

На правах рукописи

Новиков Евгений Александрович

**МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ИЗ
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Курск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Юго-Западный государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Кузьменко Александр Павлович

Официальные оппоненты: **Буга Сергей Геннадьевич**
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории алмазной электроники Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ)» (г. Троицк).

Емельянов Никита Александрович
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (г. Москва)

Защита состоится «23» мая 2024 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.435.01 при Юго-Западном государственном университете по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государственного университета, по адресу: г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94 и на сайте www.swsu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета 24.2.435.01,
к.ф.-м.н., доцент



Кочура Алексей
Вячеславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Технология Ленгмюра-Блоджетт (Langmuir-Blodgett, LB), позволяющая формировать ультратонкие пленочные структуры с высокой степенью структурного совершенства, находит свое практическое применение в различных областях науки и техники: в электронике и схемотехнике, оптике и фотовольтаике, биологии и медицине. По мере развития технологии расширялся диапазон материалов, используемых для получения LB-пленок: жирные кислоты (олеиновая, стеариновая и пр.), жидкие кристаллы, сегнетоэлектрики.

На сегодняшний день одним из перспективных материалов для создания LB-пленок являются полупроводниковые квантовые точки (quantum dots – QDs), которые даже в виде порошков и коллоидных систем (CS) уже нашли свое применение в различных областях науки и техники, благодаря уникальности своих оптических и транспортных характеристик, обусловленной квантово-размерным эффектом – изменением тех или иных свойств материала в зависимости от размера кристалла.

В последнее время активно проводятся исследования и в области центрифугированных (spin coating – SC) пленок из QDs. Несмотря на то, что технология SC для получения пленочных структур давно отлажена, вопрос применения QDs в ней только сейчас получает своё развитие.

Перспективным является не только получение моно- и мультислойных структур на основе QDs, но и их внедрение в конструкцию светоизлучающих устройств. Это обусловлено тем, что пленочные структуры из QDs обладают большим светопоглощением при их минимальной толщине, что способствует миниатюризации вновь создаваемых элементов и устройств. Помимо этого, неоспоримым преимуществом QDs перед традиционными (в том числе органическими) люминофорами является их большее время жизни и гораздо более высокий квантовый выход люминесценции, что даёт значительный выигрыш в КПД светоизлучающего устройства и сроке его службы.

Бесспорным достоинством методов SC и LB является то, что в них явления самоорганизации выполняют основополагающую роль, что отчасти обуславливает повышенное влияние условий реализации. Так, методом SC формируются достаточно однородные и вместе с тем весьма чувствительные к влажности воздуха и поверхности подложки тонкие пленки из QDs. В методе LB высокоупорядоченность моно- и мультислойных структур обеспечивается управляемым ЭВМ молекулярным конструктором при условии контроля по изотермам сжатия формирующихся гетерофазных слоев.

Существующий уровень разработанности темы исследования свидетельствует о перспективности применения пленок Ленгмюра-Блоджетт, характеризующихся высокой однородностью, низкой шероховатостью и достаточно сильной (при определенных условиях) адгезией к поверхности-носителю, в различных областях науки и техники, что подчеркивает **актуальность**, научную и практическую важность работ по созданию и исследованию таких структур.

Цель диссертационной работы: по результатам комплексной характеристики центрифугированных и ленгмюровских нанопленочных структур из

стабилизированных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS установить физические закономерности их формирования в зависимости от внешних температурных, механических воздействий и размерно-эмиссионные свойства люминофоров YAG:Ce³⁺, дополненных пленками QDs.

Объекты исследования: SC- и LB-пленки из полупроводниковых QDs CdSe/CdS/ZnS, люминофоры из алюминий-иттриевого граната, допированного трехвалентными ионами церия – Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG:Ce) с пленками из QDs.

Предмет исследования: сплошность, упорядоченность, наноструктурирование и кинетические особенности формирования SC- и LB-моно- и мультислоев из QDs, концентрационные (Ce³⁺) и размерные влияния кристаллических частиц люминофоров на фотолюминесценцию YAG:Ce.

В соответствии с целью работы были сформулированы и решались следующие **задачи:**

- исследовать CS стабилизированных QDs тройной системы – CdSe/CdS/ZnS;
- установить механизмы формирования методами SC- и LB- нанопленок из стабилизированных QDs CdSe/CdS/ZnS;
- определить рациональные параметры формирования нанопленки из QDs CdSe/CdS/ZnS методами SC и LB;
- с привлечением широкого арсенала наноинструментальных методов провести комплексную характеристику созданных микро- и нанопленочных структур;
- выявить кристаллические и химические структурные особенности получаемых нанопленок и предложить качественную физическую модель их формирования;
- установить влияние размеров частиц люминофоров YAG:Ce, концентрации Ce³⁺ и включений из QDs на фотолюминесценцию.

Методология и методы исследования. Для достижения поставленной цели и решения связанных с ней задач была применена методология, в соответствии с которой последовательно осуществлялось установление: эффективных значений концентрации CS QDs, частоты и длительности вращения ротора центрифуги в методе SC; объема CS QDs, скорости движения барьеров и температуры субфазы в методе LB для формирования стабильных моно- и мультислоев путем их комплексной характеристики с привлечением различного наноинструментария: брестерской микроскопии (BAM), малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS), атомно-силовой (AFM), растровой (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной, конфокальной оптической (CM) микроскопий, спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния света (RS), ИК-Фурье спектроскопии (FTIR), рентгеновской дифрактометрии (XRD), термостатирования; влияния размеров частиц люминофоров и концентрации в них Ce³⁺ на фотолюминесценцию YAG:Ce с помощью микроспектрального флуоресцентного, энергодисперсионного (EDX) и гониофотометрического анализов.

Научная новизна результатов исследования.

1. Впервые в режиме *in situ* изучена кинетика формирования ленгмюровских монослоев из QDs CdSe/CdS/ZnS, позволившая выявить механизм гексагонального упорядочения как предвестника коллапса, адекватно описанный в рамках комбинаторно-геометрического анализа.

2. Доказано действие дискретного механизма формирования LB-моно- и мульти-слоев, представленного совокупностью интервалов стабильного существования ленгмюровских пленок из QDs в зависимости от температуры водной субфазы, скорости движения барьеров, объема наносимой CS.

3. Впервые установлен размерно-эмиссионный механизм стокового сдвига фотолюминесценции: коротковолнового – для частиц с размерами менее 10 мкм и с малой концентрацией и длинноволнового – при размерах более 10 мкм с повышенной концентрацией свыше $\sim 0.2\%$.

Положения, выносимые на защиту.

1. Последовательность структурирования центрифугированных и ленгмюровских пленок из стабилизированной CS квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в виде «наночастицы – агрегаты из нанокластеров – агломераты» зависит от концентрации, скорости сближения барьеров и температуры.

2. Формирование моно- и многослойных однородных пленок достигается на режимах – вращения $4 \div 9$ тыс. об/мин в течение 10 минут при центрифугировании и с объемом не более 4 мкл CS на скорости сближения барьеров 1 мм/мин при комнатной температуре субфазы в методе Ленгмюра-Блоджетт.

3. Наноструктурная характеристика центрифугированных и ленгмюровских пленок из QDs тройной системы – CdSe/CdS/ZnS удовлетворяет условию их агрегативной устойчивости $dG^s/dS^s < 0$.

4. Зависимости микроспектральных $\lambda_{em}(d)$ и энергетических $I_{max}(d)$ характеристик для люминофоров YAG:Ce с включениями из QDs тройной системы – CdSe/CdS/ZnS определяются размерно-эмиссионными зависимостями.

Практическая значимость исследования: результаты работы, полученные на квантовых точках CdSe/CdS/ZnS, могут быть распространены на процессы формирования микро- и наноструктурирования центрифугированных и ленгмюровских гетерофазных моно- и многослойных пленок для изготовления оптических датчиков, сенсоров, светодиодов, элементов и устройств фотоники или их прототипов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается задействованным в работе наноинструментарием, который представлен современным оборудованием с высокой точностью измерений и контроля, а также их согласованием с результатами, опубликованными в научной литературе другими авторами.

Апробация работы. Основные материалы работы были представлены на: 2-й Международной научной конференции молодых ученых «Исторические, философские и методологические проблемы современной науки» 20 мая 2019 г. (Курск); X Всероссийской научно-практической конференции «Нанотехнологии: образование, наука, инновации» 10 – 11 октября 2019 г. (Курск); XV Международной научно-практической конференции «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации» 19 – 20 марта 2020 г. (Курск); Международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100) 17 – 19 августа 2020 г. (Екатеринбург); XVIII региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и

прикладные исследования, образование» 10–12 ноября 2020 г. (Хабаровск); 3-й Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства» 15 декабря 2023 г. (Курск).

Личный вклад автора. Все изложенные в диссертационном исследовании результаты были получены автором лично или при его непосредственном участии. Автором были спланированы и осуществлены эксперименты по получению SC- и LB-нанопленок. Их дальнейшие исследования методами атомно-силовой микроскопии, рамановской и инфракрасной Фурье-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии проводились автором непосредственно; для прочих упомянутых в работе методов была произведена пробоподготовка. Автором лично были проведены математические расчеты, описывающие структурирование SC- и LB-пленок. Автор принимал участие в анализе спектров, дифрактограмм, микроскопических изображений и электронограмм пленочных образцов.

Публикации. По теме диссертации было опубликовано 13 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и 2 – в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus.

Соответствие паспорту научной специальности. Содержание, направленность диссертационной работы и ее основные научные результаты соответствуют паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, а именно:

п. 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности»;

п. 5 «Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения»;

п. 6. «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами».

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и обозначений и списка литературы, включающего 198 наименования, в том числе 139 иностранных источников. Работа изложена на 158 страницах, содержит 88 рисунков, 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность научной проблемы, в рамках которой проводятся диссертационные исследования, определены цели и задачи работы. Приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая значимость полученных результатов, их апробация на научных конференциях, в публикациях по теме диссертации.

Первая глава является обзорной, составляющей основу для дальнейшего рассмотрения. Она посвящена описанию физической природы QDs. В ней обоснована перспективность получения и исследования наноструктур, которые в силу квантового

размерного эффекта обладают специфическими физическими, химическими и функциональными характеристиками. Показано, что с точки зрения разнообразия и уникальности характеристик наиболее перспективными представляются исследования полупроводниковых наноструктур, которые условно можно разделить на три основные группы: квантовые плоскости, квантовые нити и квантовые точки – QDs. Рассмотрены механизмы фотолюминесценции QDs. Показано, что улучшить оптоэлектронные характеристики QDs можно добавлением внешней оболочки (одной или нескольких). Детально рассмотрен процесс синтеза и стабилизации QDs методом горячей инъекции с указанием его достоинств по сравнению с прочими методами синтеза. Синтезированные данным методом и стабилизированные триоктилфосфином (TOP) или его оксидом (ТОРО) коллоидные QDs оказываются идеально приспособленными для формирования из них SC- и LB-пленок, которые в силу своей наноразмерности способствуют миниатюризации электронных и оптических устройств на их основе.

Вторая глава посвящена описанию использованного аппаратного обеспечения, методик получения и аналитических методов исследования CS QDs CdSe/CdS/ZnS и формируемых из нее SC- и LB-пленок. Рассмотрены физические особенности и применимость методов характеризации CS QDs (SAXS, BAM) и сформированных из нее нанопленок (AFM, XRD, SEM, PEM, RS, FTIR) с учетом малости и размеров частиц в CS и толщины получаемых покрытий.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов структурирования SC-пленок из CS QDs.

Пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS формировались с помощью центрифуги «MiniSpin» (Eppendorf, Германия). В ее типовой конфигурации угол наклона ячеек для микропробирок составляет 45° с плоскостью вращения. QDs из CS капельным методом наносились на кремниевую (100) подложку размером 4×7 мм, поверхность которой была подвергнута плазменной очистке при низком давлении. С помощью специально изготовленного на 3D-принтере держателя подложка внутри микропробирки ориентировалась строго перпендикулярно к оси вращения (рисунок 1).



Рисунок 1 – Расположение подложки в микропробирке

После запуска центрифуги происходило удаление избытка CS с подложки. Для описания движения QDs при SC было составлено уравнение для выделенной малой области CS, учитывающее центробежную силу – $F_\omega = r\omega^2 m$ (r – расстояние от подложки до оси вращения, ω – циклическая частота вращения, m – масса CS, заключенной в выделенную область) и противодействующую ей силу вязкого трения, убывающую с высотой слоя капли – $F_\eta \sim 1/z$:

$$m\ddot{x} = m\omega^2 x - \eta S \frac{\dot{x}}{z}, \quad (1)$$

которое после преобразований приняло вид:

$$\ddot{x} + \frac{\eta V}{mzh} \dot{x} - \omega^2 x = 0. \quad (2)$$

Здесь V – объём капли CS QDs, h – ее высота, которую считали постоянной в силу малого ($\sim 23^\circ$) угла смачивания подложки каплей.

Решая дифференциальное уравнение (2), нашли, что траектория движения выделенной области CS, описывается уравнением:

$$x(t) = x_0 e^{\frac{m\omega^2 zh}{\eta V} t}. \quad (3)$$

Как видно из уравнения (3), слои CS, прилегавшие к подложке ($h \rightarrow 0$), слабо подвергались действию центробежной силы ($x(t) \rightarrow x_0$) за счёт сильного адгезионного сцепления, что свидетельствовало о возможности их упорядочения в плотноупакованный поли-, а возможно, и монослой.

Соотношение сил F_ω и F_η , рассмотренное в цилиндрических координатах (r, θ, z) , позволило также получить временную зависимость высоты слоя CS:

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2}{3\eta} h_0^2 t}}, \quad (4)$$

где ρ – плотность CS. Из выражения (4) несложно видеть, что асимптотой для всего семейства кривых $h(t)$ вне зависимости от ω является прямая $h = 0$, то есть максимальное утонение SC-покрытия достигается всегда, а рост частоты ω центрифугирования лишь ускоряет этот процесс. В реальности же при $\omega \rightarrow 0$ уменьшение h происходит за конечное время за счет естественного испарения растворителя из капли CS; при $\omega \rightarrow \infty$ центробежная сила многократно превосходит силу адгезионного сцепления пленки с подложкой – пленка перестает существовать; при умеренных ω в силу испарения остатков растворителя CS, гидродинамического движения QDs и тепловой диффузии в CS всегда возникает градиент концентрации QDs, приводящий к зародышеобразованию, в результате чего пленка приобретает характерную шероховатую структуру. В целях достижения максимально возможной однородности SC-пленки при ее минимальной, сопоставимой с характерным размером одной QD толщине методом факторного анализа выбиралась частота вращения ротора центрифуги (ω), его длительность (t) и концентрация CS (C). Качество сформированной методом SC пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS определялось без привлечения трудоемких и высокоточных (например, зондовых) методов. Для этого была разработана оригинальная методика анализа монохроматизированных (черно-белых) конфокальных изображений как растровых графических объектов (рисунок 2, *a*), где интенсивность каждого пикселя оценивалась по шкале от 0 (чёрный) до 255 (белый). Попиксельный анализ каждого конфокального изображения и построение на этой основе статистических распределений проводился в графическом редакторе Gimp (v. 4.3.8). На основе таких

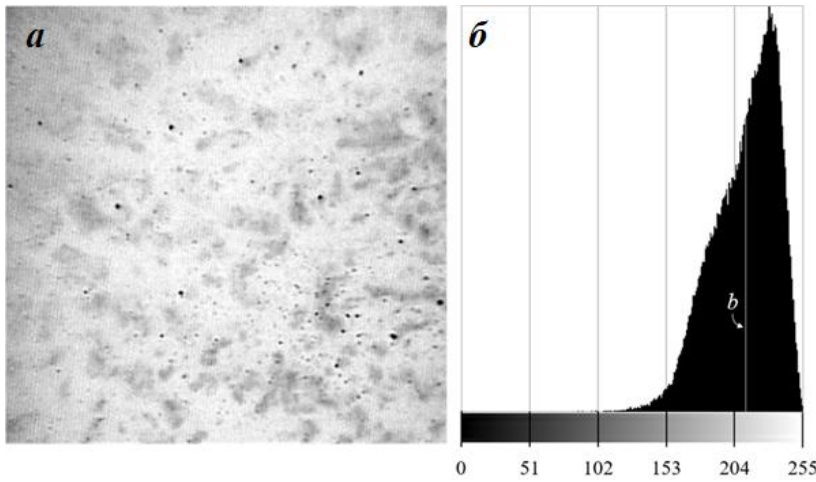


Рисунок 2 – Монохроматизированное конфокальное изображение SC-пленки из QDs (*a*) и распределение его пикселей по оттенкам серого (*б*)

распределений (рисунок 2, *б*) было рассчитано математическое ожидание, характеризующее среднюю яркость изображения – b (от англ. brightness – «яркость»), и среднеквадратическое отклонение яркости – σ . Параметр b напрямую связан с толщиной пленки: с увеличением толщины уменьшается интенсивность отраженного от пленки света вследствие эффекта полного внутреннего отражения. Именно поэтому величины яркости конфокального изображения

и толщины пленки, а также среднеквадратического отклонения и равномерности нанесения считались попарно взаимозаменяемыми, что позволило в дальнейшем оперировать лишь величинами b и σ . Так, были построены их частотные зависимости при различных концентрациях CS – C и длительностях SC – t .

В режиме умеренных частот вращения ротора центрифуги ($4 \div 9$ тыс. об/мин), достаточно больших концентраций CS ($\sim 10\%$) и длительного воздействия на нее центробежной силы (~ 10 минут) был получен график (рисунок 3, *a*), который, начиная с некоторой скорости, определяемой составом и концентрацией CS, принимает постоянное значение, соответствующее яркости конфокального изображения очищенной подложки без какого-либо покрытия, а график на рисунке 3, *б* иллюстрирует минимальное и практически постоянное стандартное отклонение яркости изображения. (Доказано, что в этом случае достигается). Иными словами, в указанном режиме SC произошло максимальное утонение пленочного покрытия при максимальной его равномерности.

Сформированная таким образом SC-пленка была исследована методами AFM и ТЕМ высокого разрешения. Как видно из рисунка 4, *a*, на котором представлено AFM-изображение структуры SC-нанопленки из QDs, процесс упорядочения наблюдался

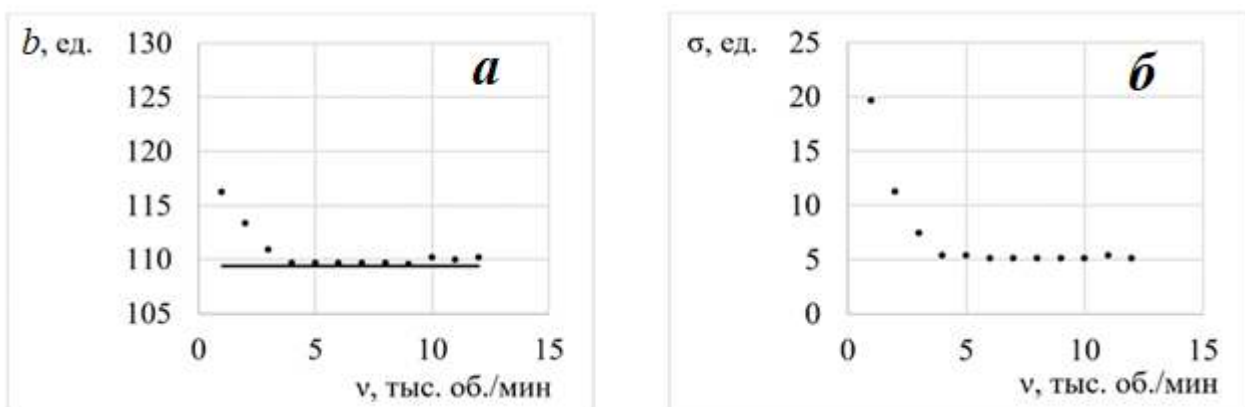


Рисунок 3 – Частотные зависимости средней яркости монохроматизированных конфокальных изображений SC-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS и стандартного отклонения яркости

вплоть до наноразмерного уровня. При этом латеральные размеры кластерных агломератов составляли ~ 100 нм. Они были сформированы из агрегированных нанокластеров с латеральными размерами ~ 30 нм и высотой ~ 4 нм, что совпадало с измерениями, полученными с помощью ТЕМ в режиме высокого разрешения (рисунок 4, б). Наличие четких дифракционных рефлексов, обусловленные брэгговским рассеянием на отдельных узлах кристалла, и концентрических колец, соответствующих межatomным плоскостям, характерным для соединения CdSe/CdS/ZnS (вставка на рисунке 4, б), свидетельствовало и кристалличности структур в SC-пленках из QDs.

Наличие нанокластеров в SC-пленке свидетельствовало о наноструктурировании, основанном на процессе коагуляции в CS. Доказательством применимости данного механизма является наличие в CS QDs катионов кадмия Cd^{2+} и цинка Zn^{2+} , а также аниона кислорода O^{2-} , что предопределяет повышенную склонность к коагулированию, что вытекает из уравнения потенциала Гиббса:

$$dG^s = dU^s - TdS^s, \quad (5)$$

(G^s – потенциал Гиббса, U^s – полная энергия коагулянтов, S^s – энтропия их поверхности), в котором при коагуляции $dU^s \rightarrow 0$, и решающий вклад в dG^s принадлежит энтропийной составляющей dS^s :

$$dG^s/dS^s < 0. \quad (6)$$

Таким образом Выражение (6) определяет устойчивость коагулировавших QDs в CS.

Коагулянты могут быть разрушены, будучи помещенными на границу раздела «воздух–вода». В этом случае их dU^s скачкообразно изменится ввиду действия сил поверхностного натяжения. Так как точка контакта капли CS сопоставима с размером QDs, то $U_{\text{QD}}^s = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 4\pi R_{\text{QD}}^2 \ll U_{\text{коаг}}^s = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 4\pi R_{\text{коаг}}^2$, что объясняет распад коагулянтов на отдельные QDs при нанесении их на поверхность воды.

В четвертой главе приведено детальное описание основных узлов и функциональных взаимосвязей молекулярного конструктора KSV NIMA 2002, использованного для осаждения пленок из QDs методом Ленгмюра-Блоджетт; проиллюстрирована последовательность состояний ленгмюровского монослоя, определяющих плотность

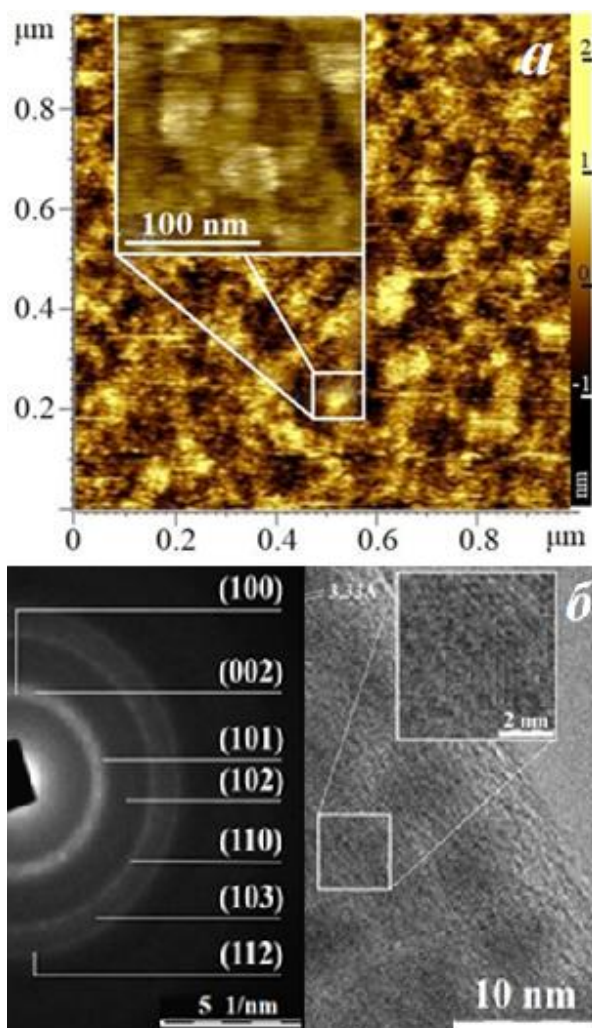


Рисунок 4 – Изображения SC-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS: AFM (а) и многомасштабное ТЕМ (б) с электронограммой на вставке

упаковки QDs: «газ» → «жидкость» → «жидкий кристалл» → «твёрдое тело», где состояние «газ» означает возможность свободного дрейфа QDs по границе раздела, а «твёрдое тело» – состояние с их максимально плотной упаковкой.

С целью установления параметров формирования ленгмюровских пленок из QDs CdSe/CdS/ZnS было получено и проанализировано семейство временных $\pi(t)$ -изотерм, где изменяемыми параметрами выступали объем аликвоты CS – $V_{ал}$, скорость движения барьеров – v_b и температура субфазы, поддерживаемая термостатом – T_c .

При неизменных значениях скорости сближения барьеров $v_b = 5$ мм/мин и температуры субфазы $T_c = 25^\circ\text{C}$, поддерживаемой термостатом, были получены временные

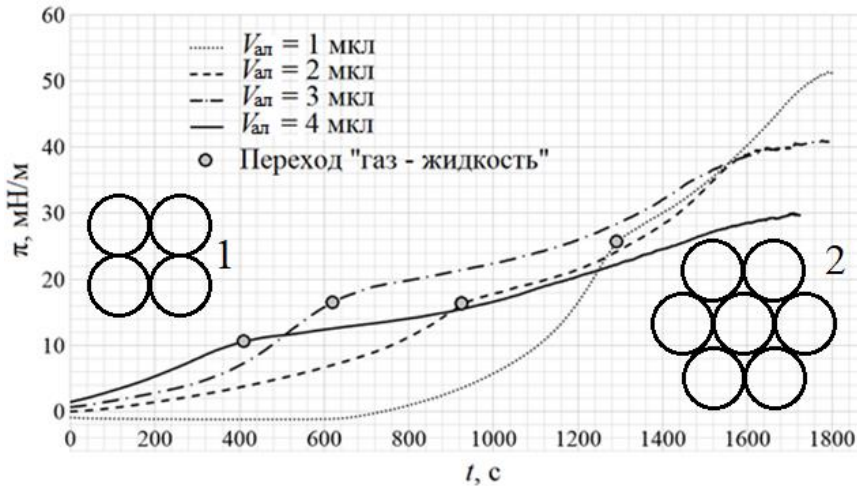


Рисунок 5 – $\pi(t)$ -изотермы при указанных объемах наносимой CS QDs CdSe/CdS/ZnS с отмеченными точками фазовых переходов «газ–жидкость»

развертки изотерм сжатия для CS QDs CdSe/CdS/ZnS объемом $V_{ал} = 1; 1.5; 2; 3, 4$ и 5 мкл, типичный вид которых частично представлен рисунком 5. При этом было установлено, что при $V_{ал} < 2$ мкл пленка в своем свободном состоянии (до сближения барьеров) сформирована преимущественно из тетрагональных структур как наиболее вероятных (вставка 1), а при бóльших объемах в силу ограниченности размеров ленгмюровской ванны становятся доминирующими структуры гексагонального типа упаковки QDs (вставка 2) – HPS. Однако сближение барьеров нарушает неустойчивое равновесие, характерное для тетрагональных структур, при любых, даже малых значениях $V_{ал}$, и пленка рано или поздно придет к состоянию плотной HPS-упаковки, причем чем больше $V_{ал}$ будет нанесено на поверхность субфазы, тем быстрее QDs формируют плотноупакованный монослой. Эмпирически установлено, что в пределах имевшейся в нашем распоряжении ленгмюровской ванны формировать LB-пленки из более, чем 4 мкл CS QDs нецелесообразно.

На основе геометрических построений был проведен аналитический расчет координат барьеров Δd в положении, когда сформированная между ними пленка имеет HPS-структуру, а также соответствующего момента времени t :

$$\Delta d = \frac{1}{2} \left(d_{\max} - \frac{\xi V_{ал}}{w} \right), \quad t = \frac{1}{2v} \left(d_{\max} - \frac{\xi V_{ал}}{w} \right), \quad (7)$$

где d_{\max} – расстояние между барьерами в их исходном положении, w – ширина ленгмюровской ванны, $\xi = 2R_{QD}^2 n \sqrt{3}$ – специально введенная константа, характеризующая данную CS QDs и учитывающая ее концентрацию – n и радиус QD – R_{QD} . Согласно (7), формирование упаковки HPS-типа в LB-пленке, значительно опережает ее коллапс, который сопровождается взаимным проникновением друг в друга стабилизирующих оболочек смежных QDs и возможной деформацией самих QDs, что и было

зафиксировано с помощью XRD (данный метод также позволил зафиксировать вюрцитную wz и сфалеритную sph фазы кристаллических структур QDs). Результаты расчетов деформации межплоскостных расстояний Δa с использованием формулы Вульфа – Брегга, а также полученные из уравнения Дебая-Шеррера размеры областей когерентности и коэффициенты текстуры T нанопленок QDs приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетные размеры областей когерентности (L), коэффициента текстуры (T) и изменений межплоскостных расстояний Δa для LB-пленки из QDs

Компонент пленки	L , нм (2.2)		T (4.12)		Δa , % (4.14)	
	(100)	(110)	(100)	(110)	(100)	(110)
CdSe	1.84	8.41	0.90	0.76	-4.41	0.05
CdS			0.52	0.67	0.47	4.27
ZnS			0.56	0.68	9.30	-20.55

Значения Δa оказались знакопеременными. Это свидетельствует о том, что в процессе формирования мультислойных нанопленок LB из QDs имеет место как сжимающие ($\Delta a < 0$), так и растягивающие ($\Delta a > 0$) деформации. Характерно, что наиболее сильно деформирование и изменение знака Δa отмечается в плоскости (100), вдоль которой происходит сжатие нанопленки барьерами в установке KSV NIMA, а также вдоль (110), которая включает свободные от барьеров стороны нанопленки.

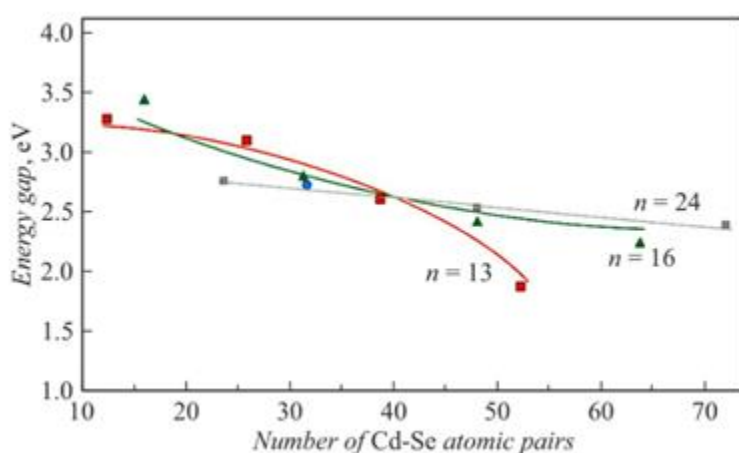


Рисунок 6 – Результаты моделирования

тестовые расчеты. На рисунке 6 показаны расчетные значения ширины запрещенной зоны $\Delta E(n)$ для трех модификаций структуры в CdSe при кратном увеличении числа образующих атомов Cd и Se – n . С ростом размера частиц от 0.5 до 1.2 нм отмечено уменьшение расчетных ΔE от 3.3 до 2.2 эВ. При экстраполяции количества пар Cd–Se до 130 частиц они увеличивались по размеру до 2 нм и приобретали преобладающую структуру типа «вюрцит».

В целях установления рациональной скорости движения барьеров v_b также было получено семейство изотерм сжатия при скоростях 1 мм/мин, 5 мм/мин и 9 мм/мин. Их анализ на предмет флуктуаций поверхностного давления позволил построить количественные распределения флуктуаций по их значениям (рисунок 7). Был отмечен рост числа и интенсивности флуктуаций по мере увеличения скорости барьеров, что свидетельствует о явной тенденции к возрастанию подвижности QDs,

Общность кристаллических структур всех входящих в QDs соединений CdSe, CdS, ZnS позволяет провести модельные расчеты для двух наиболее характерных устойчивых структур: гексагональной (wz) и кубической (sph). На примере структуры wz -CdSe в соответствии с теорией функционала плотности в программном пакете FHI96md на основе псевдопотенциалов из пакета FHI98pp были проведены

имеющей деструктивный характер для формирования LB-пленки. Это позволило сделать выбор в пользу минимальных значений скорости: не более 1 мм/мин.

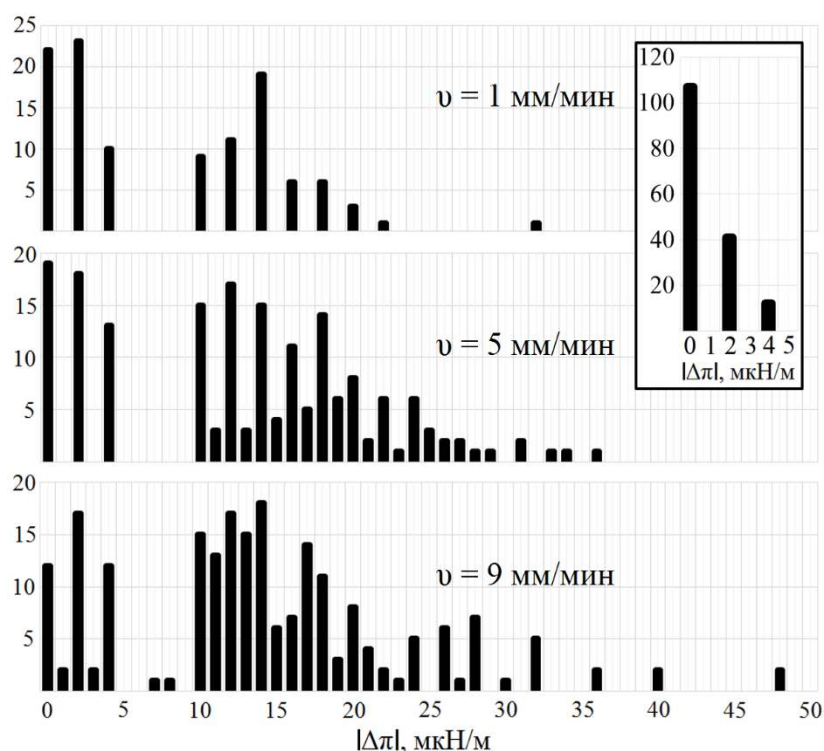


Рисунок 7 – Статистическое распределение флуктуаций поверхностного давления, полученное на основе анализа первых 500 секунд формирования LB-монослоев при скорости барьеров 1, 5 и 9 мм/мин (на вставке – статистическое распределение флуктуаций при

Структура пленки характеризуется достаточно высокой степенью упорядоченности, что подтверждается ее 3D-изображением (вставка II), на котором максимальный перепад высот по z -координате достигал порядка 2 нм. Также на вставке II рисунка 9

выделены фрагменты наноструктурных образований из QDs с тригональным, тетрагональным, и гексагональным упорядочением. Как видно из вставки I, содержащей гранулометрический анализ, латеральные размеры формирующихся структур изменялись от 4 до 12 нм. На вставке III детально показана одна из структур из вставки II. Проведена линия, вдоль которой с помощью графического редактора Gimp

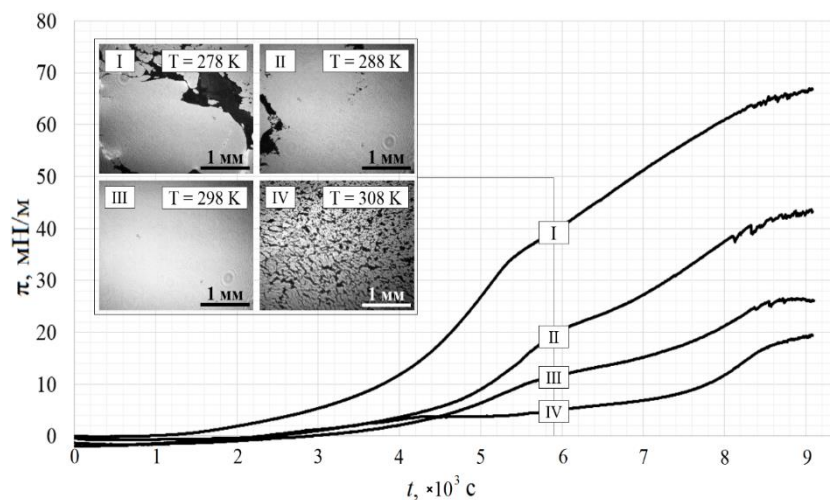


Рисунок 8 – Семейство $\pi(t)$ -изотерм сжатия LB-пленок из QDs при различных температурах субфазы с соответствующими ВАМ-изображениями

Установление рациональной температуры субфазы – T_c достигалось совмещением $\pi(t)$ -изотерм при $T_c = 278, 288, 298$ и 308 К ($V_{ал} = 1$ мкл и $v_б = 1$ мм/мин) с ВАМ-изображениями, полученными спустя 98 минут 15 секунд после начала эксперимента (использованы формулы (7)). Как видно из рисунка 8, наиболее качественное монослойное покрытие возникало при $T_c = 298$ К – комнатной температуре.

Наноструктурирование однослойной ленгмюровской пленки из, сформированной при установленных параметрах ($V_{ал} = 1$ мкл, $v_б = 1$ мм/мин, $T_c = 298$ К) из CS QDs представлено ее AFM-изображением (рисунок 9).

построен высотный профиль поверхности одной QD. Общая длина линии составила 25 Å. Четко видно, что профиль изменений интенсивности вдоль нее изменяется с периодом порядка 0.5 нм. Этот размер согласуется с толщиной стабилизирующей оболочки ТОРО – 0.7 нм. Однако, нарушение сплошности, которое все же имеет место быть, вызвано, по нашему мнению, влиянием сорбированного на ТОРО ксилола (растворителя CS), который удерживается за счет гидрофобного взаимодействия с октильными радикалами в составе стабилизатора.

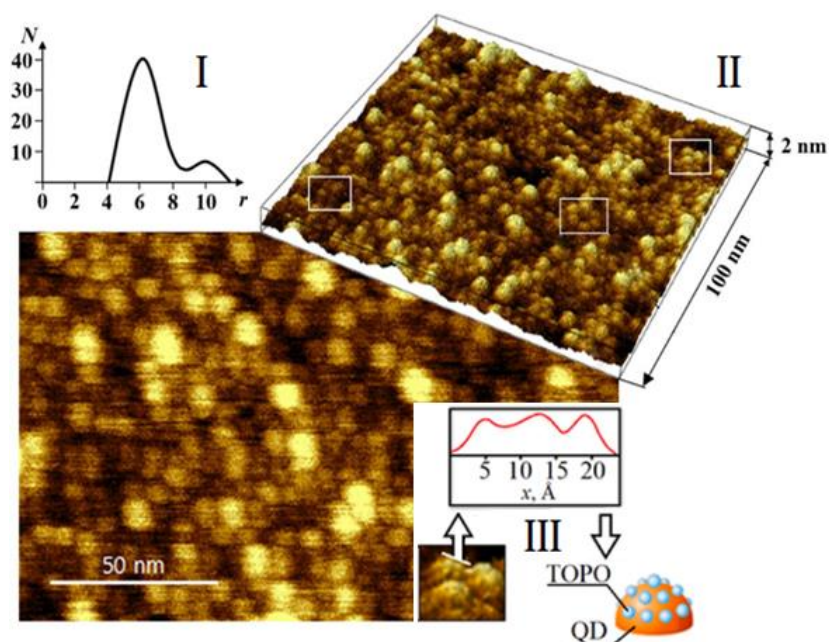


Рисунок 9 – AFM-изображение монослойной LB-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS; на вставках: I – гранулометрическое распределение QDs, II – 3D вид, III – тригональная структура из QDs

В пятой главе рассмотрена история становления светодиодных (LED) технологий. Проиллюстрирован принцип работы LEDs на органических люминофорах и LEDs на QDs. Показано преимущество последних с точки зрения светотехнических характеристик (внутренней и внешней квантовых эффективностей, индекса цветопередачи и цветовой температуры). Для установления потенциальных возможностей повышения светотехнических характеристик LEDs за счет использования QDs проведен анализ особенностей строения частиц люминофоров на основе иттрий-алюминиевого граната, допированного церием (YAG:Ce), отечественного (образец №1) и зарубежного (образец №2) производства.

Для люминофоров YAG:Ce были получены их SEM-изображения (рисунок 10). На вставках детально показаны морфологические особенности поверхности частиц в составе люминофоров с увеличением в 10^3 (вставка I) и 10^4 (вставка II) раз. Наличие у частиц огранки свидетельствует об их кристалличности, которая выражена наиболее ярко в образце №2.

Из представленных SEM-изображений установлены наиболее часто встречаемые размеры частиц люминофоров, а также квантили их распределения D_{10} , D_{50} и D_{90} , указывающие размер, ниже которого находятся 10%, 50% или 90% всех частиц. Эти данные занесены в таблицу 2.

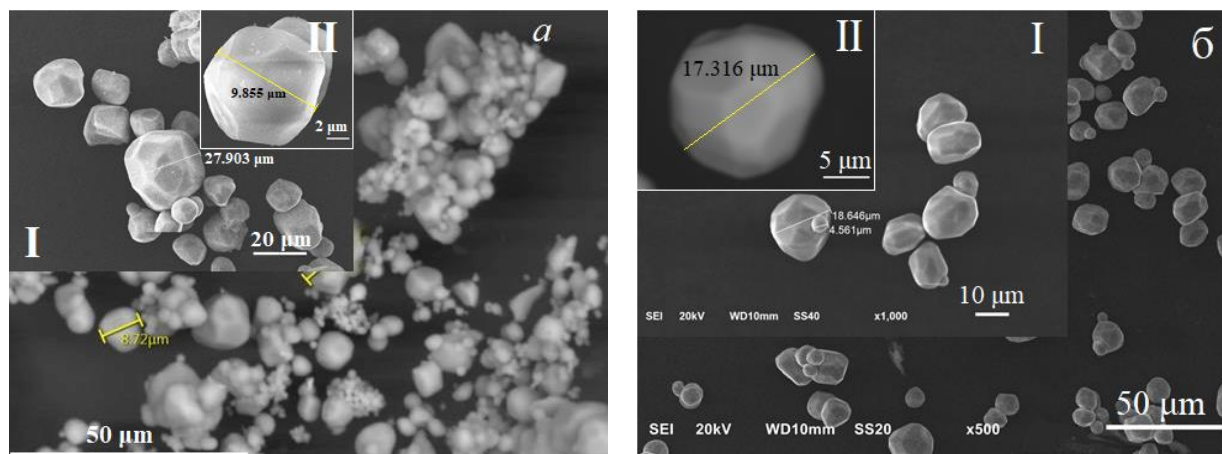


Рисунок 10 – Характерные SEM-изображения кристаллических частиц люминофоров YAG:Ce в образцах: №1 – а, №2 – б

Таблица 2 – Гранулометрический состав люминофоров

Номер образца	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм	Ширина распределения, %	N_{max} , мкм
1	10,6	16	24,2	85	12
2	10,3	14,9	20	65	12

Для исследования фотолюминесценции (PL) на флуоресцентном микроскопе ($\lambda_{ex} = 473$ нм, спектральное разрешение 0.8 см^{-1}) из каждого образца был выбран массив частиц разного размера (не менее 20 штук). Как оказалось, интенсивность PL I_{em} , несмотря на свой вероятностный характер (рисунок 11), имела размерную зависимость. Характер зависимости $I_{em}(d)$ позволил аппроксимировать ее линейной функцией: $I_{em} = kd$. Коэффициенты k могут оказаться весьма близкими к вероятностям возбуждения PL: p_1 – для 1-го образца и p_2 – для 2-го: $k_1 \sim p_1$ и $k_2 \sim p_2$.

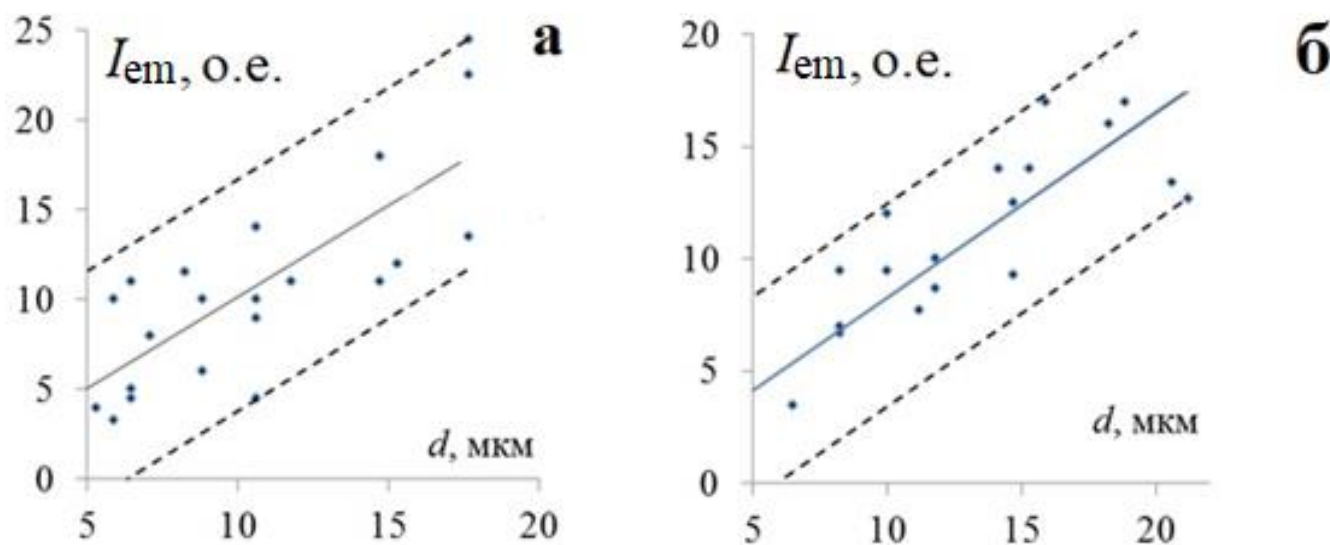


Рисунок 11 – Зависимость интенсивности PL от размера кристаллических частиц в люминофорах образцов №1 – а, №2 – б

По нашему предположению, вероятностный характер $I_{em}(d)$ может быть связан с условиями твердофазного синтеза, когда ионы Ce^{3+} распределяются по частицам люминофора неравномерно.

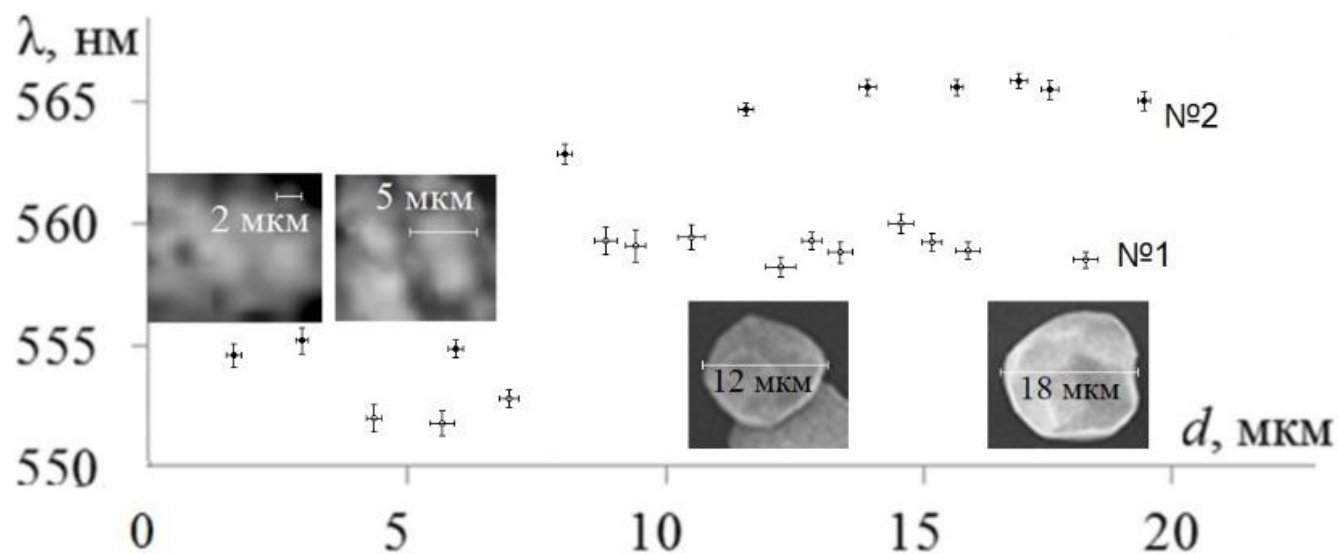


Рисунок 12 – Экспериментальные данные микроспектральных исследований влияния размеров единичных кристаллических частиц люминофоров YAG:Ce в образцах №1 и №2

Результаты исследований размерной зависимости спектральных (λ_{em}) характеристик люминофоров YAG:Ce в образцах №1 и №2 представлены на рисунке 12, из которого видно, что при размерах частиц YAG:Ce $10 \div 25$ мкм (образец №1) и $10 \div 20$ мкм (образец №2) зависимость $\lambda_{em}(d)$ не изменялась, приобретая характер насыщения: в образце №1 – $\lambda_{em} = 560$ нм, а в образце №2 – $\lambda_{em} = 565$ нм. Это означало, что ширина энергетической щели между основным и возбужденным состоянием в обоих образцах была постоянной. Однако для частиц меньшего размера вплоть до минимальных – 4 мкм (образец №1) и 2 мкм (образец №2) – на зависимости $\lambda_{em}(d)$ наблюдался стоксов сдвиг в сторону более коротких длин волн: $\lambda_{em1} = 550$ и $\lambda_{em2} = 555$ нм. Это обусловлено тем, что сокращение количества атомов сопровождается усилением поля лигандов, что приводит к электрон-фононному взаимодействию с переходом электрона на ловушечный уровень вблизи 5d (рисунок 13). По мере увеличения размера примесные ионы Ce^{3+} замещают собой ионы Y^{3+} в

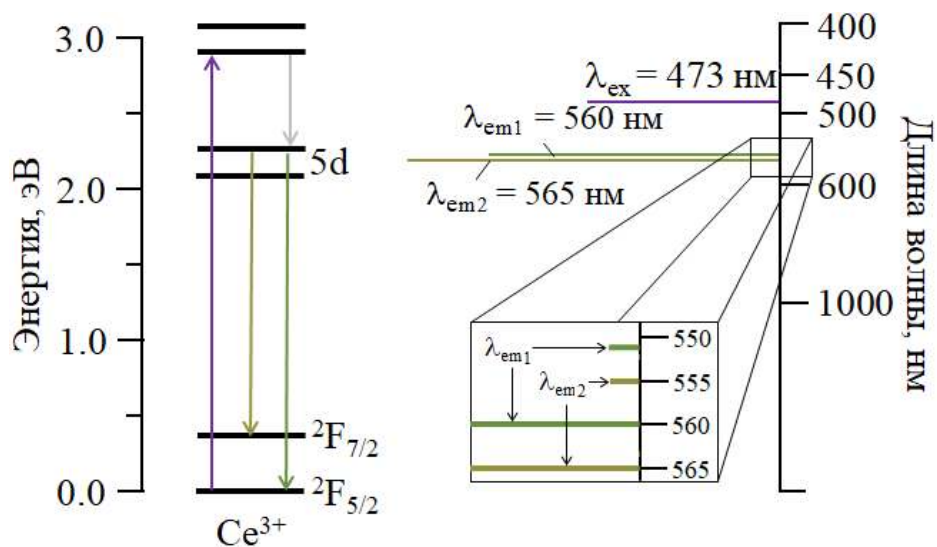


Рисунок 13 – Качественный физический механизм формирования коротковолнового λ_{em1} и длинноволнового λ_{em2} сдвигов излучений

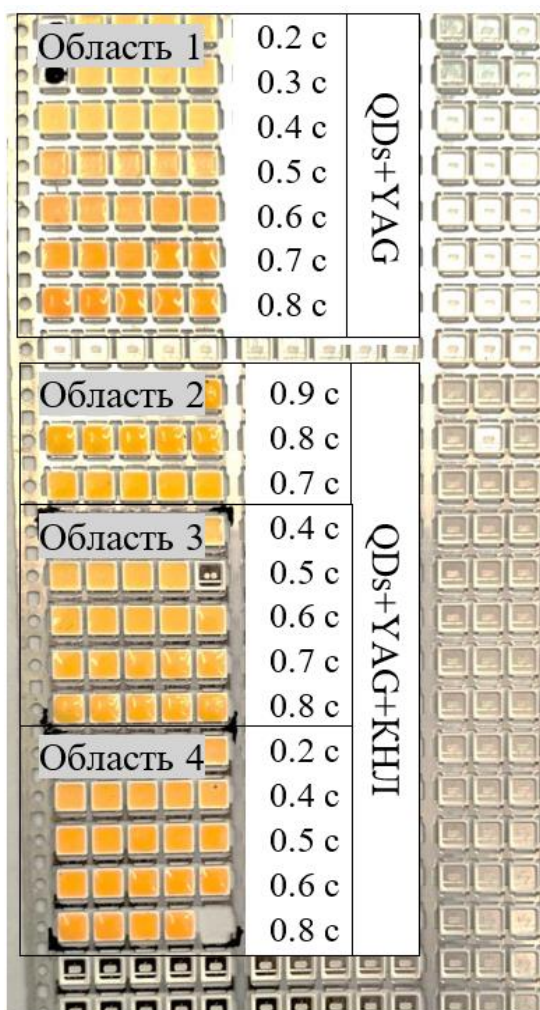
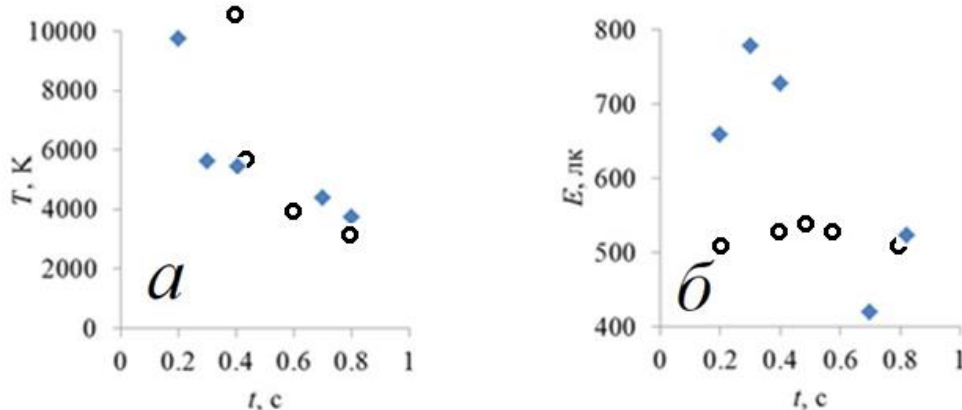


Рисунок 14 – LED-матрица, вид и время внесения QDs в серии образцов для исследований

структуре YAG за счет энтропийной «движущей силы». Увеличенная таким образом концентрация активатора Ce^{3+} (свыше $\sim 0.2\%$) становится причиной смещения максимума PL в длинноволновую область за счет увеличения реабсорбции собственного излучения ионами Ce^{3+} , а также ее все более медленного затухания, связанного с участием в процессах релаксации точечных дефектов, например, кислородных вакансий, которые могут выступать в качестве ловушек для носителей заряда.

LED на основе YAG:Ce был помещен в оптически прозрачную двухкомпонентную смолу с наполнителем из ультрадисперсного диоксида кремния SiO_2 (свет от источников на основе SiO_2 получается более «мягким» за счёт рассеяния на оптических неоднородностях силикона, представленных, прежде всего, флуктуациями его плотности, а также возможным наличием пустот) и QDs: 1) с добавлением красного ($\lambda = 600$ нм) нитридного люминофора – YAG + QDs + KHL – 65 штук; 2) без KHL – 35 штук. С помощью импульсного насоса-дозатора варьировалось время дозированного внесения QDs в матрицы гель-люминесцентной смеси при формировании LED, которое изменялось от 0.2 до 0.8 сек (область 1 на рисунке 14). Таким же путем

формировались LED на основе YAG + QDs + KHL, обозначенные на рисунке 14 областями 2, 3 и 4. С помощью портативного спектроколориметра определялись светоотдача R_a (уровень соответствия естественному свету), индекс цветопередачи красного цвета R_9 (свет с высокими R_9 максимально приближен к естественному), цветовая температура T и освещенность E на расстоянии 13 см от LED.



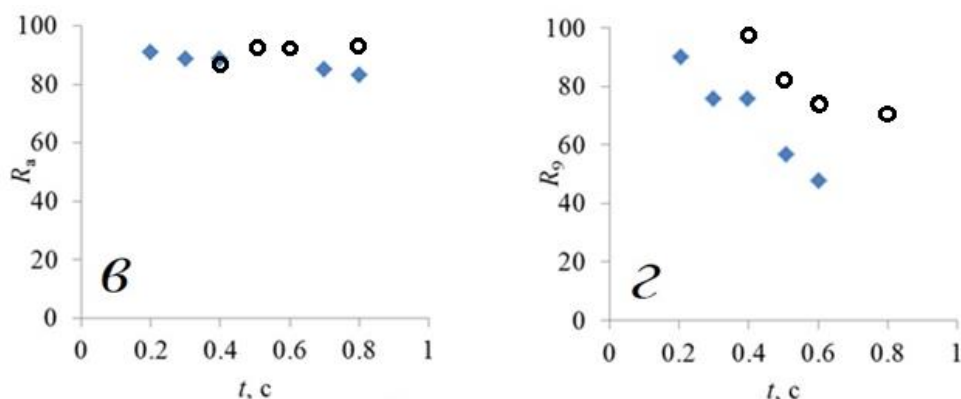


Рисунок 15 – Зависимости от времени дозирования смеси YAG + QDs (♦) и YAG + QDs + КНЛ (○) t цветовой температуры (а), освещенности (б), индексов R_a (в) и R_9 (з)

Наиболее предпочтительный для человека нейтральный белый цвет с температурой T_c от 3200 до 4500 К был получен при времени дозирования 0.7 и 0.8 с (рисунок 15, а) с величиной освещенности E , равной 510 и 454 лк соответственно (рисунок 15, б), индексами цветопередачи R_a более 80 (рисунок 15, в) и индексом цветопередачи красного цвета R_9 около 50 (рисунок 15, з). С добавлением КНЛ стал заметен рост индекса цветопередачи R_a с 91 до 93 (рисунок 15, ж) при изменении R_9 с 76 до 70 (рисунок 15, з). Уменьшение R_9 можно объяснить, во-первых, меньшей концентрацией КНЛ и агрегацией QDs, во-вторых, оптическим рассеянием между QDs и КНЛ, в-третьих, неоптимизацией пиковой длины волны QDs для R_9 . Сдвиг цвета LEDs на основе ИАГ + QDs + КНЛ от 10800 до 3619 К (рисунок 15, д) обусловлен более обратимым фототермическим гашением QDs.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты по формированию и характеристике центрифугированных и ленгмюровских нанопленок из коллоидной системы стабилизированных триоктилфосфиноксидом квантовых точек CdSe/CdS/ZnS позволили определить следующие практически значимые параметры для нанесения нанопленок методами: spin-coating (центрифугирования) – 4 ÷ 9 тыс. об/мин, время обработки – 10 минут, концентрация – 10%; Ленгмюра-Блоджетт – объем не более 4 мкл на объем ванны – 1.08×10^6 мм³, скорость сближения барьеров – 1 мм/мин при комнатной температуре субфазы.

2. Разработанная оригинальная методика анализа растровых конфокальных изображений нанопленок из QDs CdSe/CdS/ZnS позволяет определять эффективные управляющие параметры для формирования с высокой степенью наноструктурного совершенства методами: spin-coating – концентрацию CS, частоту и длительность процесса; Ленгмюра-Блоджетт – поверхностную концентрацию квантовых точек, скорости сближения барьеров и температура субфазы.

3. При исследовании коллоидной системы из стабилизированных триоктилфосфиноксидом QDs CdSe/CdS/ZnS установлена ее достаточно высокая исходная монодисперсность, которая нарушается за счет действия коагуляционного механизма с формированием агломератов с диаметром около 10 нм, существенно затрудняющем формирование spin-coating-пленок, тогда как на границе «воздух-вода» эти агломераты разрушаются на отдельные квантовые точки, что способствует повышению однородности ленгмюровских нанопленок.

4. Методы комбинаторной геометрии позволяют аналитически рассчитывать момент времени и положение подвижных барьеров молекулярного конструктора KSV Nima 2002, при которых заключённый между ними лангмюровский монослой из квантовых точек приобретает структуру с гексагональной плотной упаковкой (максимально возможной) в геометрических размерах лангмюровской ванны (по длине и ширине) путем задания характеристик коллоидной системы (объёма, концентрации и размера частиц).

5. Получаемые сплошные и однородные по структуре и составу лангмюровские пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS с характерным размером частиц $4 \div 8$ нм со стабилизирующей оболочкой толщиной 0.7 нм из триоктилфосфиноксида формируются из кластеров (до 100 нм) и нанокластеров (до 30 нм).

6. Кристаллическое упорядочение в пленках из QDs CdSe/CdS/ZnS в виде как вюрцитной, так и сфалеритной фаз с учетом химической структуры стабилизирующей оболочки триоктилфосфиноксида свидетельствуют о влиянии примесных периодических включений сорбированного ксилола на поверхностях QDs.

7. Введение QDs CdSe/CdS/ZnS в качестве компонента в светоизлучающие устройства способствует повышению индекса цветопередачи.

8. На спектр фотолюминесценции кристаллических частиц люминофора на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного церием – $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ существенно влияет размерно-эмиссионный механизм, вызывающий стоксов сдвиг как в коротковолновую (для частиц с размерами менее 10 мкм и с малой концентрацией), так и длинноволновую (при размерах более 10 мкм с повышенной концентрацией свыше ~ 0.2 %) области оптического спектра.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В журналах, индексируемых в WoS и Scopus:

1) Novikov E., Kuzmenko A., Pugachevskii M., Rodionov V., Zavodinsky V., Gorkusha O., Krylsky D., Than M. M. Spatiotemporal analysis of structured Langmuir films formed from stabilised CdSe/CdS/ZnS quantum dots // *Materials Letters*. – 2023. – V. 333. – P. 133472.

2) Кузьменко А. П., Пугачевский М. А., Родионов В. В., Заводинский В. Г., Горкуша О. А., Сүй А. В., Аникин Д. П. Многомасштабное структурирование квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в центрифугированных и лангмюровских пленках // *Журнал технической физики*. – 2023. – Т. 93. – № 8. – С. 1134-1142.

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК:

3) Кузьменко А. П., Новиков Е. А., Пугачевский М. А., Емельянов В. М., Шутяева О. И. Центрифугированные пленки из микрокапсулированных квантовых точек CdS// *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. – 2019. – Т. 9. – №3. – С. 88 – 107.

4) Кузьменко А. П., Новиков Е. А., Родионов В. В., Кузько А. В., Аникин Д. П., Крыльский Д. В. Кинетика формирования лангмюровских пленок из стабилизированных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. – 2021. – Т. 11. – №2. – С. 86 – 103.

5) Кузьменко А. П., Локтионова И. В., Абакумов П. В., Новиков Е. А., Сизов А. С., Кузько А. В. Особенности поляризации лангмюровских пленок титаната бария при

электрическом воздействии // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2022. – Т. 12. – №1. – С. 174 – 189.

6) Кузько А. В., Кузько А. Е., Кузьменко А. П., Корниенко Н. Е., Новиков Е. А., Зубарева М. О. Состав и физико-механические свойства терморепактивных стеклопластиков // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2022. – Т. 12. – № 3. – С. 105-117.

7) Новиков Е. А., Кузьменко А. П., Родионов В. В., Емельянов В. М., Аникин Д. П., Неручев Ю. А. Влияние концентрации Ce^{3+} и размеров кристаллических частиц YAG на фотолюминесценцию // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2024. – Т. 14. – №1. (в печати)

В других изданиях:

8) Новиков Е. А. Плёнки Ленгмюра-Блоджетт: история создания и перспективы применения // Исторические, философские и методологические проблемы современной науки: Сборник статей 2-й Международной научной конференции молодых ученых. Курск, 20 мая 2019 г. – С. 48 – 52.

9) Новиков Е. А., Шутяева О. И., Кузьменко А. П. Центрифугированные пленки из квантовых точек CdS // Современные материалы, техника и технологии. – 2019. – № 2 (23). – С. 168 – 174.

10) Новиков Е. А., Кузьменко А. П. Кинетика формирования стабилизированных квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в ленгмюровские пленки // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: Сборник научных трудов XV-ой Международной научно-практической конференции. Курск, 19-20 марта 2020 г. – С. 217 – 223.

11) Кузьменко А. П., Чухаева И. В., Абакумов П. В., Новиков Е. А. Особенности переключения поляризации в ленгмюровских пленках BaTiO_3 // Сборник тезисов Международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100). Екатеринбург, 17 – 19 августа 2020. – С. 206 – 207.

12) Новиков Е. А., Кузьменко А. П., Крыльский Д. В., Дежуров С. В. Ленгмюровские монослои (CdSe/CdS/ZnS)/ SiO_2 из коллоидных квантовых точек // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XVIII региональной научной конференции, Хабаровск, 10–12 ноября 2020 г. / под ред. А. И. Мазура и К. А. Драчева; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Тихоокеанский государственный университет. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2020. – С. 137 – 141.

13) Новиков Е. А., Конорева В. С., Омелин В. А. Кинетика формирования центрифугированных плёнок из коллоидной системы наночастиц // Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства: сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции (15 декабря 2023 года); Юго-Зап. гос. ун-т. Курск: Изд-во ЗАО «Университетская книга», 2023. – С. 125 – 129.

Подписано в печать 21.03.2024 г. Формат 60×84/16. Печать офсетная.

Усл. печ.л. 1.0. Тираж 100 экз. Заказ

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94