- T. Uematsu, H. Kitajima, T. Kohma *et al.*, Nanotechnology **20**, 215302 (2009).

- W. Hoheisel, V.L. Colvin, C.S. Johnson, A.P. Alivisatos, J. Chem. Phys. **101**, 8455 (1994).
- 121. Lifei Xi, Jun Yan Lek, Yen Nan Liang *et al.*, Nanotechnology **22**, 275706 (2011).
- 122. A. Hasselbarth, E. Eychmuller, and H. Well, Chem. Phys. Lett. 203, 271 (1993).
- 123. X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 125, 13559 (2003).
- 124. D. Pan, Q. Wang, S. Jiang *et al.*, Adv. Mater. **77**, 176 (2005).
- 125. W. Zhang, G. Chen, J. Wang *et al.*, Inorg. Chem. 48, 9723 (2009).
- 126. R.E. Bailey, S. Nie, J. Am. Chem. Soc. 125, 7100 (2003).
- 127. V. Colvin, M. Schlamp, and A.P. Alivisatos, Nature 370, 354 (1994).
- 128. V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu *et al.*, Science 290, 314 (2000).
- 129. Д.В. Корбутяк, С.М. Калитчук, Ю.Б. Халавка, Л.П. Щербак, УФЖ 55, 825 (2010).
- 130. T. Zhu, K. Shanmugasundaram, S.C. Price *et al.*, Appl. Phys. Lett. **92**, 023111 (2008).
- V.M. Skobeeva, V.A. Smyntyna, O.I. Sviridova *et al.*, J. Appl. Spectroscopy **75**, 576 (2008).
- 132. В.А. Смынтына, В.М. Скобеева, Н.В. Малушин, Sensor Electronics and Microsystem Technologies 2, 1 (2011.)
- V. Smyntyna, V. Skobeeva, and N. Malushin, Radiation Measurments 42, 693 (2007).
- 134. A. Franceschetti and S.T. Pantelides, Phys. Rev. B 68, 033313 (2003)
- 135. H. Zhong, M. Nagy, M. Jones and G.D. Scholes, J. Phys. Chem. C 113, 10465 (2009).
- 136. Z. Yu, J. Li, D.B. O'Connor, L.-W. Wang and P.F. Barbara, J. Phys. Chem. B, **107**, 5670 (2003).
- 137. Al.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, and M. Bawendi, Phys. Rev. B 54, 4843 (1996).
- 138. Yu. Rakovich, L. Walsh, L. Bradley, J.F. Donegan, D. Talapin, A. Rogach and A. Eychmueller, *Opto-Ireland 2002: Optics and Photonics Technologies and Applications* Thomas J. Glynn, Editor, (Proceedings of SPIE, 2003), Vol. 4876.
- 139. M. Nirmal, C.B. Murray, and M.G. Bawendi, Phys. Rev. B 50, 2293 (1994).
- 140. R.W. Meulenberg, T. Jennings, G.F. Strouse, Phys. Rev. B 70, 235311 (2004).
- 141. M.G. Bawendi, P.J. Carroll, William L. Wilson, and L.E. Brus, J. Chem. Phys. 96, 946 (1992).
- 142. K. Leung and K.B. Whaley, J. Chem. Phys. **110**, 11012 (1999).

- 143. S. Pokrant and K.B. Whaley, Eur. Phys. J. D 6, 255 (1999).
- 144. A. Franceschetti and A. Zunger, Phys. Rev. B 62, R16287 (2000)
- 145. J.E. Lewis, S. Wu and X.J. Jiang Nanotechnology 21, 455402 (2010).
- 146. H. Fu and A. Zunger, Phys. Rev. B 56, 1496 (1997).
- 147. Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Г.М. Тельбиз, ФТП 40, 948 (2006).
- С.М Зубкова, И.М Смолянинов, К.Б. Толпыго УФЖ 25, 1029 (1980).
- 149. Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус, Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках (Наука, Москва, 1972).
- 150. T. Takagahara, Phys. Rev. B 47, 4569 (1993).
- 151. С.В. Гупалов, Е.Л. Ивченко, ФТТ 42, 1976 (2000).
- 152. A. Franceschetti, L. W. Wang, H. Fu and A. Zunger, Phys. Rev. B 58, R13367 (1998).
- 153. E. Kadantsev and P. Hawrylak, Phys. Rev. B 81, 045311 (2010).
- 154. A. Bagga, P.K. Chattopadhyay and S. Ghosh, Phys. Rev. B 74, 035341-1 (2006).
- 155. І.М. Купчак, Д.В. Корбутяк, С.М. Калитчук, Ю.В. Крюченко, А.Й. Шкребтій, ЖФД 14, 2701 (2010).
- 156. J. Li and J.B. Xia, Phys. Rev. B 61, 15880 (2000).
- 157. M. Kuno, J.K. Lee, B.O. Dabbousi, F.V. Mikulec, and M.G. Bawendi, J. Chem. Phys. **106**, 9869 (1997).
- 158. U. Banin, J.C. Lee, A.A. Guzelian, A.V. Kadavanich and A.P. Alivisatos, Superlattices Microstruct. 22, 559 (1997).
- 159. Al. L. Efros and M. Rosen, Phys. Rev. B 58, 7120 (1998).
- 160. Al.L. Efros, Phys. Rev. B 46, 7448 (1992).
- 161. В.І. Бойчук, І.В. Білинський, І.О. Шаклеіна, Фізика і хімія твердого тіла 9, 466 (2008).
- 162. V.I. Boichuk, I.V. Bilynsky, I.O. Shakleina, I. Kogoutiouk, Physica E 43, 161 (2010).
- 163. R. Romestain and G. Fishman, Phys. Rev. B 49, 1774 (1994).
- 164. V.L. Colvin, M.C. Schlamp, and A.P. Alivisatos, Nature 370 (6488), 354 (1994).
- 165. A.R. Brown et al., Chem. Phys. Lett, 61, 2793, (1992)
- 166. H. Mattoussi et al., J. App. Phys. 83(12) 7965 (1998).
- 167. M.C. Schlamp, X.G. Peng, and A.P. Flivisatos, J. App. Phys. 82(11) 5837 (1997).
- H. Mattoussi *et al.*, Journal of Applied Physics 86(8), 4390 (1999).
- 169. M.Y. Gao, B. Richter, S. Kirstein, and H. Mohwald, J. Phys. Chem. B **102**, 4096 (1998).

- 170. M.Y. Gao, J. Appl. Phys. 87, 5 (2000).
- 171. W. Chen, D. Grouquist, and J. Roark, J. Nanosci. Nanotechnol. 1, 47 (2002).
- 172. W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, K. Fang, Y. Xu, M. Su, and J. Lin, J. Appl. Phys. 83, 3811 (1998).
- 173. N.P. Gaponik, D.V. Talapin, and A.L. Rogach, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 1787 (1999).
- 174. A.J. Heeger, I.D. Parker and Y. Yang, Synth. Met. 67, 23 (1994).
- 175. S. Karg, J.C. Scott, J.R. Salem and M. Angelopoulos, Synth. Met. 80, 111 (1996).
- 176. S. Coe-Sullivan et al., Organic Electronics 4, 123 (2003).
- 177. S.A. Crooker *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89** (18), 186802 (2002).
- 178. S. Chaudhary, M. Ozkan, and W.C.W. Chan, Appl. Phys. Lett. 84 (15), 2925 (2004).
- 179. A.W. Tang, F. Teng, S. Xiong, Y.H. Gao, C.J. Liang, and Y.B. Hou, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **192**, 1 (2007).
- 180. J.L. Zhao, J.Y. Zhang, C.Y. Jiang, J. Bohnenberger, T. Basch'e, and A. Mews, J. Appl. Phys. 96, 3206 (2004).
- 181. J. Lin, Yi-Jie Xia, C. Tang, K. Yin *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 4442 (2007).
- 182. J. Lee, V.C. Sundar, J.R. Heine, M.G. Bawendi, and K.F. Jensen, Adv. Mater. **12(15)**, 1102 (2000).
- 183. M. Achermann, M.A. Petruska, D.D. Koleske, M.H. Crawford and V.I. Klimov, Nanoletters 6 (7), 1396 (2006).
- 184. A. Gopal, K. Hoshino, S. Kim and X. Chang, Nanotechnology 20, 235201 (2009).
- 185. H.H. Kim, T.M. Miller, E.H. Westerwick, Y.O. Kim *et al.*, Lightwave Technol. **12**, 2107 (1994).
- 186. P.O. Anikeeva, J.E. Halpert, M.G. Bawendi, and V. Bulovic, Nanoletters. 9(7), 2532 (2009).
- 187. B.W D'Andrade, M.E. Thompson, and S.R. Forrest, Adv Mater 14, 147 (2002).
- 188. X.H Zhang, M.W Liu, O.Y Wong *et al.*, Chem. Phys. Lett. **369**, 478 (2003).
- 189. K.O Cheon and J. Shinar. Appl. Phys. Lett. 81, 1738 (2002).
- 190. J. Thompson, R.I.R. Blyth, M. Mazzeo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 560 (2001).
- 191. G. Cheng, Y. Zhao, Y.F. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 84, 4457 (2004).
- 192. H.S. Chen, S.J.J. Wang, C.J. Lo, and J.Y. Chi, Appl. Phys. Lett. 86, 131905 (2005).
- 193. H.S. Chen, C.K. Hsu, and H.-Y. Hong, IEEE Photonics Technology Letters, 18, 1 (2006).

- 194. J.H Park, O.O Park, J.K Kim *et al.*, J. Non Opti. Phys. Mater. **14**, 481 (2005).
- 195. A.-W. Tang Feng Teng, Y.-H. Gao *et al.*, Journal of Luminescence **122–123**, 649 (2007).
- 196. B. Torriss Alain Hache, S. Gauvin, Organic Electronics 10, 1454 (2009).
- 197. Y. Li, A. Rizzo, R. Cingolani, and G. Gigli. Adv. Mater., 18, 2545 (2006).
- 198. P.O. Anikeeva, C.F. Madigan, J.E. Halpert *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 085434 (2008).
- 199. F. Hide, P. Kozodoy, S.P. Denbaars, and A.J. Heeger, Appl. Phys. Lett. **70**, 2664 (1997).
- 200. H.F. Xiang, S.C. Yu, C.M. Che, P.T. Lai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1518 (2003).
- 201. M. Mazzeo, D. Pisignano, F. Della Sala *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 334 (2003).
- 202. J.L Zhao, J.Y Zhang, C.Y Jiang, J. Bohnenberger *et al.*, J. Appl. Phys. **96**, 3206 (2004).
- 203. S. Coe, W.K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovi\_c, Nature (London) 420, 800 (2002).
- 204. M. Achermann, M.A. Petruska, S. Kos *et al.*, Nature 429, 642 (2004).
- 205. J.L. Zhao, J.A. Bardecker, A.M. Munro *et al.*, Nano Lett. **6**, 463 (2006).
- 206. F.K. Yam and Z. Hassan, Microelectron J 36, 129 (2005).
- 207. M. Yamada, Y. Narukawa, T. Mukai *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L246 (2002).
- 208. L. Qian, Y.,Zheng, J. Xue, and P.H. Holloway, Nature Photonics 5, 543 (2011).
- 209. M. Molaei, M. Marandi, E. Saievar-Iranizad, Journal of Luminescence 132, 467 (2012).
- 210. С.В. Иванов, А.А. Торопов, С.В. Сорокин и др., ФТП **33(9)**, 1115 (1999).
- 211. А.В. Сахаров, С.В. Иванов, С.В. Сорокин и др., Письма в ЖТФ 23(8), 26 (1997).
- Ю.В. Вандышев, В.С. Днепровский, В.И. Климов, Д.К. Окороков, Письма в ЖЭТФ 54(8), 441 (1991).
- 213. A.A. Lagatsky, C.G. Leburn, C.T.A. Brown *et al.*, Progress in Quant. Elect. **34**, 1 (2010).
- 214. М.М. Зверев, С.В. Иванов, Д.В. Перегудов и др., Квантовая электроника **34(10)**, 909 (2004).
- 215. М. М. Зверев, Н. А. Гамов, Е. В. Жданова и др., Письма в ЖТФ **33(24)**, 1 (2007).
- 216. A. Lebedev, S. Sorokin, A. Toropov *et al.*, Acta Physica Polonica **94(3)**, 421 (1998).
- 217. M.M. Zverev, S.V. Sorokin, I.V. Sedova *et al.*, Phys. Status Solidi (c) **2(2)**, 923 (2005).
- М.М. Зверев, Н.А. Гамов, Е.В. Жданова и др., ΦΤΠ 42 (12), 1472 (2008).

- 219. S.V. Ivanov, A.A. Toropov, S.V. Sorokin *et al.*, J. Cryst. Growth **201–202**, 942 (1999).
- 220. S.V. Ivanov, A.A. Toropov, S.V. Sorokin *et al.*, Appl. Phys. Lett. **74** (4), 498 (1999).
- 221. S.V. Ivanov, J. of Alloys and Compounds **371**, 15 (2004).
- 222. V.I. Klimov, S.A. Ivanov, J. Nanda *et. al.*, Nature **447**, 441 (2007).
- 223. V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, and Su Xu, Science 290, 314 (2000).
- 224. К.В. Захарченко. Д.В. Клинов, К.Е. Мочалов и др., Фотоника и информационная оптика 4, 272 (2004).
- 225. Y. Chan, J.S. Steckel, P.T. Snee *et al.*, Appl. Phys. Lett. 86, 073102-1 (2005).
- 226. S.V. Ivanov, E.V. Lutsenko, S.V. Sorokin *et al.*, J. Cryst. Growth **311**, 2120 (2009).
- 227. K. Ohkuno, H. Oku, Y. Araki *et al.*, J. Cryst. Growth **301–302**, 755 (2007).
- 228. Y. Araki, K. Ohkuno, T. Furukawa, and J. Saraie, J. Cryst. Growth **301–302**, 809 (2007).
- 229. A. Gust, C. Kruse, M. Klude *et al.*, Phys. Stat. Sol. (c) 2(3), 1098 (2005).
- 230. V.V. Tishchenko and A.V. Kovalenko, Fiz. Nizkikh Temperatur **32(12)**, 1545 (2006).
- 231. V.V. Tishchenko and A.V. Kovalenko, Fiz. Nizkikh Temperatur 35(5), 524 (2009).
- 232. О.В. Коваленко, В.В. Тищенко, Фізика і хімія твердого тіла **11 (4)**, 962 (2010).

Одержано 20.04.12

### СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ А2В6

Д.В. Корбутяк, О.В. Коваленко, С.І. Будзуляк, С.М. Калитчук, І.М. Купчак

Резюме

Обзор посвящен анализу процессов люминесценции квантовых точек (КТ) полупроводниковых соединений A2B6, которые в последние десятилетия находят все более широкое применение в различных областях опто- и наноэлектроники. В обзоре приведены результаты работ авторов и литературных данных, посвященных исследованию люминесцентных характеристик КТ в зависимости от их размеров и способов изготовления. Проанализированы фундаментальные зависимости спектров фотолюминесценции ( $\Phi$ Л) KT  $A_2B_6$  от температуры и интенсивности возбуждения. Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований величины экситонного сдвига Стокса в зависимости от размеров КТ. Значительное внимание уделено разработке светодиодов, в т.ч. белых, изготовленных путем синтеза в одной матрице КТ одного и того же химического состава, но разных размеров, или КТ различных материалов, которые характеризуются разной длиной волны излу-

чения. Проанализированы также характеристики низкопороговых лазеров, где наибольших успехов на сегодняшний день достигнуто для KT CdSe и тройных соединений на его основе  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $CdSe_xTe_{1-x}$ .

# LIGHT-EMITTING PROPERTIES OF $\mathrm{A}_2\mathrm{B}_6$ SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS

D.V. Korbutyak<sup>1</sup>, O.V. Kovalenko<sup>2</sup>, S.I. Budzulyak<sup>1</sup>, S.M. Kalytchuk<sup>1</sup>, I.M. Kupchak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(41, Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine),
<sup>2</sup>Oles Honchar Dnipropetrovsk National University
(72, Prosp. Gagarina, Dnipropetrovsk 49010, Ukaraine)

#### Summary

Review is devoted to the analysis of quantum dots (QDs) of the luminescence of  $A_2B_6$  semiconductor compounds which are increas-

ingly used in recent decades in various fields of opto- and nanoelectronics. The review presented the results of works devoted to the study of luminescent properties of QDs depending on their size and methods of fabrication. The fundamental dependences of the photoluminescence spectra (PL) of  $A_2B_6$  QDs on the temperature and the excitation intensity have been analyzed. The results of theoretical and experimental studies of exciton Stokes shift values, depending on the size of QDs, have been presented. Considerable attention is paid to the development of LEDs, including white LEDs, produced by synthesis in a matrix of the same chemical composition QDs but different sizes, or different materials QDs, which are characterized by different wavelengths of emission. The features of low threshold lasers, where the greatest success has been achieved for CdSe QDs and ternary compounds based on it CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> have been analyzed.