

Юго-Западный государственный университет

На правах рукописи

Новиков Евгений Александрович

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

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Курск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	10
1.1 Размерный эффект в полупроводниковых наноструктурах	10
1.2 Оптические и электронные свойства квантовых точек	15
1.3 Синтез и стабилизация квантовых точек.....	20
1.4 Ленгмюровские и центрифугированные пленки из квантовых точек.	23
1.5 Применение квантовых точек и структур на их основе.....	27
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПЛЕНОК ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS	29
2.1 Малоугловое рентгеновское рассеяние	29
2.2 Зондовая микроскопия.....	31
2.3 Рентгеновская дифрактометрия.....	37
2.4 Электронная микроскопия	39
2.5 Рамановская и ИК-Фурье спектроскопии.....	44
ГЛАВА 3. ЦЕНТРИФУГИРОВАННЫЕ НАНОПЛЕНКИ ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТОРО	49
3.1 Кинетика формирования SC-нанопленок.....	49
3.2 Параметры формирования SC-нанопленок	54
3.3 Морфология и кристаллическая структура SC-нанопленок.....	60
ГЛАВА 4. ЛЕНГМЮРОВСКИЕ НАНОПЛЕНКИ ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТОРО	67
4.1 Получение нанопленок методом LB	67
4.2 Параметры формирования LB-нанопленок.....	74
4.3 Комплексная характеристика LB-нанопленок.....	85
4.4 Модельные расчёты кристаллических структур CdSe/CdS/ZnS	95
ГЛАВА 5. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ФОТОНИКЕ.....	98
5.1 Светодиоды на органических люминофорах	98
5.2 Светодиоды на квантовых точках	101

5.3 Фотолюминесценция люминофора на основе YAG:Ce	104
5.4 Использование квантовых точек для изменения характеристик светодиодов	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. 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. Столь широкий спектр возможностей внедрения ленгмюровских пленок возможен за счет точного контроля их толщины, высокой однородности, низкой шероховатости и достаточно сильной (при определенных условиях) адгезии пленки к поверхности-носителю [1]. По мере развития технологии расширялся диапазон материалов, используемых для получения LB-пленок: жирные кислоты (олеиновая, стеариновая и пр.), жидкие кристаллы. А относительно недавно в качестве поверхностно-активных соединений стали использоваться нанокристаллы (например, сегнетоэлектрической природы), которым химическими методами придаются лиофобные (в частности, гидрофобные) свойства [2].

На сегодняшний день одним из перспективных материалов для создания LB-пленок являются полупроводниковые квантовые точки (quantum dots – QDs), которые благодаря уникальности своих оптических и транспортных характеристик уже нашли свое применение в различных областях науки и техники даже в виде порошков и коллоидных систем (colloidal system – CS) [3 – 5]. Специфичность свойств QDs обусловлена квантово-размерным эффектом – изменением тех или иных свойств материала в зависимости от размера кристалла, ярким проявлением которого стала размерная зависимость положения пика PL (photoluminescence – PL) QDs.

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, и работы [6, 7] демонстрируют прекрасную приспособленность QDs для SC-технологии.

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 PL, что даёт значительный выигрыш в КПД светоизлучающего устройства и сроке его службы [8].

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 [9]. В методе LB высокоупорядоченность моно- и мультислойных структур обеспечивается управляемым ЭВМ молекулярным конструктором при условии контроля по изотермам сжатия формирующихся гетерофазных слоев [10].

Исследованиям оптических и электрических свойств нанопленочных слоев из QDs на поверхности жидко- или твердофазной подложки посвящены многие работы, к примеру [4, 10]. Однако, на наш взгляд, отсутствуют всесторонние исследования процессов формирования и переноса LB-монослоев из QDs на жидкофазных субфазах и SC пленок на твердофазных подложках, в том числе, люминофоры QDs, кинетики их наноструктурирования и пространственной упаковки в зависимости от стабилизирующей оболочки, условий периодических внешних воздействий температуры и давления, что прямо указывает на их **актуальность**.

Объекты исследования: SC- и LB-пленки из полупроводниковых QDs CdSe/CdS/ZnS, люминофоры из алюминий-иттриевого граната, допированного трехвалентными ионами церия – $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) с пленками из QDs.

Предмет исследования: сплошность, упорядоченность, наноструктурирование и кинетические особенности формирования SC- и LB-моно- и мультислоев из QDs, концентрационные (Ce^{3+}) и размерные влияния кристаллических частиц люминофоров на PL YAG:Ce.

Цель работы: по результатам комплексной характеристики SC- и LB-нанопленочных структур из стабилизированных QDs CdSe/CdS/ZnS установить: физические закономерности их формирования в зависимости от внешних температурных, механических воздействий; размерно-эмиссионные свойства люминофоров YAG:Ce, дополненных пленками QDs.

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

- исследовать CS стабилизированных QDs CdSe/CdS/ZnS;
- установить механизмы формирования методами SC и LB нанопленок из стабилизированных QDs CdSe/CdS/ZnS;
- определить рациональные параметры нанопленки из QDs тройной системы CdSe/CdS/ZnS и 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 Ce^{3+} и включений из QDs на PL.

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 SC- и LB- моно- и мультислоев из QDs; влияния размеров частиц люминофоров и концентрации в них Ce^{3+} на PL YAG: Ce^{3+} путем их комплексной характеристики с привлечением различного наноинструментария: брьюстерской микроскопии (Brewster angle microscope – BAM), малоуглового рентгеновского рассеяния (small-angle x-ray scattering – SAXS), атомно-силовой (atomic-force microscopy – AFM), растровой (scanning electron microscopy – SEM) и просвечивающей transmission electron microscopy – TEM) электронной, конфокальной оптической (confocal microscopy – CM) микроскопий, спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния света (raman spectroscopy – RS), ИК-Фурье спектроскопии (Fourier-transform infrared spectroscopy – FTIR), рентгеновской дифрактометрии (x-ray diffraction – XRD), термостатирования, микроспектрального флуоресцентного, энергодисперсионного (energy-dispersive X-ray – EDX) и гониофотометрического анализов.

Научная новизна:

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 мультислоев, 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 стоковского сдвига фотолюминисценции: коротковолнового – для частиц с размерами менее 10 мкм и с малой концентрацией и длинноволнового – при размерах более 10 мкм с повышенной концентрацией свыше ~0.2 %.

Положения, выносимые на защиту:

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

2. Формирование моно- и мультислойных 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 коллоидной системы на скорости сближения барьеров 1 мм/мин при комнатная температура субфазы в методе Ленгмюра-Блоджетт.

3. Наноструктурная характеристика SC- и LB-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: результаты работы, полученные на квантовых точках CdSe/CdS/ZnS, могут быть распространены на процессы формирования микро- и наноструктурирования центрифугированных и ленгмюровских гетерофазных моно- и мультислойных 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, 2 – в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, а также 6 публикаций по материалам конференций.

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

ГЛАВА 1. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

1.1 Размерный эффект в полупроводниковых наноструктурах

Прошло немногим более шестидесяти лет с тех пор, как дальновидный американец Ричард Фейнман (Richard Feynman) предложил сосредоточиться на исследовании областей, соизмеримых с размерами атомов. Вскоре в научных словарях появился термин «нанотехнологии», что ознаменовало собой смещение научных интересов от массивных тел к материалам, размеры которых хотя бы по одному направлению не превышают 100 нм. По-настоящему живой интерес к исследованию таких структур начал проявляться в странах-локомотивах мировой экономики в 90-х годах XX века. В первую очередь, это обусловлено активной разработкой и внедрением программно-аппаратного инструментария в процесс исследования физических явлений на наноразмерном уровне [12].

Сегодня наряду с модернизацией методологий исследования наноструктур совершенствуются и технологии их получения. Перспектива развития в данном направлении очевидна: помимо вклада в фундаментальную область физических знаний, становится возможной разработка материалов с заданными свойствами для их дальнейшего применения в таких сферах, как медицина (диагностика и лечение злокачественных новообразований) [13, 14], промышленность (оптимизация производства) [15], электроника и схемотехника (миниатюризация различных устройств и их элементов) [1, 16], оптика и фотовольтаика (улучшение насыщенности и глубины цвета) [17, 18].

В прикладном аспекте особый интерес вызывают оптические и электронные свойства наноструктур, обусловленные квантовым размерным эффектом. Под квантовым размерным эффектом подразумевают возникновение специфических электрических, магнитных, механических и прочих свойств, а также их изменение при наличии внешних силовых полей или химических примесей при переходе с макро- на микро- и наноуровень. Иными словами, физические, химические и

функциональные характеристики материалов, взятых в микроскопических объемах, значительно отличаются от аналогичных свойств объемных или сыпучих материалов из того же вещества [19 – 21]. С точки зрения разнообразия и уникальности характеристик наиболее перспективными представляются исследования полупроводниковых наноструктур.

Пионерской работой в области полупроводниковых структур с размерами несколько десятков ангстрем является работа А. И. Екимова, А. Л. Эфроса и А. А. Онущенко [22], впервые осуществивших контролируемый синтез полупроводниковых нанокристаллов. К слову, спустя почти четыре десятилетия достижение А. Екимова было по достоинству оценено: в 2023 году он, а также Л. Брюс (L. Brus, США) [23] и М. Бавенди (M. Bawendi, США) [24], стали лауреатами Нобелевской премии по химии с формулировкой «За открытие и синтез квантовых точек».

Немногим позднее на основе их результатов было доказано модифицирование электронных уровней вещества при переходе на наноуровень [23, 25, 26], которое и получило название квантового размерного эффекта [20], заключающегося в дискретизации электронной подсистемы. Более того, можно добиться желаемой степени этой дискретности, варьируя, например, форму или размеры наноструктур химическими методами.

Все существующие на сегодняшний день полупроводниковые наноструктуры можно разделить на три основные группы. Критерием принадлежности к той или иной группе являются размеры области локализации свободных носителей заряда.

Пусть имеется объемное тело с габаритами $a \times b \times c$, причем каждое из измерений составляет $\sim 10^{-6}$ м или более (рисунок 1.1, а). Энергетический спектр $g(E)$ такого тела непрерывен (рисунок 1.1, б): большое количество атомов полупроводникового кристалла, каждый из которых имеет свои энергетические уровни, в совокупности создает сплошной энергетический спектр:

$$g(E) = \frac{m^* \sqrt{2m^* E}}{\pi^2 \hbar^3}; \quad E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (1.1)$$

(m^* – эффективная масса электрона, k_x, k_y, k_z – проекции волнового вектора на соответствующие пространственные направления).

Ограничив теперь данное тело в одном из пространственных направлений ($a \sim 10^{-10} \div 10^{-6}$ м), получим квазидвумерную структуру, называемую квантовой плоскостью или квантовой ямой (рисунок 1.1, б). Соизмеримость «глубины» квантовой ямы с длиной волны де Бройля носителей заряда приводит к появлению энергетических подзон:

$$g(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 a} \sum_i \Theta(E - E_i); \quad E = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi^2 n^2}{a^2} + k_y^2 + k_z^2 \right) \quad (1.2)$$

($\Theta(E - E_i)$ – ступенчатая функция; $i, n \in \mathbb{N}$), что графически отобразится в виде ступенчатой ломаной (рисунок 1.1, в).

Ограничение еще одного измерения (a и $b \sim 10^{-10} \div 10^{-6}$ м) позволит получить квазиодномерную структуру – так называемую квантовую нить или квантовую проволоку (рисунок 1.1, в). Спектр квантовых нитей, как и в предыдущем случае, также представляет собой совокупность подзон, но уже не двумерных, а одномерных (рисунок 1.1, ж):

$$g(E) = \frac{\sqrt{2m^*}}{\pi \hbar a b} \sum_{i,j} \Theta(E - E_{i,j})^{\frac{1}{2}}; \quad E = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi^2 n_1^2}{a^2} + \frac{\pi^2 n_2^2}{b^2} + k_z^2 \right) \quad (1.3)$$

($i, j, n_1, n_2 \in \mathbb{N}$).

Наконец, минимизировав последнее измерение (a, b и $c \sim 10^{-10} \div 10^{-6}$ м), получим квазиульмерную структуру – QD (рисунок 1.1, г). Энергетический спектр QD представляет собой лишь совокупность дискретных уровней:

$$g(E) = \frac{2}{abc} \sum_{i,j,k} \Theta(E - E_{i,j,k})^{\frac{1}{2}}; \quad E = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi^2 n_1^2}{a^2} + \frac{\pi^2 n_2^2}{b^2} + \frac{\pi^2 n_3^2}{c^2} \right) \quad (1.4)$$

($i, j, k, n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{N}$). Такой энергетический спектр характерен и для обособленного атома (рисунок 1.1, з). Именно поэтому QDs иначе называют «искусственными атомами».

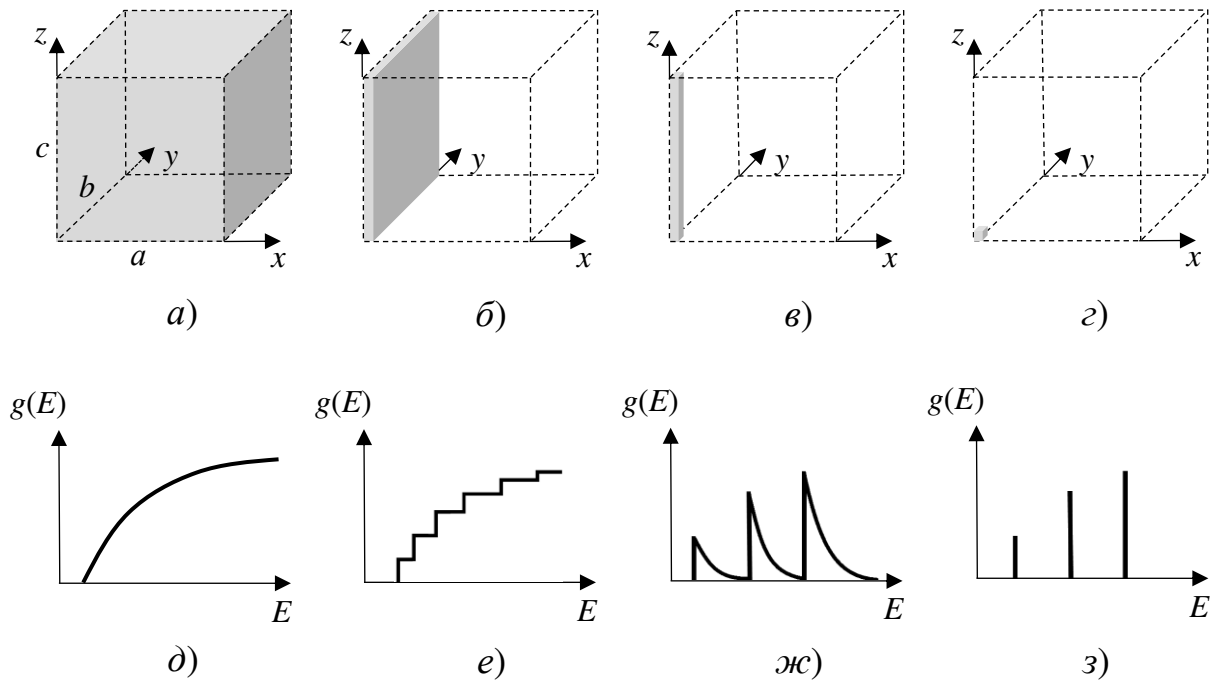


Рисунок 1.1 – Пространственное ограничение полупроводниковых структур: *a* – объемный полупроводник, *б* – квантовая плоскость, *в* – квантовая нить, *г* – QD; энергетические спектры: *д* – объемного тела, *е* – квантовой плоскости, *ж* – квантовой нити, *з* – QD.

Важно отметить, что приведенная классификация является условной и обобщенной, ведь каждая разновидность квантовых структур включает в себя множество вариаций. Например, квантовая плоскость может иметь форму свитка [27], квантовые нити – форму призмы или цилиндра, а разнообразие форм QDs поистине широко: сферические, эллипсоидальные, кубические, пирамидальные и даже звездчатые [28].

Пространственное ограничение приводит не только к дискретизации энергетических уровней, но и к увеличению ширины запрещенной зоны как энергии, необходимой для создания электрон-дырочной пары, иначе называемой экситоном Бора (N. Bohr) [29, 30]. Его радиус может быть выражен как

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (1.5)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость полупроводника, e – элементарный заряд, m_e^* и m_h^* – эффективная масса (масса с поправкой на воздействие со стороны кристаллической решётки) электрона и дырки соответственно. Численное значение радиуса экситона Бора характеризует то, насколько сильно проявляется эффект квантового ограничения для нанобъекта с данными размерами. В объемном полупроводнике экситон не имеет ограничений на пространственное перемещение, так как сколь угодно большое (в математическом приближении – несчетное) количество атомов в кристалле не влияет на ширину запрещенной зоны. Как только количество атомов в одном, двух или всех трех пространственных направлениях становится счетным, вклад каждого из них в энергетическую структуру нанобъекта становится существенным, поэтому эффект ограничения будет наиболее сильным лишь в нанокристаллах меньшего размера (рисунок 1.2).

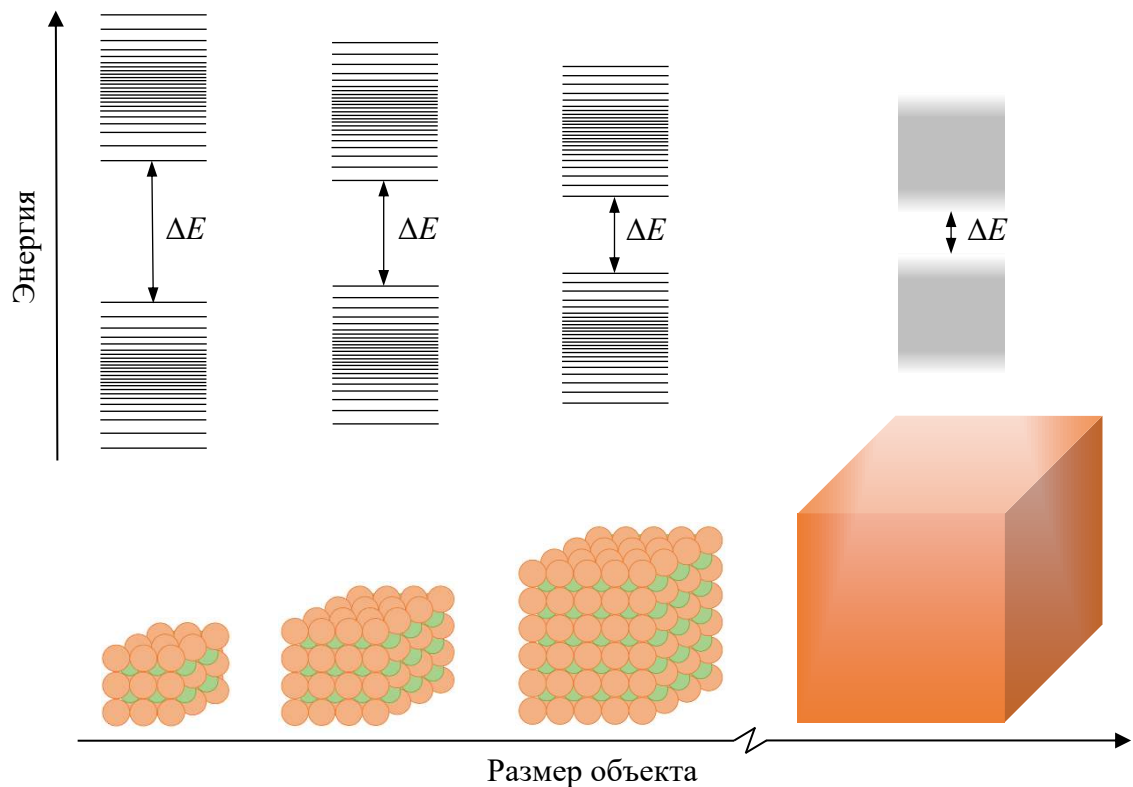


Рисунок 1.2 – Зависимость ширины запрещенной зоны от размера кристалла

Если размер QD соизмерим с величиной r_B или превышает ее, то квантовый размерный эффект проявляется слабо. И, напротив, для более сильного проявления квантового размерного эффекта необходимо, чтобы размер QD уступал радиусу экситона Бора. Например, для селенида кадмия (CdSe) радиус экситона Бора составляет 5.7 нм [31].

1.2 Оптические и электронные свойства квантовых точек

Увеличение ширины запрещенной зоны как следствие квантового размерного эффекта приводит к появлению у нанокристалла специфических оптических (в частности, PL) и транспортных свойств, которые становятся все более ярко выраженными по мере того, как его размеры, уменьшаясь, становятся сопоставимыми с областью локализации пары «электрон – дырка» [23]. При этом изменение радиуса QD даже на 1 Å приводит к значительным изменениям в зонной структуре, что в свою очередь приводит к сдвигу кривых поглощения и PL в ту или иную область оптического спектра. Так, у QDs большего размера кинетическая энергия носителей заряда минимальна, поэтому их спектры смещены в длинноволновую (низкочастотную) область, и наоборот, спектры QDs меньшего размера сосредоточены в коротковолновой (высокочастотной) области шкалы электромагнитных волн видимого диапазона (рисунок 1.3).

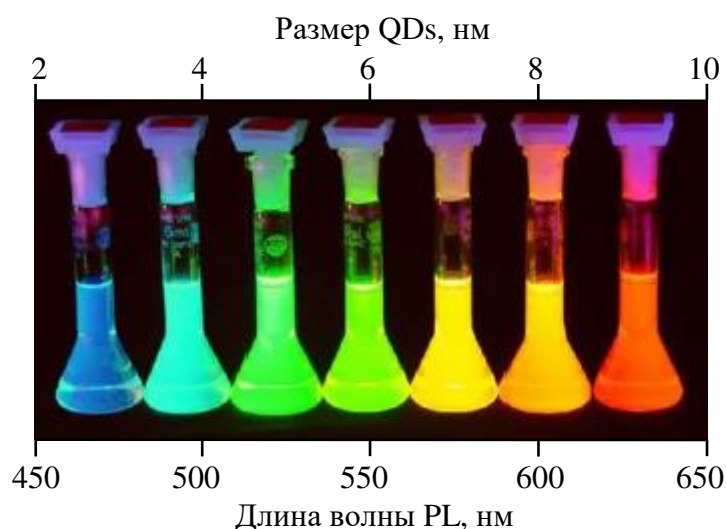


Рисунок 1.3 – Соотношение длины волны PL QDs с их размерами

Исходя из этого, производители QDs получают и реализуют целые линейки нанокристаллов одинакового состава, но разного размера, покрывая тем самым практически всю видимую область спектра. На рисунке 1.4 представлены типичные спектры поглощения и PL полупроводниковых QDs.

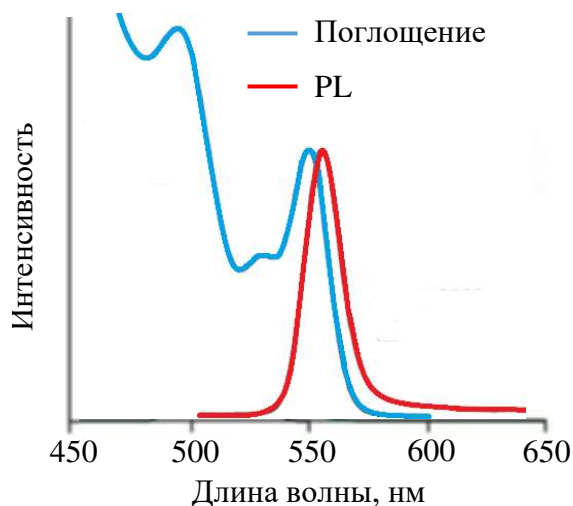


Рисунок 1.4 – Спектры поглощения (синяя кривая) и PL (красная кривая), свойственные полупроводниковым QDs (по данным [32])

В формах спектров поглощения и PL, проиллюстрированных рисунком 1.4, заключается основное преимущество полупроводниковых QDs перед органическими молекулами-люминофорами, для которых характерны зеркально симметричные спектры, подобные тем, что показаны на рисунке 1.5.

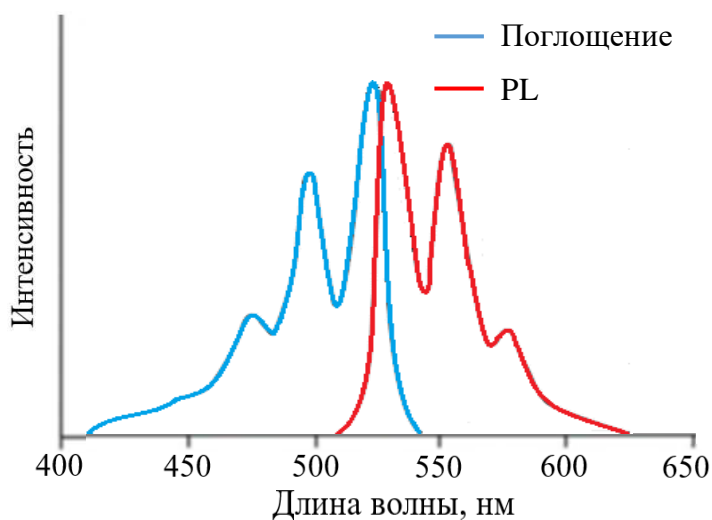


Рисунок 1.5 – Спектры поглощения (синяя кривая) и PL (красная кривая), свойственные органическому люминофору (по данным [33])

Некоторые особенности спектров PL органических люминофоров (пик PL либо нечеток, либо не единственен) затрудняют их практическое использование в качестве оптических элементов. Именно поэтому хорошей альтернативой органическим люминофорам выступают QDs. Относительно узкие спектры их PL практически исключают их взаимное наложение при регистрации сигналов от нескольких источников одновременно [34].

Ввиду неизбежных потерь поглощенной энергии на безызлучательные процессы, например, на переход из одного вращательно-колебательного состояния электрона в другое, энергия испускаемого фотона всегда оказывается меньше поглощенной. По этой причине наблюдается так называемый стоксов сдвиг PL, который, как правило, не превышает 10 нм относительно максимума поглощения. Однако современным полосовым фильтрам достаточно и столь малого сдвига для селективной регистрации PL-сигнала и сигнала-возбудителя.

Испускание фотона может быть обусловлено не только рекомбинацией электрон-дырочной пары (рисунок 1.6, *а*) или релаксацией электрона с высших энергетических уровней валентной зоны в основное состояние (рисунок 1.6, *б*), но и захватом электрона на «ловушечный» уровень, возникающий в запрещенной зоне ввиду нарушения кристаллической структуры полупроводника или наличия в нем примесей, с последующей рекомбинацией из этого состояния в валентную зону (рисунок 1.6, *в*). Такая PL получила название ловушечной [35], рекомбинационной [36] или дефектной [30]. Данный тип PL доминирует лишь при большом количестве ловушек на поверхности QD, а спектр характеризуется неоднородным уширением и сильным смещением в длинноволновую область. Как показано в исследованиях [30, 35], «время жизни» ловушечной PL превышает время рекомбинации электрон-дырочной пары ($\sim 10^{-9}$ с) на 2 – 3 порядка.

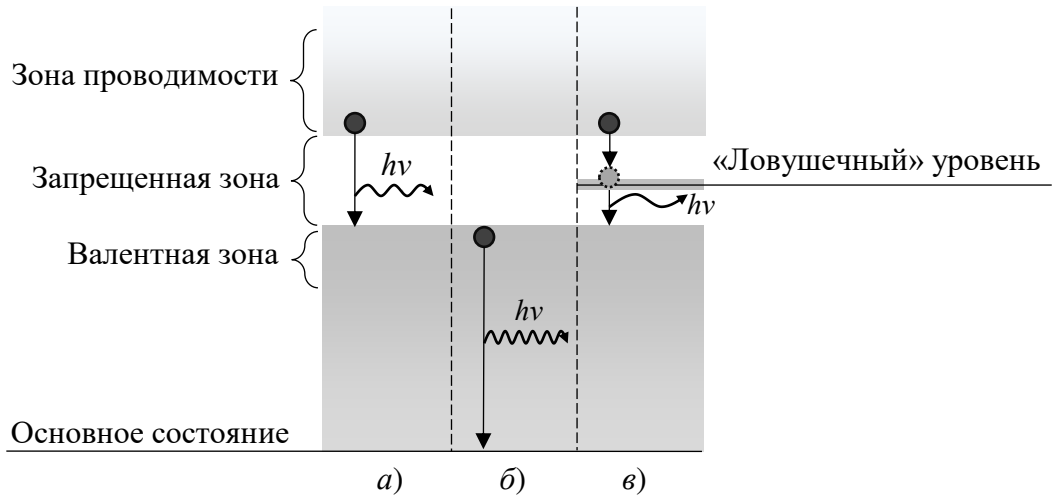


Рисунок 1.6 – Фотоэмиссия, обусловленная рекомбинацией электрон-дырочной пары – *а*, релаксацией электрона – *б* и захватом электрона на «ловушечный» уровень – *в*

Оптические свойства QDs сильно зависят от их формы и размера, электронной структуры материалов-прекурсоров (в том числе, наличия дефектных электронных состояний) и технологии синтеза. Положение спектра PL на шкале электромагнитных волн и его ширина позволяют установить распределение QDs в CS по размерам. Например, на рисунке 1.7 показана зависимость положения пика PL QDs CdSe от их размера.

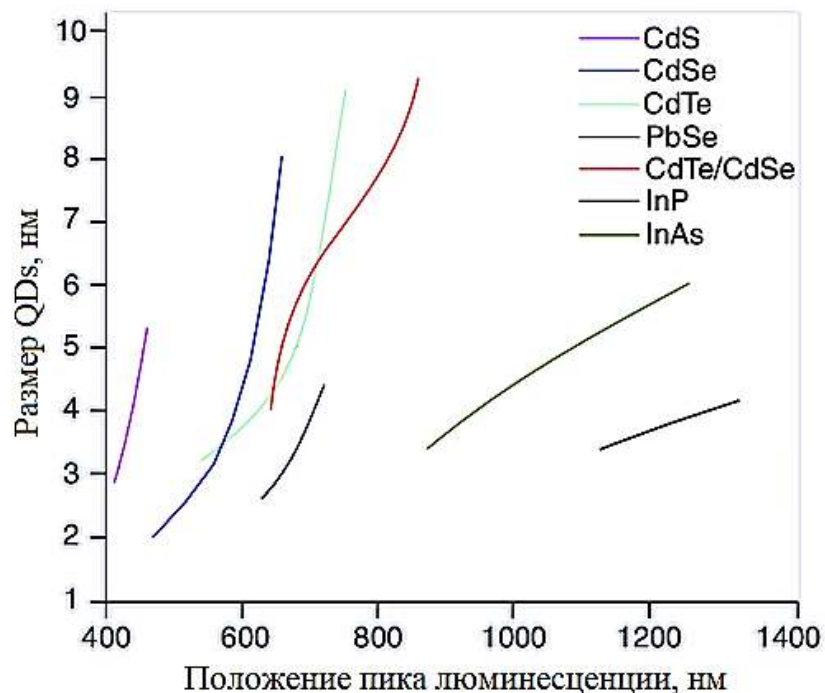


Рисунок 1.7 – Размерная зависимость положения пика PL для QDs различных составов (по данным [37])

Улучшить оптоэлектронные характеристики QDs можно добавлением внешней оболочки (одной или нескольких). Структура такой QD в научной литературе именуется «core-shell». Так, авторы [38] показывают, что квантовый выход у QDs, состоящих лишь из неорганического ядра, составляет не более 10%. Это обусловлено преобладающей ролью поверхностных состояний, которые гасят PL из-за безызлучательной рекомбинации: число поверхностных атомов QD сопоставимо с их общим количеством. Ликвидация поверхностных состояний (так называемая пассивация ядра) осуществляется с помощью слоя другого полупроводникового материала, который имеет такое расположение энергетических уровней, что электроны и дырки локализуются в ядре (рисунок 1.8).

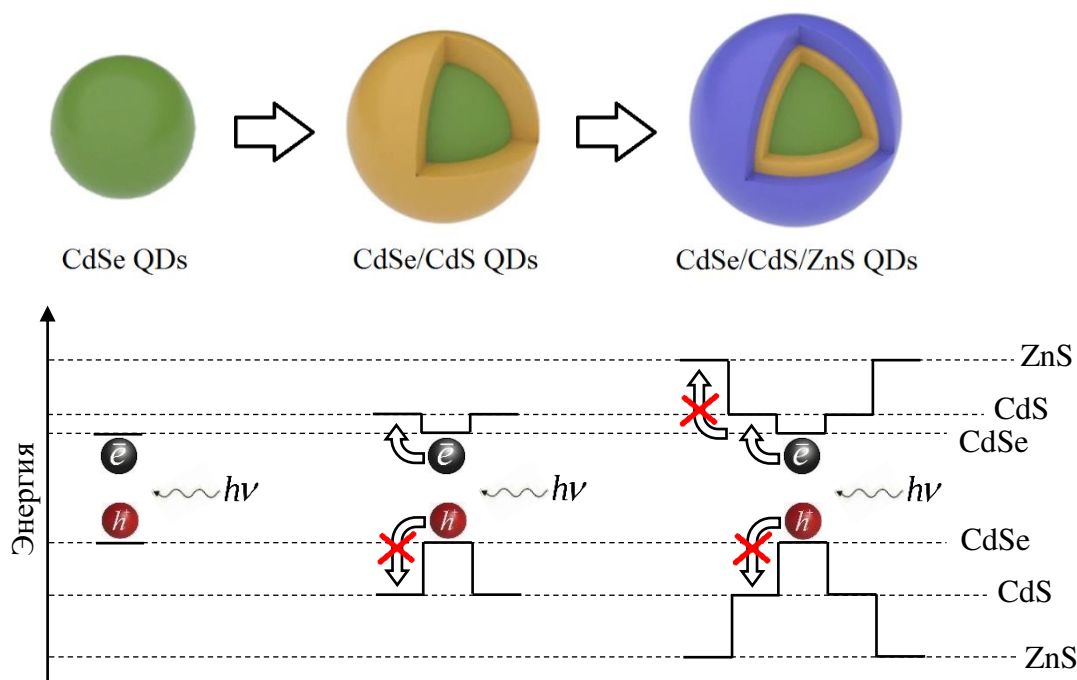


Рисунок 1.8 – Схема строения QDs CdSe/CdS/ZnS (вверху) и диаграмма их энергетических уровней (внизу)

Как показано на диаграмме зон (рисунок 1.8), CdSe и CdS характеризуются небольшим относительно друг друга сдвигом зоны проводимости, поэтому

электроны могут мигрировать из ядра CdSe в оболочку CdS, в то время как дырки полностью заключены в ядре CdSe из-за большого удаления друг от друга валентных уровней ядра и оболочки. Если же сравнивать энергетические зоны CdS и ZnS, то можно заметить достаточно большой сдвиг зоны проводимости ZnS по отношению к CdS, что препятствует дальнейшей миграции электронов [39]. Таким образом, электроны и дырки хорошо ограничены в ядерной и приядерной областях QD.

1.3 Синтез и стабилизация квантовых точек

В настоящее время существует множество разнообразных методов синтеза QDs. В конечном счете эти методы сводятся либо к физическому дроблению объемного кристалла (методы «сверху-вниз»), либо к химическому выращиванию нанокристаллов (методы «снизу-вверх»).

Один из химических методов синтеза QDs, получивший большое распространение – молекулярно-лучевая эпитаксия. На очищенную полупроводниковую подложку наносятся атомные слои полупроводника другой природы. При этом контроль толщины образца возможен с точностью до одного атомного слоя. Такая точность достигается благодаря вакуумированию рабочей камеры. Вследствие рассогласованности с кристаллической структурой подложки атомы осаждаемого материала начинают объединяться в кластеры [40]. Контролировать латеральные характеристики и анализировать химический состав получаемых наноструктур (в том числе, в режиме *in situ*) позволяют такие методы, как электронная дифрактометрия, рентгеновская или фотоэлектронная спектроскопия [41].

Мосгидридная газофазная эпитаксия – не менее точный метод, также позволяющий послойно формировать полупроводниковые гетероструктуры. Эпитаксиальный рост происходит в условиях высоких температур в реакторе, куда поступает смесь газов-прекурсоров. Скорость легирования подложки также

контролируется с высокой точностью. Благодаря этому становятся возможными резкие концентрационные гетеропереходы [42, 43].

Лазерная абляция – очередной метод получения полупроводниковых наноструктур [44]. В его основе – воздействие на полупроводник лазерным импульсом. Мощности этого импульса ($\sim 10^2 \div 10^3$ Вт) достаточно для удаления с поверхности полупроводника фрагмента размером не более 10 нм.

Наиболее распространенная форма существования QDs – в виде CS – получается, как правило, методом горячей инъекции. QDs, синтезированные данным методом, обладают высоким уровнем равномерности распределения в дисперсионной среде. В ней также отмечается отсутствие продуктов окисления, что возможно благодаря термостабилизации в реакторе за счет интенсивного перемешивания в атмосфере аргона, как это проиллюстрировано схематичным рисунком 1.9.

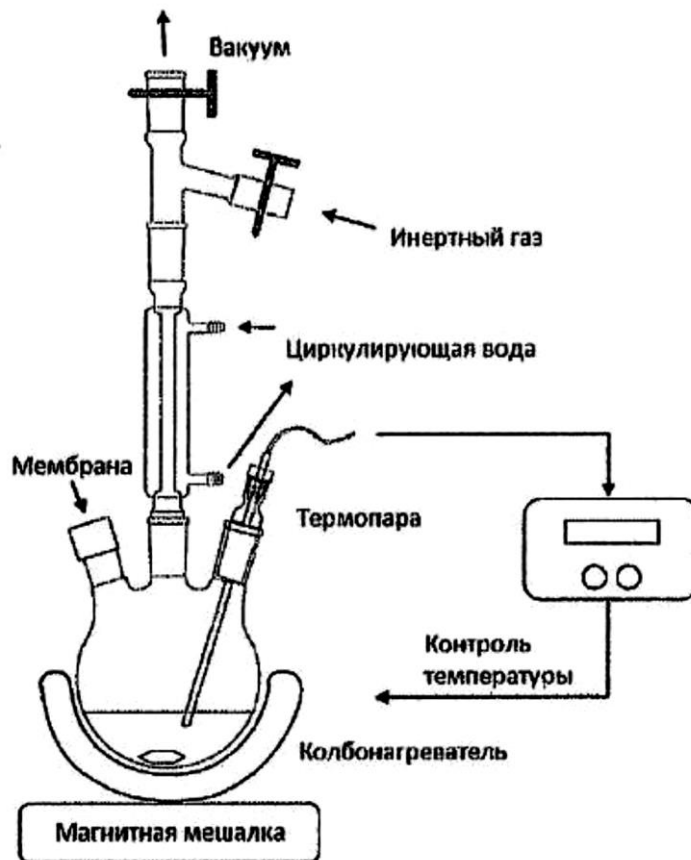


Рисунок 1.9 – Метод коллоидного синтеза QDs

В синтезе полупроводниковых QDs, согласно [45], выделяются следующие этапы:

1. *Нуклеация*. В нагретую до 300°C дисперсионную среду с одним из прекурсоров получаемого соединения в режиме непрерывного перемешивания впрыскивается раствор, содержащий другой необходимый прекурсор. Вследствие взаимодействия прекурсоров фиксируется локальное пересыщение раствора с образованием твердофазных зародышей – нуклеация.

2. *Созревание Оствальда* (F. Ostwald). Дальнейший рост зародышей за счет присоединения новых провзаимодействовавших прекурсоров приводит к уменьшению концентрации раствора до уровня насыщения. После этого частицы, достигшие определенного критического размера, продолжают свой рост за счет растворения частиц, не достигших такового. Данный процесс носит название созревания Оствальда – в честь российского и немецкого химика В. Оствальда, впервые его описавшего.

Важную роль в технологии синтеза QDs играет стабилизация CS, которая должна: а) предотвращать агрегацию QDs и при этом не препятствовать их росту; б) иметь, с одной стороны, прочную ковалентную связь с поверхностью QDs, а с другой – устойчивость к взаимодействию с растворителем. Согласно [32, 46], оптимальными вариантами стабилизаторов для QDs нашего состава (CdSe/CdS/ZnS) служат триоктилфосфин (**trioctylphosphine** – TOP) и его оксид (**trioctylphosphine oxide** – TOPO), которые, помимо прочего, выступают в качестве пассиваторов [47], блокируя электронные поверхностные состояния и обеспечивая четкий узкий пик PL.

3. *Флокуляция*. Полученный раствор стабилизированных QDs нуждается в очищении от побочных продуктов химических реакций и непрореагировавших веществ. Для этого в раствор вводят сильное полярное соединение (как правило, безводный метанол), в среде которого стабилизированные QDs утрачивают устойчивость и выпадают в осадок (флокулируют).

Метод горячей инъекции имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами синтеза QDs [45]:

- возможность получения монодисперсных QDs с отклонением по размеру не более чем на 5%;
- возможность получения QDs в виде порошка после выпаривания растворителя;
- возможность контроля роста QDs и, как следствие, возможность получения целой линейки QDs различных размеров (рисунок 1.3) в рамках одного технологического процесса;
- возможность формирования как моно- так и мультислойных структур из QDs, например, методами SC или LB.

1.4 Ленгмюровские и центрифугированные пленки из квантовых точек

Успех и востребованность той или иной прикладной дисциплины определяется не только запросами экономики и возможностью внедрения результатов научного исследования в производство, но и рентабельностью такого взаимодействия. Так, в работе нанотехнологов приоритетом является создание большого количества наноматериалов дешевыми методами для их дальнейшего внедрения в области военного дела, медицины, промышленности, электроники и пр.

Из множества разработанных на сегодняшний день наноматериалов наиболее перспективными представляются монослои – материалы, характерный размер которых в одном из пространственных направлений сопоставим с размерами частиц, из которых они сформированы. Перенесенные на поверхность различных объектов мономолекулярные пленки могут играть защитную или декоративную роль, служить проводящими элементами микроэлектронных устройств, способствовать просветлению оптики или, напротив, быть отражателями [48].

Ранее (п. 1.2) уже отмечалось, что физические характеристики нанообъектов (монослои являются таковыми) существенно отличаются от аналогичных характеристик объемных тел, так как главенствующая роль в тех или иных

физических процессах принадлежит теперь поверхностям, которые, по мнению некоторых исследователей, можно отнести к разряду двумерных дефектов структуры, что и объясняет их особые механические, электрические, оптические и прочие свойства [49].

В квантовомеханическом приближении мономолекулярные пленки уместно рассматривать не как сплошные среды, а как совокупность гранул, разделенных промежутками [50]. Носители заряда преодолевают эти промежутки посредством туннелирования. При этом, если в объемном теле энергетический спектр свободных носителей заряда носит непрерывный характер (формула 1.1), то в пленке за счет дискретизации волнового вектора в направлении, перпендикулярном поверхности, энергетический спектр электронов квантуется:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^2} \left(\frac{\pi n^2}{d} + k_y^2 + k_z^2 \right) \quad (1.6)$$

(n – главное квантовое число, d – толщина пленки).

Монослойную пленку из наночастиц можно рассматривать как последовательность однотипных элементов, для которой характерно плотноупакованное состояние – следствие самоорганизации [10]. К слову, именно однородность наночастиц по размеру определяет их упорядоченность. Поэтому перед формированием регулярных монослойных структур используют методы разделения частиц по размерам. Здесь уместно провести аналогию с образованием упорядоченных планарных или трехмерных структур из однородных сферических объектов (шариков) в макромасштабе, что является объектом изучения комбинаторной геометрии. Согласно ее выводам [51], существует лишь один тип планарных решеток с максимальной плотностью упаковки – гексагональная – hexagonal package structure (HPS) (рисунок 1.11).

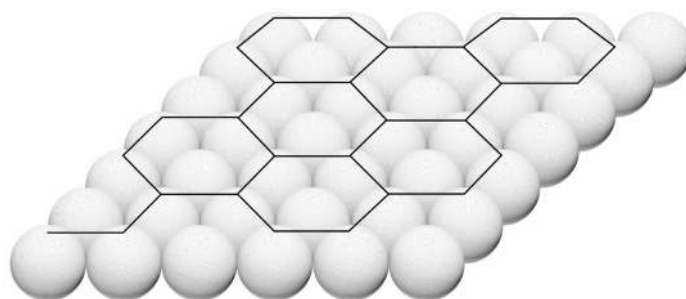


Рисунок 1.11 – Планарная решетка с HPS-типом упаковки частиц

В общем случае плотность упаковки планарных массивов наночастиц определяется не только дисперсией в размерах, но и качеством подложки.

В п. 1.3 мы указывали на возможность формирования пленочных структур (в том числе, методами SC и LB) из QDs. Использование QDs в составе моно- или мультислоя, когда квантовые размерные эффекты вносят существенный вклад в его характеристики, становится актуальным, например, при проектировании светоизлучающих и светопреобразующих приборов на основе QDs [52]. Эффективность таких устройств объясняется минимизацией расстояния, необходимого для разделения экситона на обособленные носители заряда (электрон и дырку), которые в дальнейшем под действием ЭДС будут транспортированы в материалы электродов. Однако вместе с уменьшением толщины пленки снижается эффективность поглощения ею света [53].

В ряде работ [54 – 58] уже описан процесс формирования ленгмюровских пленок из QDs. Критерием качества подобных объектов является степень упаковки QDs, входящих в их состав, которая определяется фазовым состоянием ленгмюровского монослоя [58]. Об этом пойдет речь в п. 2.1, где показано, что по достижении максимальной плотности упаковки QDs в LB-пленке (при условии, что QDs одинаковы по размеру и имеют сферическую форму) ее структуру можно разбить на «элементарные ячейки» с формой правильных треугольников [59].

Максимального сближения QDs в LB-пленке можно достичь различными способами: во-первых, выбором стабилизатора в пользу того, который имеет минимальную длину углеводородного скелета [60], во-вторых, включением режима осцилляции барьеров. Последнее продемонстрировано авторами работы [61], где показан процесс переупаковки QDs, стабилизированных сополимером полистирола и малеинового ангидрида, в результате сжатия барьеров в режиме осцилляции. Это привело не только к максимальному сближению QDs, но и вытеснению молекул полимера из LB-монослоя.

Важно заметить, что оптические характеристики мономолекулярных пленок из QDs, осажденных на твердые подложки, заметно отличаются от тех, которыми они обладают, находясь на границе раздела «воздух-вода». Как показано в работе [58], причиной этого является окисление пленки. Так, авторами зафиксировано снижение интенсивности PL QDs PbS в 1.5 раза при их переносе на твердый носитель. А в работе [62], где объектом исследования выступали QDs CdSe, которые были подвержены влиянию атмосферы в течение 25 суток, помимо снижения интенсивности PL, зафиксирован сдвиг ее максимума в коротковолновую часть оптического спектра.

Одним из наиболее интересных аспектов изучения LB-пленок из QDs является температурная зависимость их спектральных характеристик. Например, для QDs CdSe показано [63 – 65], что их нагревание приводит к увеличению интенсивности PL. Авторы объясняют это тем, что повышение температуры делокализует электроны, находящиеся на границе «ядро-оболочка». Предполагается также, что ускоренная диффузия атомов ядра и оболочки в совокупности с возникающими напряжениями в кристаллической решетке вносят дополнительный вклад в увеличение интенсивности PL. Это подтверждается выводами [66], где показано, что термический отжиг, по сути, «размывает» границу между ядром QD и ее оболочкой и, как следствие, уменьшает плотность дислокации носителей заряда.

В работах [67, 68] было продемонстрировано смещение пика PL эпитаксиальных QDs InAs и CdSe в коротковолновую область при их отжиге, что, по мнению авторов, обусловлено уменьшением дефектности QDs в результате отжига. Работа [69] дополняет предыдущие, отмечая также усиление транспорта носителей заряда из QDs в подложку в процессе отжига, что объясняется минимизацией расстояния между QDs и подложкой.

Таким образом, очевидно, что получение ультратонких (в частности, SC и LB) пленок на основе QDs – перспективная задача в современной науке и технике. Вместе с тем нельзя не отметить недостаток информации о кинетике самих LB-пленок из QDs и влиянии на нее тех или иных внешних факторов.

1.5 Применение квантовых точек и структур на их основе

Все более весомый вклад квантового размерного эффекта в энергетический спектр полупроводника по мере перехода от объемного тела к нанообъекту приводит к изменению его оптических и электрических характеристик. Наибольший интерес вызывают PL свойства полупроводниковых QDs. Комбинируя прекурсоры на этапе синтеза, можно получать QDs с различными вариантами спектров излучения и поглощения. Например, нанокристаллы ZnS, ZnO, TiO₂ и прочие широкозонные материалы способны люминесцировать в UV-диапазоне, наночастицы CdSe, CdS, ZnSe – в видимом, а PbS и InAs как представители узкозонных материалов излучают в ближнем IR-диапазоне [28, 69, 70].

В современной науке и технике можно найти ряд сфер, где активно используются QDs и структуры на их основе. Например, в биологии и медицине они находят свое применение в качестве PL меток в гистологических исследованиях тканей. Как оказалось, QDs имеют преимущество над органическими люминофорами, у которых не такой высокий коэффициент поглощения, и не столь гибкая возможность подбора длины волны излучения. Вместе с тем QDs обладают определенной степенью токсичности, поэтому выбор зачастую делается в пользу безкадмиевых QDs. В контексте медико-биологических исследований польза QDs не ограничивается их уникальными оптическими свойствами: модифицируя состав QDs, можно добиться их направленного действия на конкретный тип биологических объектов. Это открывает возможность создания тестов на наличие раковых клеток в организме [71 – 74].

Очередная сфера применения QDs – приборы электроники. QDs активно внедряются в конструкцию светоизлучающих приборов: светодиодов (light-emitting diode – LED) [75], лазеров [76, 77], солнечных элементов [78 – 82], мониторов [83, 84], а также полевых транзисторов [85]. Главное преимущество

устройств на QDs – возможность динамического изменения длины волны их излучения, в то время как в классической твердотельной технологии характер излучения жестко ограничен типом материала.

Если QDs существуют в виде CS, их можно интегрировать в специальную матрицу (интенсивное и длительное перемешивание позволит добиться их равномерного распределения в ее объеме). Комбинирование различных типов и оттенков заключенных в матрицу QDs, варьирование пропорций и концентраций делают возможным создание светоизлучающих приборов с настраиваемой длиной волны излучения [86, 87].

Регистрация PL QDs может быть сопряжена с определенными трудностями. Например, в работах [88 – 91] отмечается, что ликвидировать сигнал от источника возбуждающего излучения удаётся не всегда; его можно лишь минимизировать. Решением этой проблемы может стать подход, продемонстрированный в работе [92], где за основу взято явление электролюминесценции QDs, заключенных между донорным и акцепторным слоями. Трудоемкость в реализации такого подхода компенсируется возможностью получения LED, спектр которых близок к спектру солнечного света. Помимо этого, заметно облегчается контроль цветности и яркости.

Таким образом, очевидно, что QDs хорошо зарекомендовали себя как в медико-биологическом направлении, так и при создании электронных устройств и их компонентов, что продиктовано их высокой энергоэффективностью, фоточувствительностью, фотостойкостью.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПЛЕНОК ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS

2.1 Малоугловое рентгеновское рассеяние

Объектом настоящего исследования являлись SC- и LB-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS, имеющих конструкцию «core-shell», стабилизированных ТОРО (длина углеводородной цепи – 0.7 нм) и существующих в виде CS, которая была получена методом горячей инъекции в Научно-исследовательском институте прикладной акустики (г. Дубна, Московская область). Методика синтеза QDs была описана в п. 1.3 настоящей работы, а также в [93], где показано, что для получения QDs указанного состава сначала с помощью высокотемпературного коллоидного синтеза формируют ядра CdSe с узким распределением по размерам (~10%), на которых послойно наращивают оболочки CdS и ZnS в среде соединений триоктилфосфина – триоктилфосфинселенида (TOPSe) и триоктилфосфинсульфида (TOPS) и триоктилфосфиноксида (ТОРО) при температуре 240°C. По данным производителя [94], размер ядра QDs составляет 3.2 ± 0.3 нм, а внешний размер QDs без учета стабилизирующей оболочки ТОРО – 6.5 ± 0.3 нм. Исследуемые QDs характеризуются достаточно высоким (~ 45%) квантовым выходом PL с максимумом на 590 нм и обладают более высокой фотостабильностью по сравнению с органическими люминофорами [95, 96].

Распределение QDs по размерам изучено методом малоуглового рентгеновского рассеяния – small-angle *x*-rays scattering (SAXS, Anton Paar SAXSess mc²). Исключая сложные технические детали, отметим, что основными компонентами малоуглового дифрактометра являются источник излучения, система формирования пучка, камера держателя образца и детектор, как это показано на рисунке 2.1. Источниками рентгеновского (*x*-rays) излучения (1) служат рентгеновские трубки ($\lambda = 0.1 - 0.2$ нм) или синхротрон ($\lambda = 0.03 - 0.35$ нм). Монохроматичность пучка (k_0) *x*-rays достигается путем его пропускания через специальную коллимирующую систему (2). На имеющихся в образце (3)

неоднородностях пучок рассеивается (\vec{k}_1) под углами, не превышающими 30° . Величина углов и интенсивность рассеянного излучения регистрируются детектором (4).

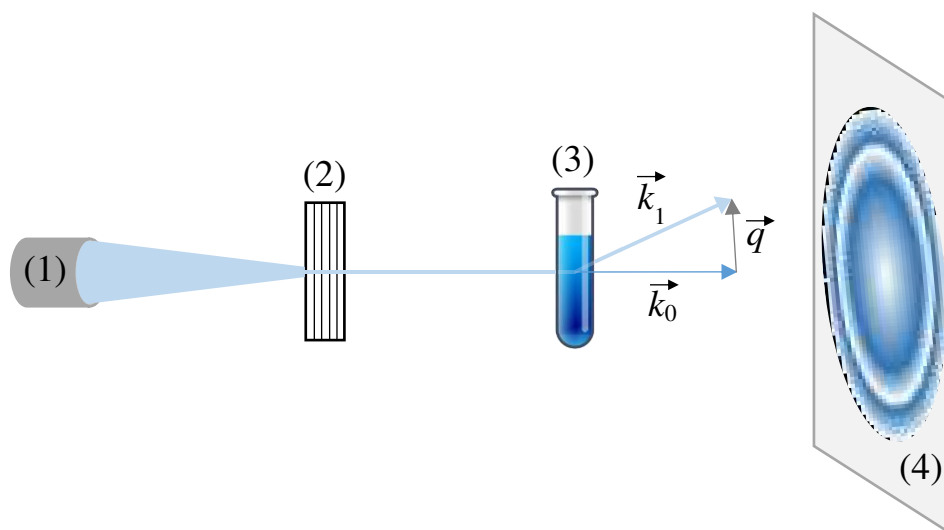


Рисунок 2.1 – Основные компоненты установки SAXS: (1) – источник x -rays, (2) – коллимационная система; (3) – исследуемый образец, (4) – детектор

Установление зависимости интенсивности рассеянного x -rays от угла рассеяния (рисунок 2.2) позволяет определить форму, размеры, фазовый состав, ориентацию и распределение наноразмерных элементов [97].

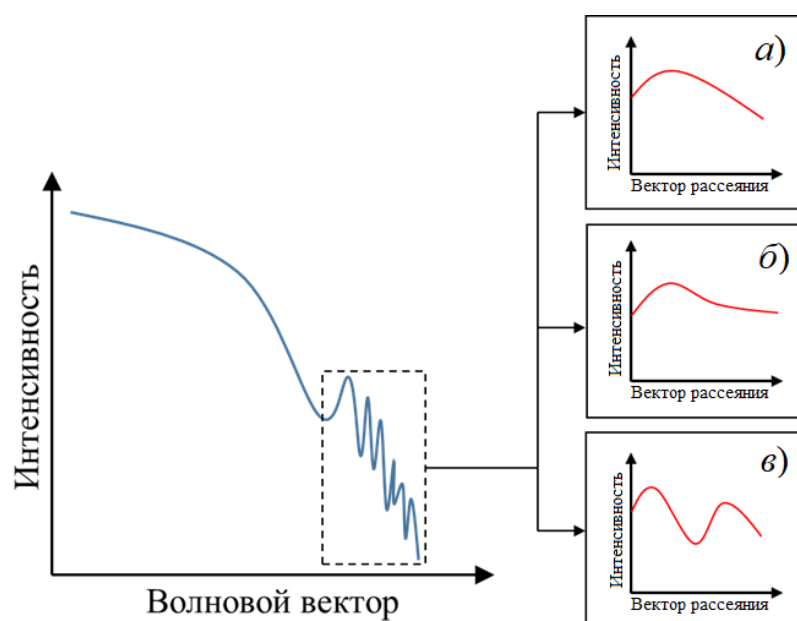


Рисунок 2.2 – Кривая рассеяния x -rays и её преобразование в распределение наночастиц по размерам, построенное на основе распределения интенсивности

вектора рассеяния для: а) монодисперсной системы сферических частиц; б) системы столбчатых структур в) бидисперсной системы

2.2 Зондовая микроскопия

Морфология пленок LB из QDs CdSe/CdS/ZnS была исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа (scanning probe microscope – SPM, SmartSPM-1000, «AIST-NT», г. Зеленоград) в режиме атомно-силовой микроскопии. К слову, именно SPM, по словам академика Ю. Д. Третьякова, по-настоящему открыл мир наноматериалов [98]. С тех пор SPM является одним из главных методов исследования наноразмерных (в частности, пленочных) структур, позволяющим строить их двумерные и трехмерные изображения. Благодаря детальной визуализации становится возможным изучение локальных механических, электрических и других свойств поверхности объекта.

В основе работы AFM, изобретенной в 1986 году Г. Биннигом, К. Куэйтом и К. Гербером [99], лежит ван-дер-ваальсово (van der Waals) взаимодействие между острием так называемого зонда и поверхностью исследуемого образца [100]. Основные узлы микроскопа и функциональные взаимосвязи между ними схематично представлены рисунком 2.3.

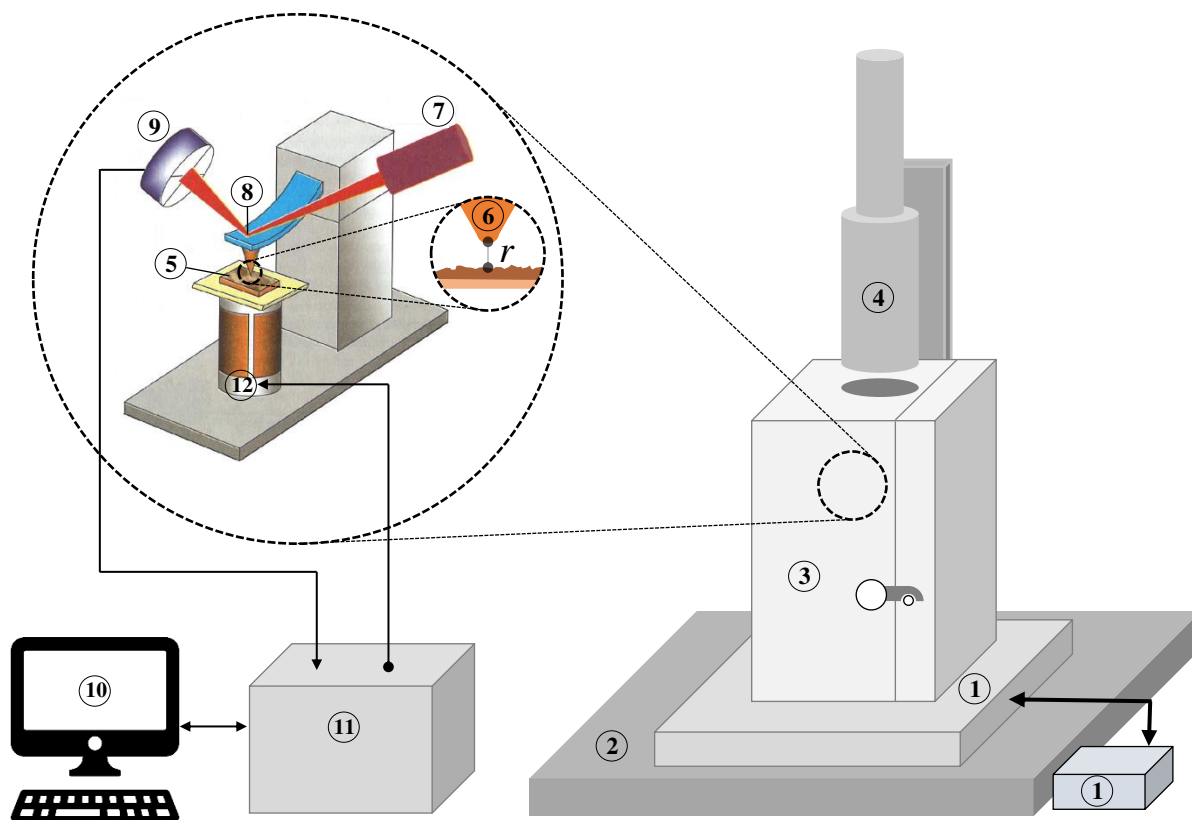


Рисунок 2.3 – Блок-схема SPM SmartSPM-1000: 1 – система активной виброзащиты; 2 – гранитная столешница; 3 – защитный кожух; 4 – конфокальная камера; 5 – исследуемый образец; 6 – зонд (острие кантилевера); 7 – полупроводниковый лазер; 8 – отражающее покрытие; 9 – четырехсекционный фотодиод; 10 – компьютер; 11 – система обратной связи; 12 – держатель образца

Ввиду того, что SPM предназначен для высокоточных исследований нанообъектов, в его конструкции, так же, как и в случае с молекулярным конструктором LB, предусмотрено две степени виброзащиты: активная (1) и пассивная (2) (см. п. 4.1). Помимо этого, сам микроскоп размещен внутри герметично закрывающегося защитного кожуха (3), в котором предусмотрено отверстие для конфокальной камеры (4), позволяющей контролировать область посадки зонда (рисунок 2.4).

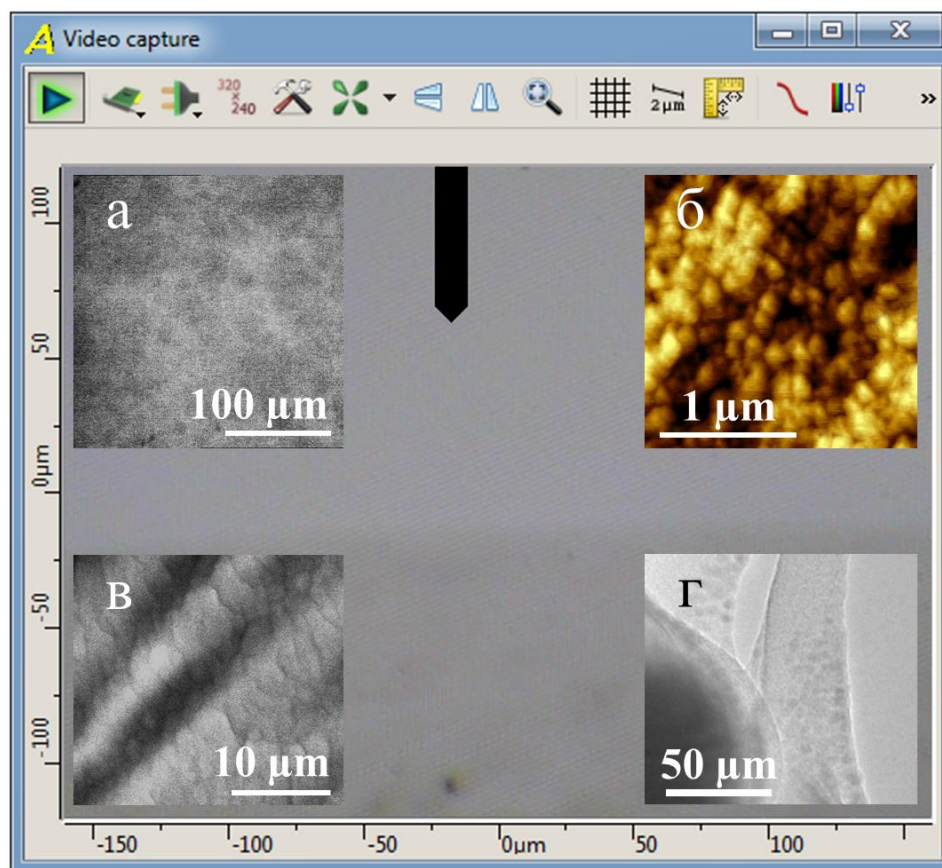


Рисунок 2.4 – Конфокальное изображение образца, помещенного в зондовый микроскоп, и консоли кантилевера, на которой расположен зонд (вид сверху). На вставках: СМ- (а), АФМ- (б), СЕМ- (в) и ТЕМ- (г) изображения образца

В SPM исследование топологии поверхности образца (5) проводится с помощью специально изготовленных зондов в виде игл (6), радиус острия которых составляет от 1 до 5 нм для лабораторных зондов и от 5 до 90 нм для промышленных. Идеальная игла зонда (даже ненулевого радиуса) имеет лишь один атом на своем острие. Именно этот атом взаимодействует с атомами исследуемого образца. Как известно, энергия взаимодействия двух атомов, разделенных расстоянием r , описывается специальной степенной функцией, называемой потенциалом Леннарда-Джонса (Lennard-Jones):

$$U(r) = U_0 \left(-2 \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right), \quad (2.1)$$

где первое слагаемое описывает дальнедействующее диполь-дипольное притяжение, второе – отталкивание на малых расстояниях, а параметры r_0 и U_0

характеризуют равновесное состояние системы двух атомов. Важно понимать, что выражение (2.1) описывает взаимодействие зонда с образцом лишь в первом приближении. Его реальный характер гораздо сложнее: сила, действующая на зонд со стороны образца, имеет как нормальную (F_n), так и латеральную (F_l) компоненты. Первая приводит к деформации изгиба (рисунок 2.5, *a*), а вторая – к деформации кручения консоли кантилевера, на котором расположен зонд (рисунок 2.5, *б*).

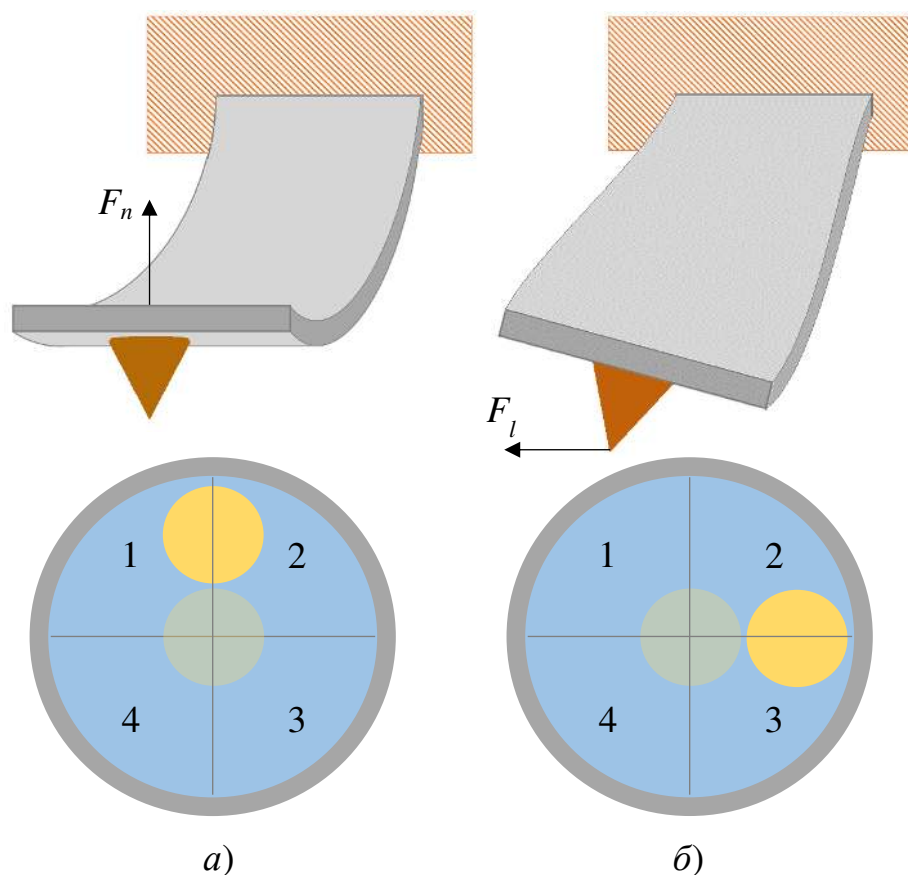


Рисунок 2.5 – Деформации изгиба (*a*) и кручения (*б*) консоли кантилевера и соответствующие им положения отраженного от консоли лазерного луча на панели четырехсекционного фотоприемника

Встроенная в SPM оптическая система отъюстирована таким образом, чтобы луч полупроводникового лазера (7) фокусировался на консоли с отражающим покрытием (8) и, отражаясь, попадал на фотоприемник – четырехсекционный фотодиод (9) [101]. Разбиение фотоприемника на четыре секции обусловлено именно возможностью деформации консоли в нормальном и

латеральном направлениих (рисунок 2.5), о чем шла речь выше. Пусть начальные значения фототока в каждой из секций – I_1, I_2, I_3 и I_4 , а значения токов после изменения положения консоли – I'_1, I'_2, I'_3 и I'_4 . Тогда разность $\Delta I_i = I'_i - I_i$ будет однозначно характеризовать положение консоли зондового датчика. Топология поверхности образца строится путем компьютерной (10) обработки этих данных. Выбор режима работы AFM продиктован типом поверхности образцов [102]. Использование метода зонда Кельвина AFM позволяет исследовать создаваемые пленки LB с учетом их поляризационных свойств, что было продемонстрировано на пленках титаната бария [103].

В контактном режиме – острое кантилевера соприкасается с исследуемым образцом непосредственно. Очевидным недостатком такого подхода является износ зонда и разрушение поверхности образца в процессе сканирования. Именно поэтому, как правило, для работы в контактном режиме пригодны образцы с большой механической жесткостью при малом коэффициенте жесткости кантилевера. При этом топографическое изображение образца формируется либо при постоянной силе его взаимодействия с зондом ($F = const$), когда система обратной связи (11), прецизионно перемещающая держатель образца (12), поддерживает постоянным изгиб кантилевера (рисунок 2.6, а), либо при фиксированном среднем расстоянии между зондом и образцом ($z_{cp} = const$), когда регистрируется изгиб консоли Δz в той или иной точке сканирования, пропорциональный действующей на зонд силе (рисунок 2.6, б).

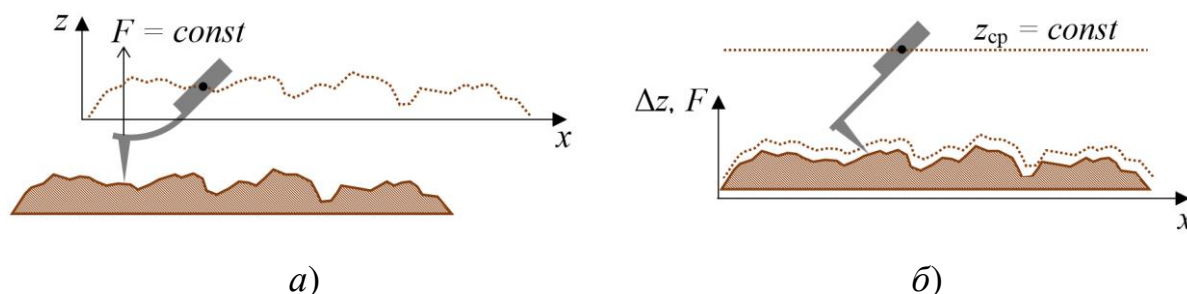


Рисунок 2.6 – Построение рельефа поверхности исследуемого образца при постоянной силе его взаимодействия с зондом (а) и при постоянном среднем расстоянии между зондом и образцом (б)

В бесконтактном режиме – кантилевер совершает вынужденные колебания, возбужденные пьезовибратором, с амплитудой порядка 1 нм. Ван-дер-Ваальсово взаимодействие зонда с поверхностью исследуемого образца изменяет амплитудно-частотные и фазово-частотные характеристики зонда. Несмотря на то, что по отношению к образцу и зонду бесконтактный режим является наиболее щадящим, он крайне чувствителен к внешним помехам и дать атомарное разрешение способен лишь в условиях вакуума.

Ввиду высокой чувствительности бесконтактного метода, на практике чаще используется полуконтактный режим колебаний кантилевера. В данном случае вынужденные колебания кантилевера имеют амплитуду порядка 10 – 100 нм. В нижнем полупериоде колебаний происходит касание зондом поверхности образца, и теперь взаимодействие зонда с поверхностью складывается из Ван-дер-Ваальсового и упругого взаимодействий. Диссипативный характер последнего определяет новые амплитудно-частотные и фазово-частотные характеристики зонда.

Сопоставление AFM-изображений LB-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS, полученных в контактном (рисунок 2.7, *а*) и полуконтактном (рисунок 2.7, *б*) режимах (использовался кремниевый кантилевер длиной 124 ± 2 мкм, радиус зонда < 10 нм, жесткость – 3.5 Н/м), позволяют сделать однозначный выбор в пользу полуконтактного режима для исследования пленочных структур.

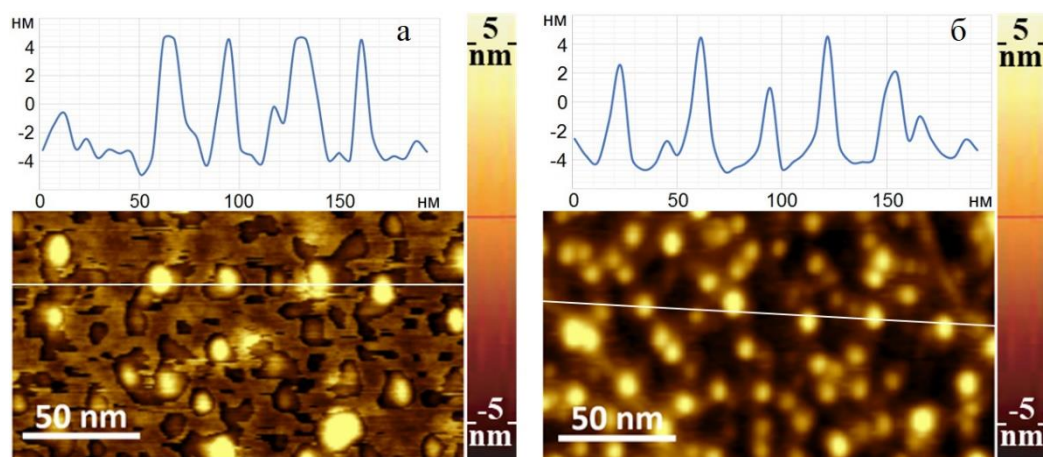


Рисунок 2.7 – AFM-изображения SC-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS в контактном (*а*) и полуконтактном (*б*) режимах сканирования

2.3 Рентгеновская дифрактометрия

Принцип XRD, как это видно из названия, основан на дифракции сфокусированного x -rays на кристаллической решетке исследуемого образца (рисунок 2.8). При этом отраженные (дифрагированные) под тем или иным углом лучи взаимно усиливают либо ослабляют друг друга в результате интерференции. Первый случай, в соответствии с условием максимума интерференции, возможен, если оптическая разность хода лучей, отраженных от двух соседних кристаллических плоскостей, равна целому числу длин волн n [104].

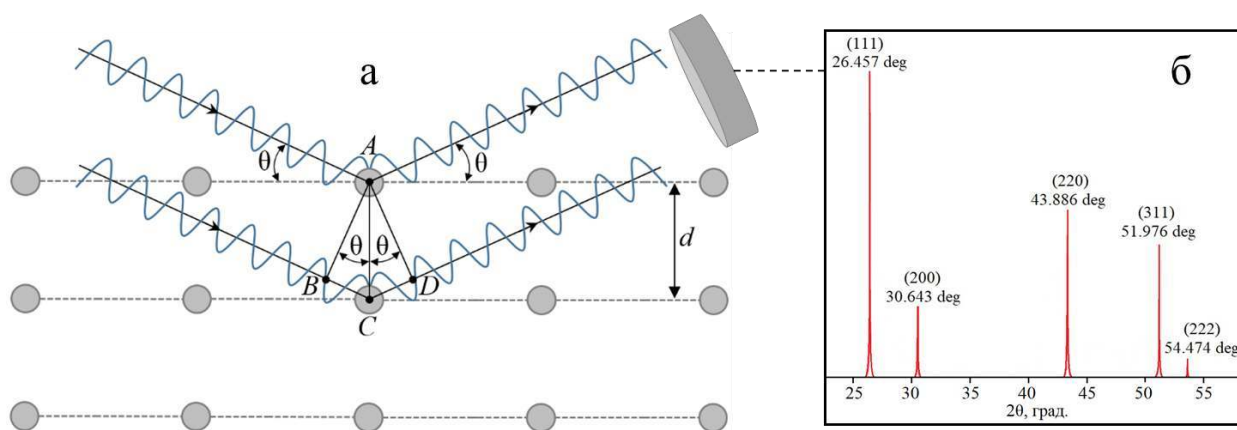


Рисунок 2.8 – Схема дифракции x -rays на образце (а) и эталонная дифрактограмма для CdS (б), по данным ICDD [105]

Как видно из рисунка 2.8, разность хода x -rays равна пути BCD . Исходя из простых тригонометрических соотношений в прямоугольном треугольнике (такowymi являются треугольники ABC и ADC), $BC = CD = d\sin\theta$, следовательно, $BCD = 2d\sin\theta$. Приняв во внимание условие интерференционного максимума, получаем математическую запись закона Вульфа – Брегга (Wulf – Bragg): $2d\sin\theta = n\lambda$, где λ – длина волны x -rays; d – межплоскостное расстояние; θ – угол дифракции x -rays; n – порядок отражения.

Графическое представление зависимости интенсивности дифрагированного на образце x -rays от угла его падения называется дифрактограммой. Углы θ , при которых интенсивность дифракции на данной кристаллической решетке достигает максимумов, определяются межплоскостными расстояниями d . Поскольку величина λ известна, то задача определения межплоскостных расстояний сводится к измерению углов θ . Таким образом, анализ положения пиков и их интенсивностей на дифрактограмме позволяет проводить качественный и количественный фазовый анализ, определять параметры решетки и выявлять дефекты ее структуры [106].

Методом XRD определялась кристаллическая и фазовая структура образцов QDs CdSe/CdS/ZnS с помощью порошкового дифрактометра GBC ЕММА. Дифрактометр имеет керамическую трубку с медным анодом и изогнутый графитовый монохроматор, обладает следующими типовыми характеристиками: мощность излучения – 2.2 кВт, размер пятна – 12 мм, минимальный шаг гониометра – 0.02° , радиус гониометра – $180 \div 250$ мм, диапазон вращения – $30 \div 160^\circ$.

Кристаллическая структура QDs, измерена в стандартной геометрии Брегга – Brentано (Bragg – Brentano) на линии Cu K_α . Дифрактограмма содержит три широких рефлекса с максимальной интенсивностью на углах $2\theta = 25, 42$ и 50° (рисунок 2.9).

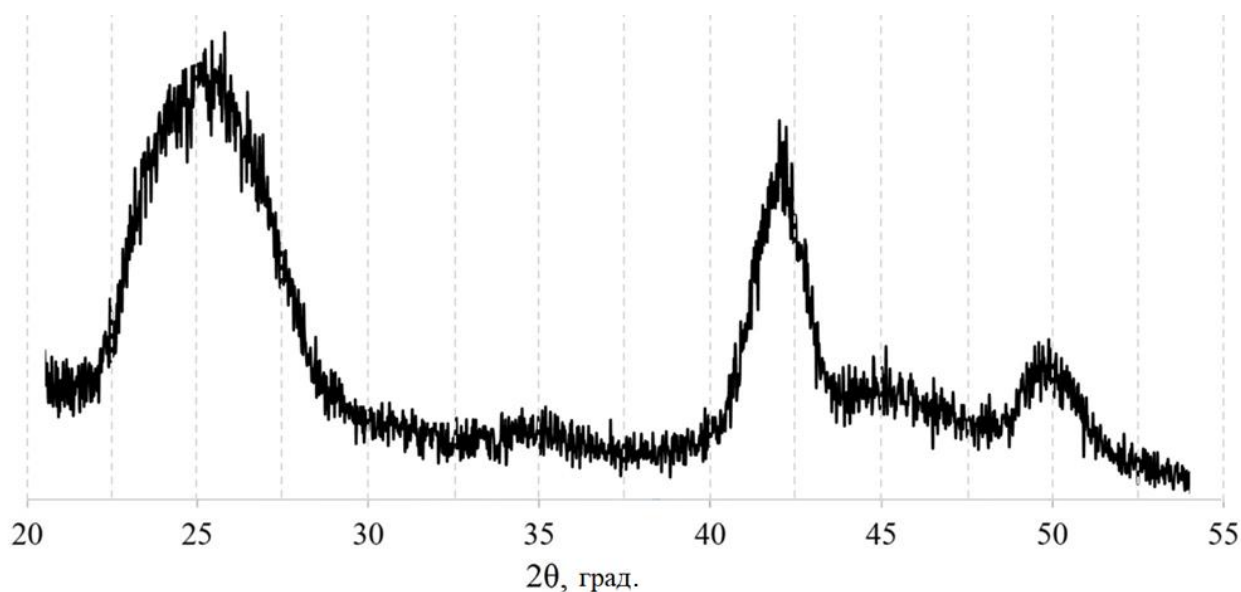


Рисунок 2.9 – Рентгеновская дифрактограмма QDs CdSe/CdS/ZnS

Как показано в [107], барьерная оболочка ТОРО не привносит в дифрактограмму сколь-нибудь значимого вклада. Средний размер нанокристаллов CdSe/CdS/ZnS можно оценить в 3.5 нм по формуле Дебая – Шеррера (Debye – Scherrer):

$$L = \frac{k_{\text{Ш}}\lambda}{\beta \cos\theta}. \quad (2.2)$$

Здесь L – размер кристаллитов, $k_{\text{Ш}}$ – постоянная Шеррера с типичным значением 0.89 для сферических частиц, β – ширина рентгеновского пика на полувысоте, λ – длина волны x -rays, равная 0.154 нм.

2.4 Электронная микроскопия

Морфология поверхности нанопленок из QDs CdSe/CdS/ZnS, а также их электронная и кристаллическая структура были исследованы методами ТЕМ и SEM.

ТЕМ JEOL JEM-2100 (его основные элементы показаны на рисунке 2.10) – многоцелевой аналитический просвечивающий электронный микроскоп, оснащенный так называемым электронным прожектором с катодом из монокристаллического гексаборида лантана (LaB_6) и магнитными линзами. В микроскопе реализован как режим дифракции в сходящемся пучке, так и сканирующий режим с нанометровым разрешением. Микроскоп имеет следующие характеристики: ускоряющее напряжение – 200 кВ, пространственное разрешение – 1.9 Å, диапазон увеличений – от $\times 50$ до $\times 1\,500\,000$.

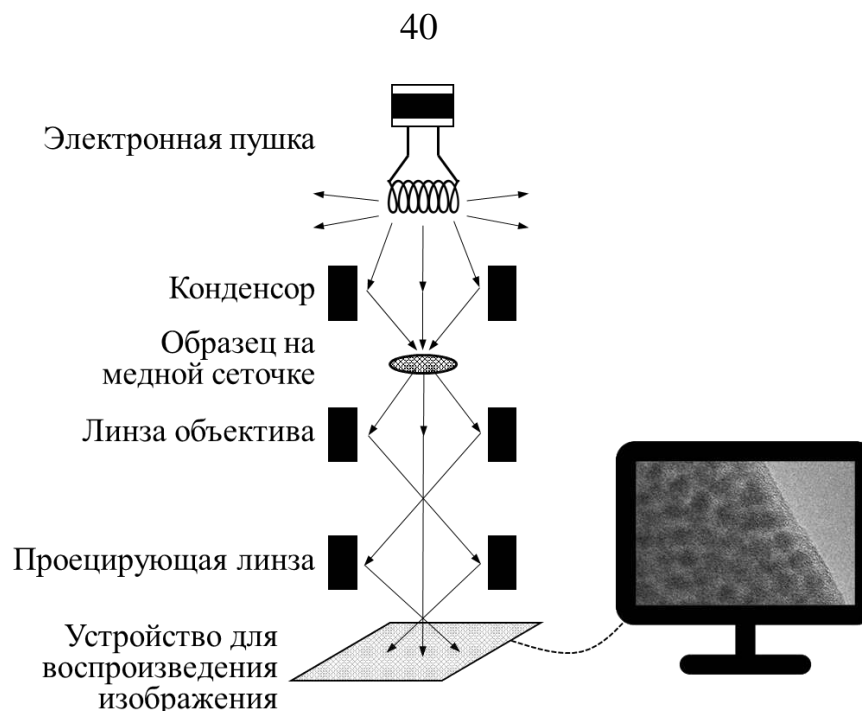


Рисунок 2.10 – Основные компоненты ТЕМ

SEM JEOL JSM-6610LV (его устройство проиллюстрировано рисунком 2.11) – многоцелевой микроскоп с полностью автоматизированным электронным прожектором. Встроенная в него специальная конденсорная линза с переменным фокусным расстоянием позволяет стабилизировать фокус и захват исследуемой области даже на очень больших увеличениях. Наличие опции регулировки давления вакуума обеспечивает возможность проведения EDX, предоставляющего информацию об элементном составе поверхности образца с точностью 0.1%.

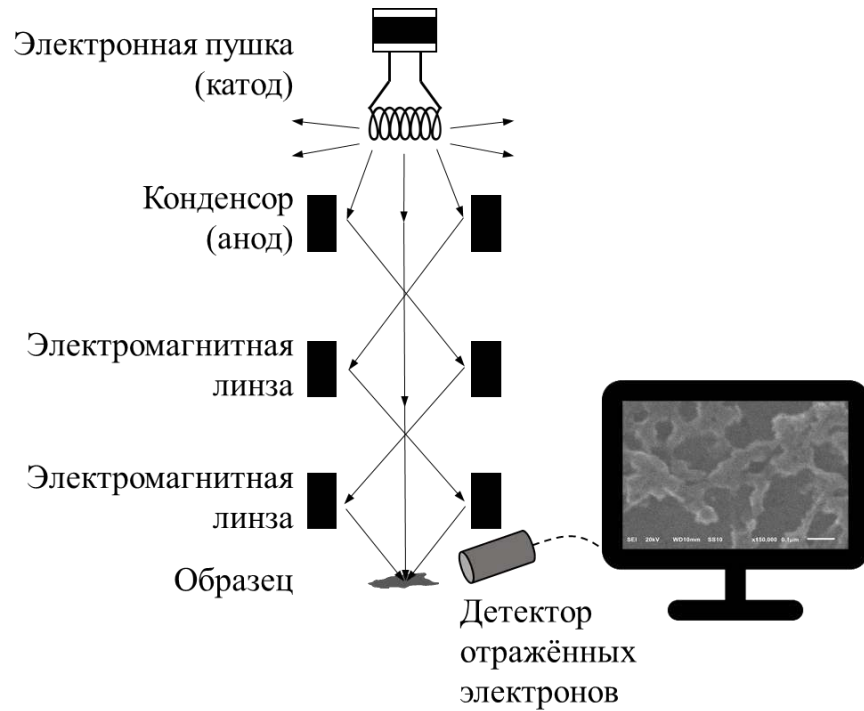


Рисунок 2.11 – Основные компоненты SEM

Принцип работы электронной микроскопии, основанный на взаимодействии направленного электронного пучка с поверхностью образца в условиях вакуума, схематично проиллюстрирован рисунком 2.12. Поток термоэмиссионных электронов (1) с катода, проходя через систему электромагнитных линз, фокусируется в наноразмерное пятно, которое называется электронным зондом.

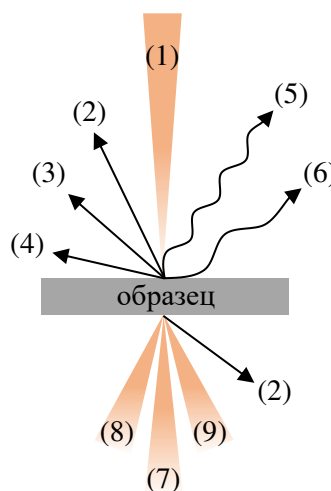


Рисунок 2.12 – Схема взаимодействия электронной пучка с образцом: (1) – сфокусированный электронный пучок, (2) – вторичные электроны, (3) – обратно рассеянные электроны, (4) – Оже-электроны (Auger), (5) – x-rays, (6) –

катодолюминесценция, (7) – прошедшие без взаимодействия электроны, (8) – упругорассеянные электроны, (9) – неупругорассеянные электроны

В SEM перемещение электронного зонда по поверхности пленки осуществляется с помощью отклоняющей электромагнитной линзы. Излучение, возникающее вследствие взаимодействия электронного зонда с образцом, фиксируется детектором и преобразуется в электрический сигнал, и после обработки по специальным алгоритмам, воспроизводится на экране монитора в виде увеличенного изображения малого наноразмерного участка исследуемого объекта (рисунок 2.13). Вторичные электроны (2) генерируются околоповерхностными слоями, а их интенсивность зависит от атомного номера химического элемента, провзаимодействовавшего с электронным зондом. Это позволяет охарактеризовать не только морфологию, но и химический состав изучаемой поверхности. Следует отметить, что при взаимодействии электронного пучка с образцом происходит также генерация обратно рассеянных электронов (3), Оже-электронов (4), X-rays (5), катодолюминесцентного (6) и других видов излучения (рисунок 2.12) [108].

На рисунке 2.13 представлено SEM-изображение области LB-пленки размером 12 мкм. Вставка I показывает равномерное распределение концентрации углерода (содержится в ТОРО, стабилизаторе QDs – $C_{24}H_{51}OP$) вдоль заданного направления (вставка II).

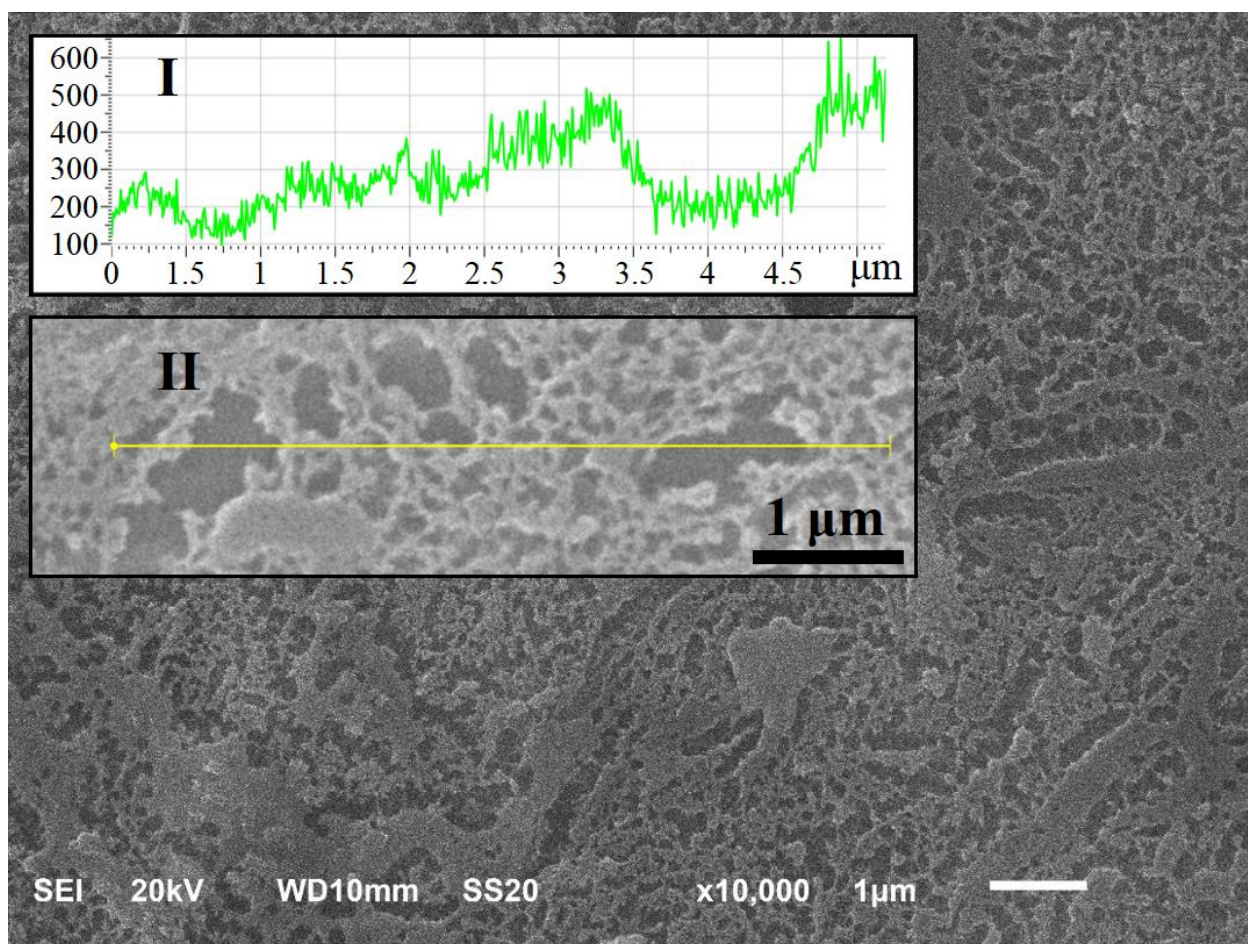


Рисунок 2.13 – полномасштабное SEM-изображение LB-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS (на вставках: распределение углерода – I вдоль выбранного направления – II)

Вернемся к рисунку 2.12. Прошедшие электроны включали вторичные (2), упруго- (8) и неупругорассеянные (9), при регистрации которых формировалось изображение электронной дифракции.

Для исследования CS QDs CdSe/CdS/ZnS методом TEM (рисунок 2.14) она наносилась на специальный держатель – типовую медную сетку диаметром 3 мм и толщиной 30 мкм, на которую заблаговременно была нанесена прозрачная для электронов полимерная пленка из хлороформного раствора (0.25%) поливинилбутирала В-98 [109].

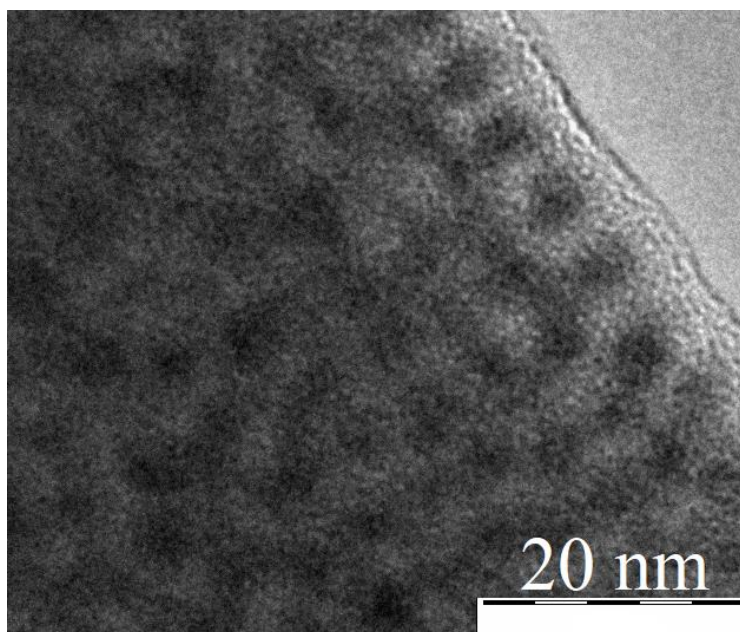


Рисунок 2.14 – ТЕМ-изображение QDs CdSe/CdS/ZnS

Согласно данным ТЕМ высокого разрешения (рисунок 2.14), в исходном состоянии QDs имели нанокристаллическую структуру, что подтверждается четкими пиками дифрактограммы (рисунок 2.9) для данной кристаллической решетки.

2.5 Рамановская и ИК-Фурье спектроскопии

В настоящем исследовании были задействованы неразрушающие оптические методы, позволившие установить химическую структуру вещества.

Один из методов, а именно спектроскопия комбинационного рассеяния света или рамановская спектроскопия, основан на рассеянии оптического излучения на молекулах вещества. Это явление было открыто русскими учеными Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом и независимо от них индийцем Ч. В. Раманом (Ch. V. Raman), однако именно в честь последнего оно получило своё наиболее известное название – рамановское рассеяние. Облучение исследуемого образца монохроматическим светом поляризует его молекулы, которые рассеивают свет в соответствии с законом Релея:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{16\pi^4 a_n^2 \sin^2 \varphi}{r_p^2 \lambda^4}, \quad (2.3)$$

где I_s – интенсивность прошедшего света; I_0 – интенсивность падающего света; a_n – поляризуемость молекулы; φ – угол рассеяния света по отношению к электрическому диполю молекулы; r_p – путь, пройденный рассеянным светом; λ – длина волны света.

Взаимодействие кванта света с молекулой вещества может быть упругим и неупругим. В первом случае частота рассеянного излучения равна частоте падающего света, во втором – они другие и называются комбинационными. Разница между ними в частотах определяется частотой собственных колебаний молекулы. Иными словами, возбуждающее излучение провоцирует рэлеевские (той же частоты), стоксовы (меньшей частоты) и антистоксовы (большей частоты) колебания, проиллюстрированные рисунком 2.15, интенсивность которых описывается (2.3).

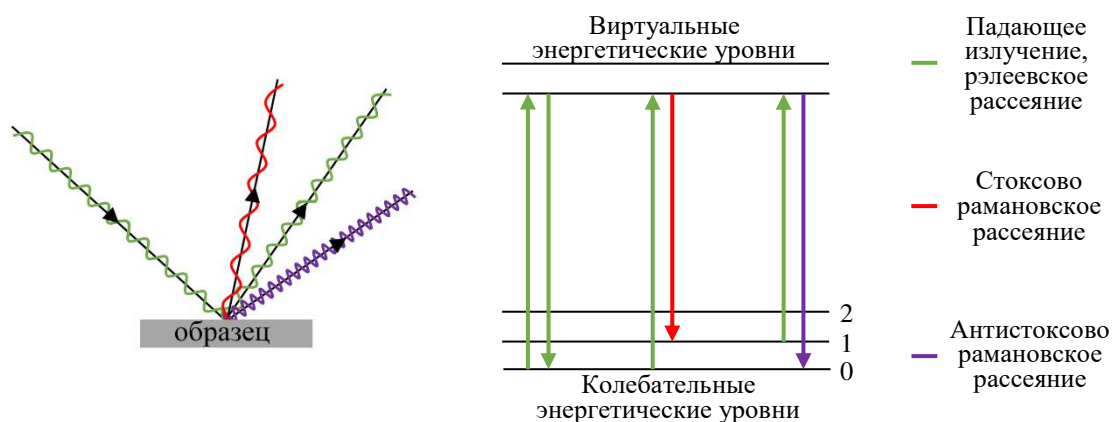


Рисунок 2.15 – Схема образования спектра RS

Интенсивность антистоксовых колебаний мала, так как мала вероятность перехода на нижние колебательные уровни по причине высокой «заселенности» последних. В этой связи в созданном на основе RS спектрометре имеется система линз, собирающая рассеянные лучи в один пучок, из которого с помощью специальных оптических фильтров отсеиваются интенсивные рэлеевские лучи и пропускаются слабоинтенсивные рамановские. Высокочувствительные

фотодетекторы после усиления сигнала RS фиксируют его частоту. Однако даже этого усиления может быть недостаточно при исследовании наноразмерных, в частности пленочных, структур. Это связано с меньшим количеством молекул, участвующих в рассеянии света, по сравнению с объемными образцами. По этой причине исследование ультратонких пленок методом RS становится возможным лишь после их нанесения на SERS-подложку (SERS – surface-enhanced Raman scattering – поверхностное усиление рамановского рассеяния). Поверхность таких подложек покрыта наночастицами благородных металлов – золота или серебра [110]. Локальная напряженность поля E_{loc} внутри частицы металла

$$E_{loc}(\nu) = \frac{3E}{\epsilon_{met}(\nu) + 2}. \quad (2.4)$$

определяется напряженностью внешнего поля E и диэлектрической проницаемостью материала ϵ , имеющей функциональную зависимость от частоты излучения ν . Нераспространение электромагнитных волн в металлах обусловлено тем, что при определенном диапазоне частот ν величина $\epsilon_{met}(\nu) < 0$. Однако, как видно из (2.4), если частота ν достигает определенного резонансного значения $\nu_{рез}$, такого, что $\epsilon_{met}(\nu_{рез}) = -2$, то напряженность $E_{loc}(\nu_{рез})$ резко возрастает. Вследствие этого значительно увеличивается интенсивность рассеянного излучения от ультратонкого объекта, помещенного на SERS-подложку, за счет возбуждения поверхностных плазмонов [110].

Методом, дополняющим RS, является Фурье-спектроскопия в инфракрасной области, которая также относится к методам колебательной спектроскопии, регистрирующим различные типы движения молекул: электронные (e), колебательные (ν) и вращательные (r). При этом существует соотношение $E_e \gg E_\nu \gg E_r$, свидетельствующее о том, что всякое изменение энергии электронов (E_e) возбуждает как колебательные, так и вращательные переходы (E_ν и E_r), а изменения в колебательных движениях (E_ν) дадут изменения только во вращательном спектре (E_r) [111].

В FTIR-спектрометрах (рисунок 2.16) луч от IR-источника (1) фокусируется на светоделитель (2), конструкция которого такова, что одна половина падающего

на него луча передается на подвижное зеркало (3), а другая – на неподвижное (4). Оба зеркала отражают лучи обратно на светоделитель, который, в свою очередь, отражает их на детектор (5), где они, обладая разностью фаз, интерферируют. Для получения спектра поглощения из интерферограммы используется преобразование Фурье (расчет выполняется специальным программным обеспечением).

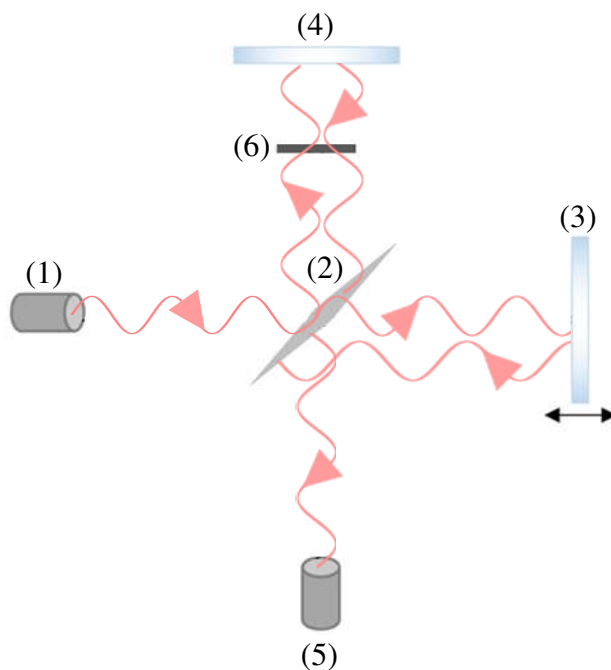


Рисунок 2.16 – Ход лучей в FTIR-спектрометре

В случае совпадения или кратности частот ИР-излучения и любого из названных выше типов движений молекулы в спектре поглощения появляется соответствующая полоса, характеризующаяся, очевидно, длиной волны (энергией) и интенсивностью (вероятностью излучательного квантового перехода).

С помощью табличных данных по спектрам ИК-поглощения можно установить наличие в исследуемом соединении тех или иных структурных элементов и функциональных групп. По закону Гука, который устанавливает связь между деформацией функциональной группы и ее массой, можно определить частоту ее возможных колебаний [111]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{\text{CB}}(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}, \quad (2.5)$$

где ν – частота колебаний, k_{CB} – силовая постоянная связи, m_1 и m_2 – массы атомов функциональной группы, c – скорость распространения электромагнитных волн. Для одинарных ковалентных связей значение k находится в интервале $4 \div 7$ Н/м, а ν лежит в диапазоне $4000 \div 2500$ см^{-1} ; для двойных – соответственно $8 \div 12$ Н/м и $2500 \div 1500$ см^{-1} ; для тройных – $13 \div 18$ Н/м и $1500 \div 500$ см^{-1} . С точки зрения определения химического строения образца методом FTIR наиболее информативным является спектр поглощения в диапазоне длин волн на частотах ниже 1500 см^{-1} – так называемая средняя инфракрасная область, иначе называемая «областью отпечатков пальцев». Именно она содержит множество индивидуальных полос, свойственных исключительно молекулам данного соединения, так как в этом интервале многоатомные молекулы могут совершать локальные деформационные колебания: ножничные (рисунок 2.17, а), маятниковые (рисунок 2.17, б), крутильные (рисунок 2.17, в) или веерные (рисунок 2.17, г).

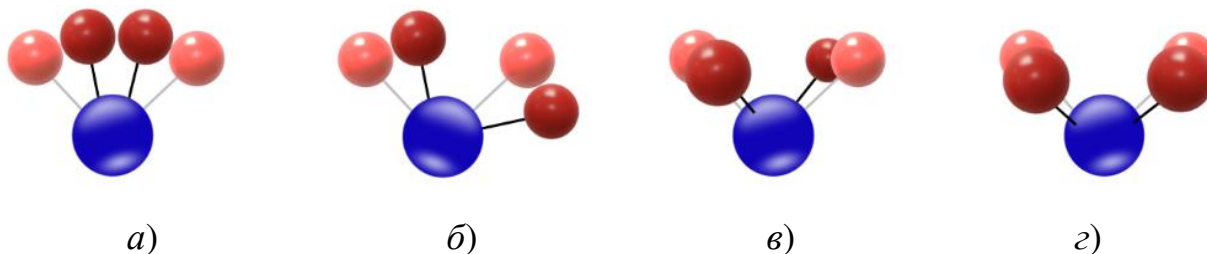


Рисунок 2.17 – Типы локальных деформационных колебаний атомов: ножничные (а), маятниковые (б), крутильные (в), веерные (г)

Область «отпечатков пальцев» играет важную роль при установлении идентичности вещества и эталона.

ГЛАВА 3. ЦЕНТРИФУГИРОВАННЫЕ НАНОПЛЕНКИ ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТОРО

3.1 Кинетика формирования SC-нанопленок

Существует несколько вариаций метода SC как способа получения плёночных покрытий. Эти вариации различаются положением и ориентацией подложки в пространстве. Каждый из вариантов проиллюстрирован рисунком 3.1, *a – в*.

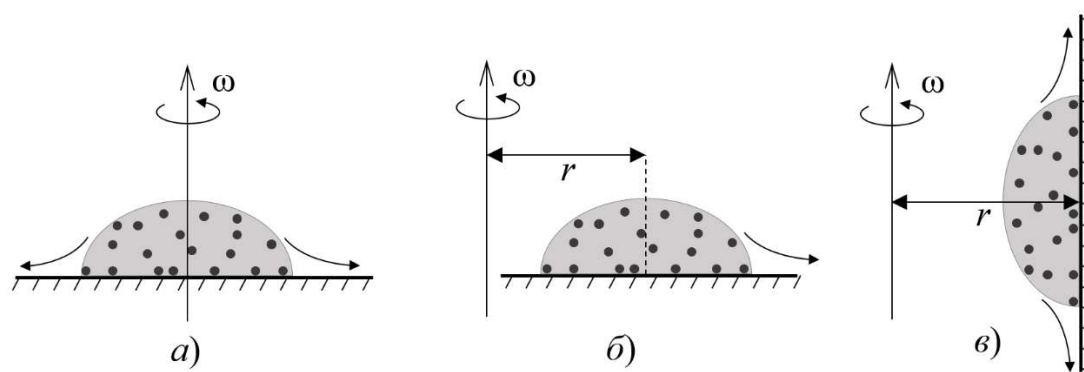


Рисунок 3.1 – Вариации метода SC

В подавляющем большинстве работ [9, 112] плёночные SC-покрытия были получены при горизонтальном положении подложки в центрифуге, при этом радиус вращения r был либо нулевым (рисунок 3.1, *a*), либо нет (рисунок 3.1, *б*). Конструкции некоторых центрифуг позволяют реализовать третий случай – вертикальная ориентация подложки, когда $r \gg 0$ (рисунок 3.1, *в*).

В настоящей работе 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 подложку размером 4×7 мм (во всех описанных в работе исследованиях в качестве подложек выступали пластины монокристаллического кремния (100), поверхности которых были подвергнуты плазменной очистке при низком давлении). С помощью специально изготовленного на 3D-принтере держателя

подложка внутри микропробирки ориентировалась строго перпендикулярно к оси вращения (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Расположение подложки в центрифуге

Аликвота CS стабилизированных QDs в процессе SC претерпевает ряд трансформаций, проиллюстрированных рисунком 3.3.

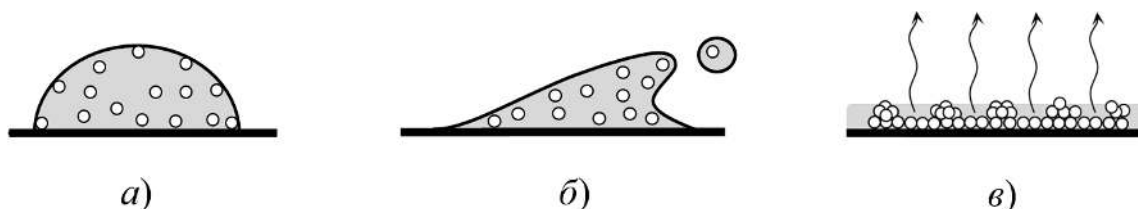


Рисунок 3.3 – Этапы формирования SC-пленки

На начальном этапе производится нанесение CS на подложку в количестве, многократно превышающем необходимое для формирования пленочной структуры (рисунок 3.3, *a*).

Следующий этап – постепенное увеличение скорости вращения ротора центрифуги (а вместе с ней – и подложки с каплей CS) до заданного экспериментатором значения. На данном этапе избыток CS удаляется с подложки (рисунок 3.3, *б*). Для более детального описания этого процесса в исходной капле CS QDs, подготовленной для SC, выделим малые области массой m , на каждую из которых, помимо силы тяжести mg , действует центробежная сила $F_{\omega} = r\omega^2 m$, где r

– расстояние от подложки до оси вращения (считаем, что r многократно превосходит размеры подложки), ω – циклическая частота вращения, m – масса CS, заключенной в выделенную область. Центробежной силе противодействует сила вязкого трения F_η , значение которой обратно пропорционально z -координате рассматриваемой области, отсчитываемой от поверхности подложки: $F_\eta \sim 1/z$. Соотношение сил F_ω , F_η и mg , а также их равнодействующая F , показаны на рисунке 3.4.

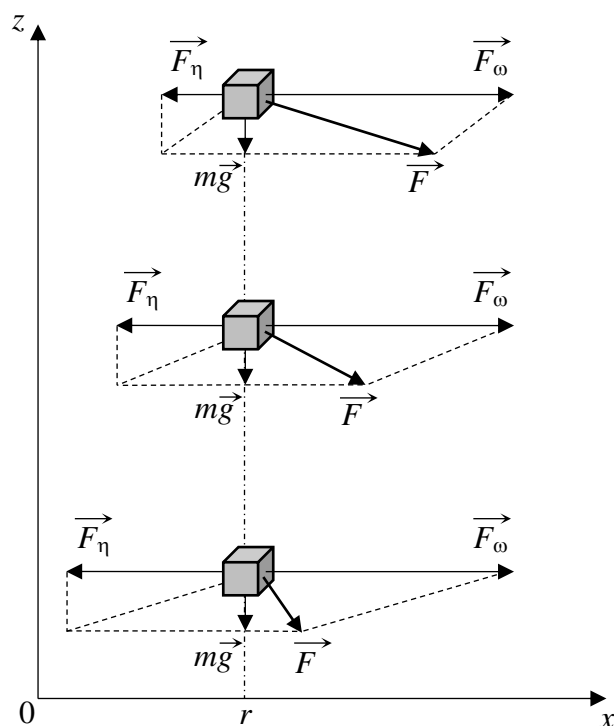


Рисунок 3.4 – Динамика предельно малых областей CS QDs при различных z в методе SC

Запишем уравнение движения в проекциях на ось Ox для выделенной фиксированной малой области CS:

$$m\ddot{x} = m\omega^2 x - \eta S \frac{\dot{x}}{z}. \quad (3.1)$$

Выражение для силы вязкого трения F_η в (3.1), учитывающее динамическую вязкость CS – η и площадь, покрываемую каплей CS – S , умножим и разделим на величину толщины слоя капли – h . Низкая концентрация CS ($\sim 5\%$), а также малый

угол смачивания подложки ($\sim 23^\circ$), найденный из микроскопического растрового изображения (рисунок 3.5), позволяет принять h одинаковой на всей площади соприкосновения CS с подложкой. Тогда (после сокращения на m) уравнение (3.1) преобразуется к виду:

$$\ddot{x} + \frac{\eta V}{mzh} \dot{x} - \omega^2 x = 0, \quad (3.2)$$

в котором учтено, что $Sh = V$ – объем аликвоты CS.

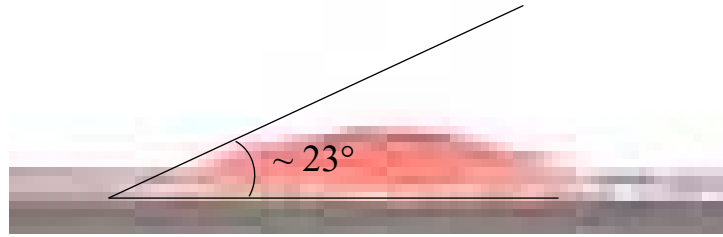


Рисунок 3.5 – Определение угла смачивания подложки каплей CS стабилизированных QDs из микроскопического растрового изображения

Для решения дифференциального уравнения второго порядка (3.2) запишем его характеристическое выражение:

$$\lambda^2 + \frac{\eta V}{mzh} \lambda - \omega^2 = 0, \quad (3.3)$$

дискриминант которого:

$$D = \left(\frac{\eta V}{mzh} \right)^2 + 4\omega^2. \quad (3.4)$$

Тогда

$$\lambda_1 = -\frac{\eta V}{2mzh} + \sqrt{\left(\frac{\eta V}{2mzh} \right)^2 + \omega^2}; \quad \lambda_2 = -\frac{\eta V}{2mzh} - \sqrt{\left(\frac{\eta V}{2mzh} \right)^2 + \omega^2}. \quad (3.5)$$

Воспользовавшись приближённой формулой для вычисления квадратных корней

$$\sqrt{a^2 + b} \approx a + \frac{b}{2a}, \quad (3.6)$$

перепишем выражения для λ_1 и λ_2 (3.5), существенно упростив их:

$$\lambda_1 = \frac{m\omega^2 hz}{\eta V}; \quad \lambda_2 = -\frac{\eta V}{mzh} - \frac{m\omega^2 hz}{\eta V}. \quad (3.7)$$

Общее решение дифференциального уравнения второго порядка (3.2) имеет вид:

$$x(t) = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t}, \quad (3.8)$$

а производная решения –

$$\dot{x}(t) = C_1 \lambda_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 \lambda_2 e^{\lambda_2 t}. \quad (3.9)$$

Константы C_1 и C_2 определим, задав начальные условия: в начальный момент времени QDs имеют строго определенное положение – $x(0) = x_0$ и покоятся – $\dot{x}(0) = 0$. То есть:

$$\begin{cases} C_1 + C_2 = x_0, \\ C_1 \lambda_1 + C_2 \lambda_2 = 0. \end{cases} \quad (3.10)$$

Решая систему (3.10), например, методом подстановки, несложно показать, что

$$C_1 = \frac{x_0 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}; \quad C_2 = \frac{x_0 \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2}. \quad (3.11)$$

С учётом этого решение (3.8) запишется в виде:

$$x(t) = \frac{x_0 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{\lambda_1 t} + \frac{x_0 \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_2 t}. \quad (3.12)$$

Так как по порядку величины

$$\frac{\eta V}{mzh} \gg \frac{m\omega^2 hz}{\eta V}, \quad (3.13)$$

то

$$\lambda_2 \approx -\frac{\eta V}{mzh}, \quad \lambda_2 - \lambda_1 \approx -\frac{\eta V}{mzh}, \quad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \approx 0. \quad (3.14)$$

Таким образом, траектория движения выделенной области CS будет описываться следующим уравнением:

$$x(t) = x_0 e^{\frac{m\omega^2 zh}{\eta V} t}. \quad (3.15)$$

Данный вывод согласуется с представлениями, в соответствии с которыми при постоянных r и ω величина и направление F (рисунок 3.4) зависит только от

F_{η} , которая, в свою очередь, определяется z -координатой. Иными словами, с увеличением z происходит увеличение проекции силы F на ось Ox , во-первых, за счет увеличения ее модуля, во-вторых, из-за изменения направления, которое становится все более горизонтальным. Это обстоятельство способствует удалению избытка CS за пределы подложки, и, как видно из формулы (3.15), движение QDs при SC происходит по экспоненциальному закону. Оставшиеся же на подложке QDs, «вдавливаясь» в нее, начнут упорядочиваться, образуя плотноупакованный поли-, а возможно, и монослой. При этом слой, прилегающий к подложке ($h = 0$), практически не подвержен действию центробежной силы ($x(t) = x_0$) за счёт сильной адгезии, многократно превышающей центробежную силу, что обеспечивает стабилизацию SC-плёнки.

Вместе с тем в процессе SC в силу ряда причин (испарение остатков растворителя CS, гидродинамическое движение QDs, тепловая диффузия) в CS возникнет градиент концентрации QDs. Согласно [9], при концентрации перенасыщения CS на подложке начинается зародышеобразование, в результате чего пленка приобретает характерную шероховатую структуру (рисунок 3.3, в).

Очевидно, выбором частоты вращения (ω), его длительности (t) и концентрации CS (C) можно добиться того, что пленочное покрытие из QDs будет однородным, а его минимальная толщина станет сопоставимой с характерным размером одной QD.

3.2 Параметры формирования SC-нанопленок

Рассмотрим динамику капли CS системы при SC в цилиндрической системе координат (r, θ, z) , которая вращается вместе с ротором центрифуги с угловой скоростью ω . Линейная (точнее, радиальная) скорость v CS в любой ее точке (r, θ, z) может быть найдена путем уравнивания центробежной силы, действующей в радиальном направлении, и силы вязкого трения, имеющей противоположное направление:

$$-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r, \quad (3.16)$$

где ρ – плотность CS.

Проинтегрируем данное уравнение, приняв во внимание граничные условия: $v = 0$ у поверхности подложки ($z = 0$) и $\partial v / \partial z = 0$ у свободной поверхности CS ($z = h$), где сила вязкого трения сдвига пренебрежимо мала. Таким образом,

$$v = \frac{1}{\eta} \left(-\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r h z \right). \quad (3.17)$$

Введем величину радиального потока CS, приведенного к единице длины окружности q :

$$q = \int_0^h v dz = \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\eta}. \quad (3.18)$$

Чтобы получить дифференциальное уравнение для h , применим уравнение неразрывности – уменьшение высоты должно уравновешиваться радиальным потоком:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(rq)}{\partial r} = -\frac{\rho \omega^2}{3\eta} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 h^3) = -2 \frac{\rho \omega^2}{3\eta} h^3. \quad (3.19)$$

Так как в начальный момент времени $h = h_0$, то временная зависимость толщины SC-пленки примет следующий вид:

$$h = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2}{3\eta} h_0^2 t}} \quad (3.20)$$

В графическом виде зависимость $h(t)$ при различных частотах SC представлена на рисунке 3.6. Значения плотности и вязкости слабоконцентрированной CS, растворителем в которой выступал орто-ксилол, приняты равными 880 кг/м^3 и $8.09 \times 10^{-4} \text{ Па} \times \text{с}$ соответственно.

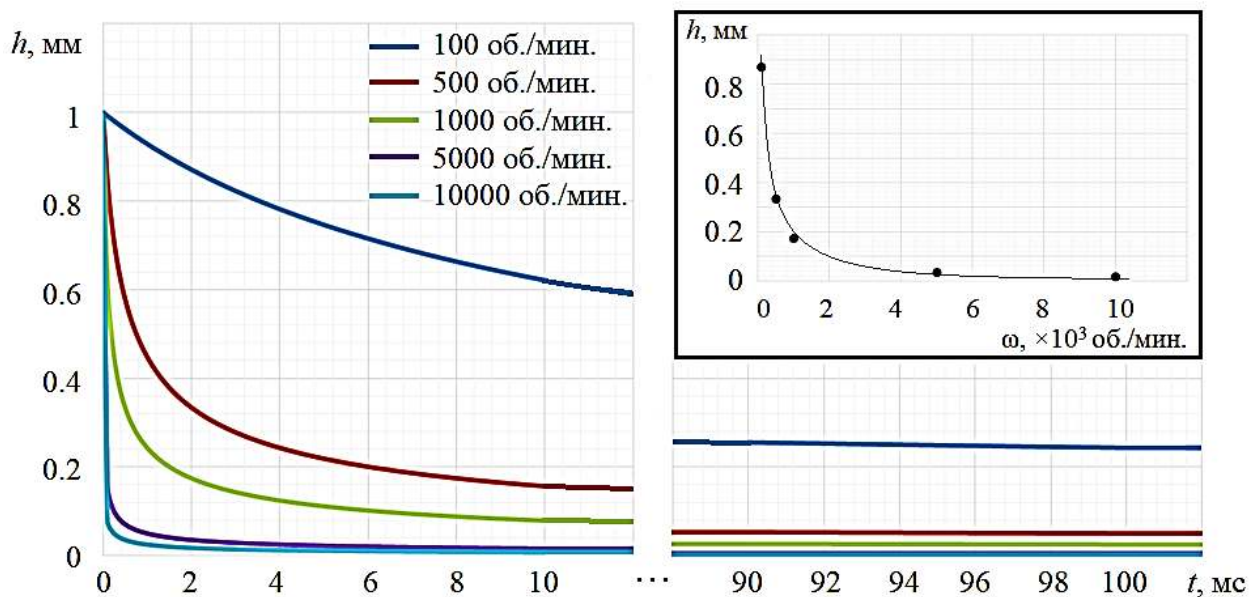


Рисунок 3.6 – Зависимость толщины SC-пленки от длительности SC при различных частотах вращения (на вставке – зависимость толщины SC-пленки от частоты вращения ротора центрифуги в один и тот же момент времени – 2 мс)

Как видно из рисунка 3.6, прямая $h = 0$ является асимптотой для всего семейства кривых $h(t)$ вне зависимости от ω . Иными словами, максимальное утонение SC-покрытия достигается всегда, а рост частоты SC ω лишь ускоряет этот процесс, то есть повышает его технологичность. Вместе с тем, формула (3.20) идеализирует процесс SC. В реальности при $\omega \rightarrow 0$ уменьшение h происходит за конечное время за счет естественного испарения растворителя из капли CS, а при $\omega \rightarrow \infty$ центробежная сила многократно превосходит силу адгезионного сцепления пленки с подложкой – пленка перестает существовать.

Рациональный режим SC определялся путем проведения серии экспериментов, где управляющие параметры, названные в п. 3.1 (концентрация CS C , частота SC ω и длительность центрифугирования t) изменялись по методике факторного анализа.

В целях определения качества сформированной методом SC пленки из QDs без привлечения трудоемких и высокоточных (например, зондовых) методов нами была разработана оригинальная методика анализа СМ-изображений как растровых графических объектов, каждый пиксель которых характеризуется

конкретным оттенком. Важно отметить, что СМ-изображение не лишено недостатков. Во-первых, его яркость неравномерна. Это связано с особенностями оптической системы СМ, которая уменьшает интенсивность наклонных лучей света. В результате периферийная часть изображения затемняется. Во-вторых, СМ-изображение является цветным, что осложняет распределение пикселей по оттенкам. В связи с этим представляется правильным анализировать лишь центральную часть предварительно монохроматизированного (черно-белого) СМ-изображения, которое, таким образом, рассматривается лишь в градациях серого (рисунок 3.7, *a*).

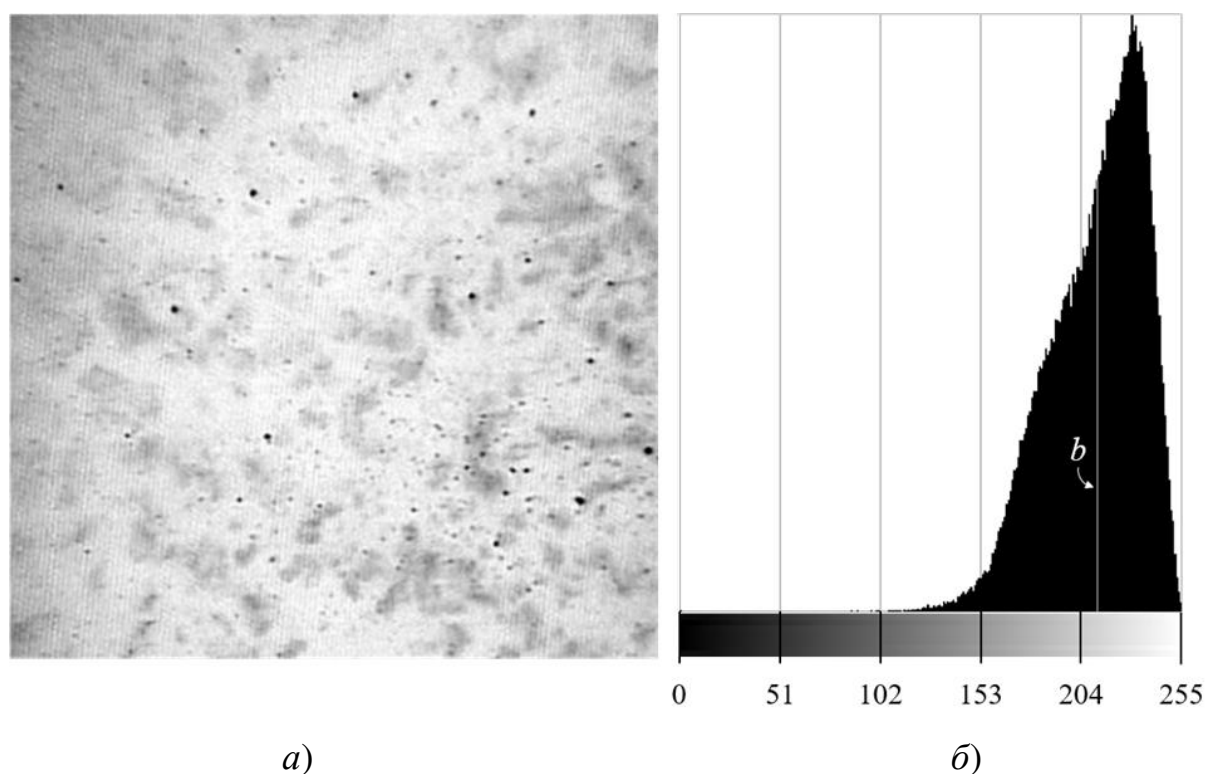


Рисунок 3.7 – Монохроматизированное СМ-изображение SC-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS (*a*); распределение пикселей растрового СМ-изображения по оттенкам серого (*б*)

Общепринятым на сегодняшний день является кодирование цветового канала 8-разрядным двоичным числом. Из формулы $N = 2^m$, где N – количество независимых кодируемых значений, а m – разрядность двоичного кодирования, очевидно, что 8 бит хватит для кодирования первых 256 десятичных чисел (2^8).

Иными словами, яркость пикселя может быть описана числом от 0 до 255, где 0 соответствует черному цвету, а 255 – белому.

Функционал современных графических редакторов достаточно развит для попиксельного анализа растровых изображений и построения на этой основе статистических распределений. На рисунке 3.7, б приведено распределение пикселей СМ-изображения SC-пленки по оттенкам серого, построенное в графическом редакторе Gimp (v. 4.3.8). На основе данного распределения рассчитаны различные статистические параметры, в частности, математическое ожидание, характеризующее среднюю яркость изображения – b (от англ. brightness – «яркость»), и среднеквадратическое отклонение яркости – σ . Параметр средней яркости СМ-изображения тонкопленочной структуры напрямую связан с толщиной последней: с увеличением толщины пленки падает интенсивность отраженного от нее светового луча вследствие эффекта полного внутреннего отражения (рисунок 3.8).

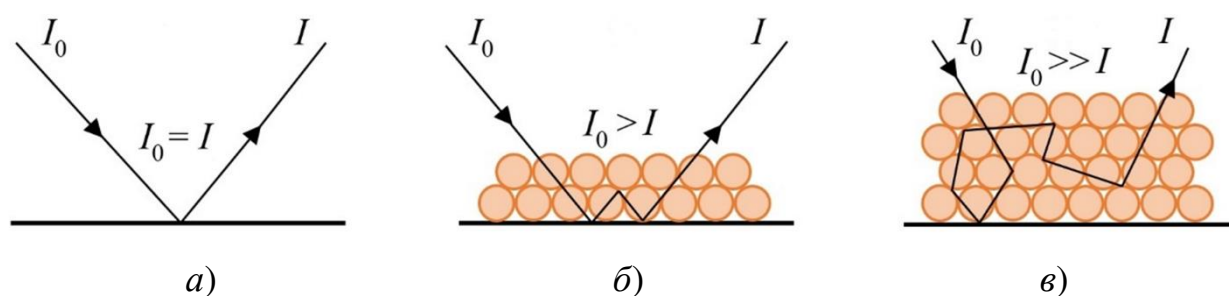
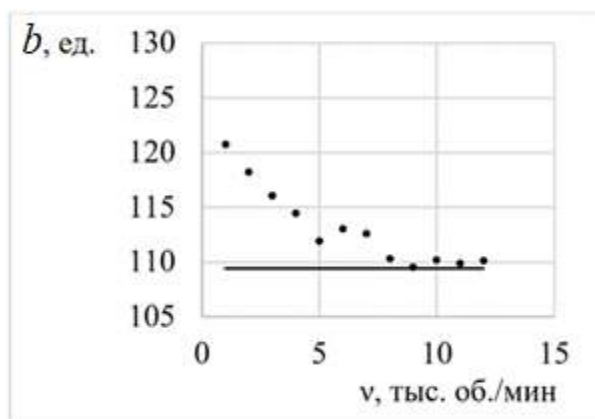
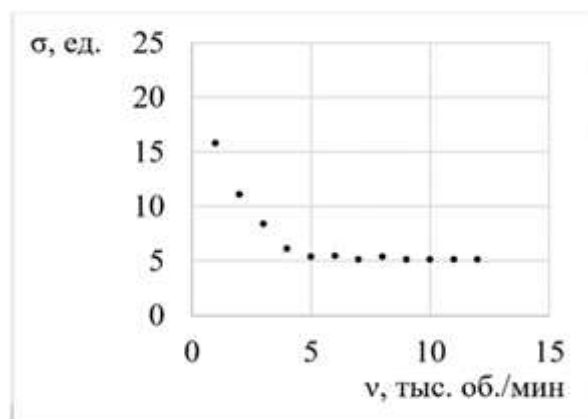


Рисунок 3.8 – Интенсивность отраженного светового луча в зависимости от толщины пленочного покрытия

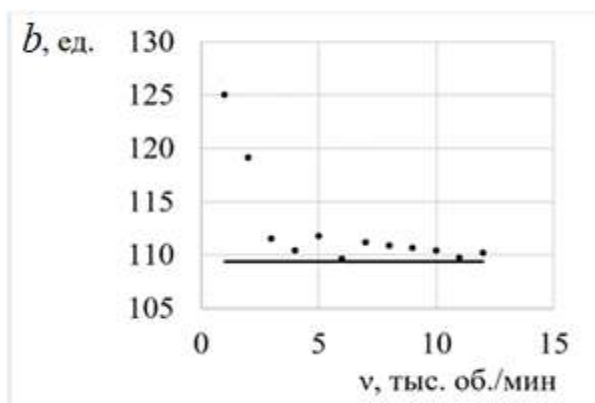
Именно поэтому величины яркости СМ-изображения и толщины пленки, а также среднеквадратического отклонения и равномерности нанесения можно считать попарно взаимозаменяемыми, что позволяет в дальнейшем оперировать лишь величинами b и σ . Так, были построены их частотные зависимости при различных C и t (рисунок 3.9)



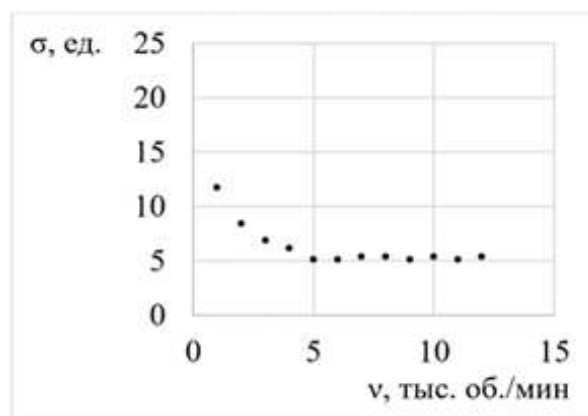
а)



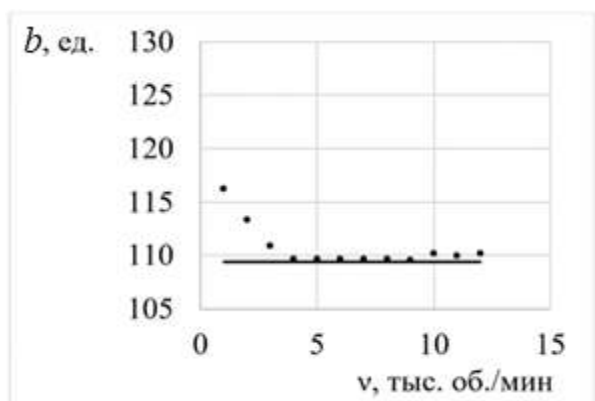
б)



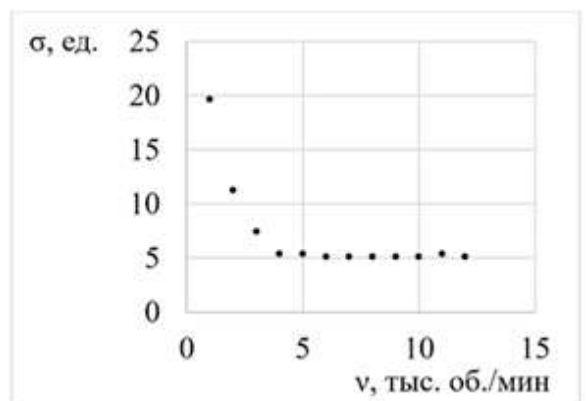
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.9 – Зависимость средней яркости монохроматизированных СМ-изображений SC-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS (а, в, д) и стандартного отклонения яркости изображений (б, г, е) от частоты вращения центрифуги при различных режимах формирования пленки: при $C = 5\%$ и $t = 10$ мин (а, б); при $C = 10\%$ и

$t = 3$ мин (ϵ, ζ); при $C = 10\%$ и $t = 10$ мин (∂, e). Погрешность измерения величин b и σ составляет 0.001.

Нетрудно видеть, что точечный график, изображенный на рисунке 3.9, ∂ своей средней частью максимально приближен к горизонтальной прямой, проведенной в тех же координатах и соответствующей яркости СМ-изображения очищенной подложки без какого-либо покрытия, а график на рисунке 3.9, e иллюстрирует минимальное и практически постоянное стандартное отклонение яркости изображения. Иными словами, в режиме умеренных частот вращения ротора центрифуги ($4 \div 9$ тыс. об/мин), достаточно большой концентрации CS ($\sim 10\%$) и длительного воздействия на нее центробежной силы (~ 10 минут) произошло максимальное утонение пленочного покрытия при максимальной его равномерности.

Аналогичный результат был получен нами ранее для QDs CdS, стабилизированных в водном растворе желатина [113 – 115].

Описанная оригинальная методика может применяться для анализа СМ-изображений нанопленок любого состава и происхождения.

3.3 Морфология и кристаллическая структура SC-нанопленок

Методом SAXS в режиме линейной коллимации с разрешением 0.03 nm^{-1} была исследована CS QDs CdSe/CdS/ZnS, помещенная в кварцевый капилляр (0.1×20 мм), с экспозицией в течение получаса (рисунок 3.10).

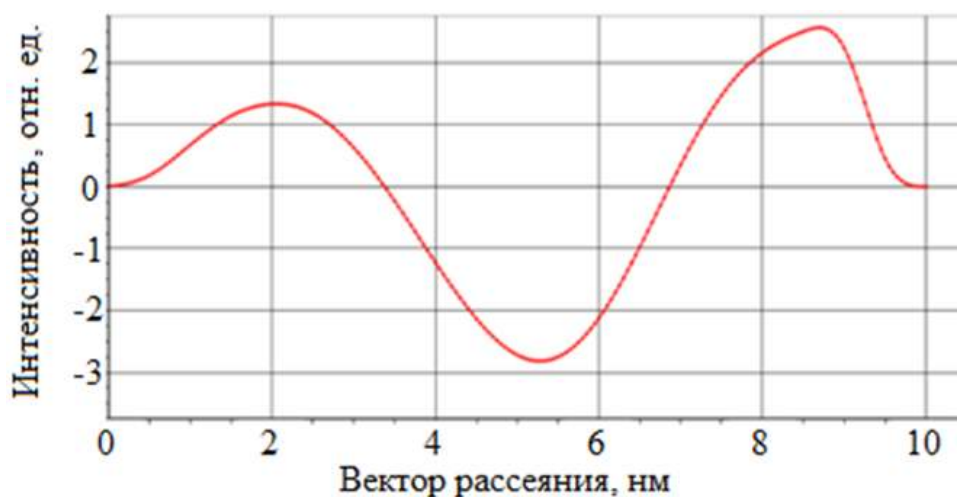


Рисунок 3.10 – Распределение интенсивности x -rays, рассеянных на CS QDs CdSe/CdS/ZnS

Согласно результатам SAXS, CS QDs обладала достаточно высоким уровнем монодисперсности: размер QDs не превышал 10 нм. Низкая электронная плотность органической стабилизирующей оболочки ТОРО и ее некристаллический характер не позволили обнаружить ее методом SAXS.

Обнаружение в распределении интенсивности при малоугловом рассеянии x -rays двух четко выраженных размеров – 2 и 9 нм (рисунок 3.10) прямо свидетельствовало о двухэтапном наноструктурировании при формировании нанопленок, основанном на процессе коагуляции в CS из QDs [116]: на первом этапе происходило агрегирование наночастиц (с радиусом до 2 нм), тогда как на втором агрегаты уже агломерировались в структуры с радиусами порядка 9 нм. Представленный сценарий наноструктурирования в CS из QDs поэтапно проиллюстрирован рисунками 3.11, *a – в*.

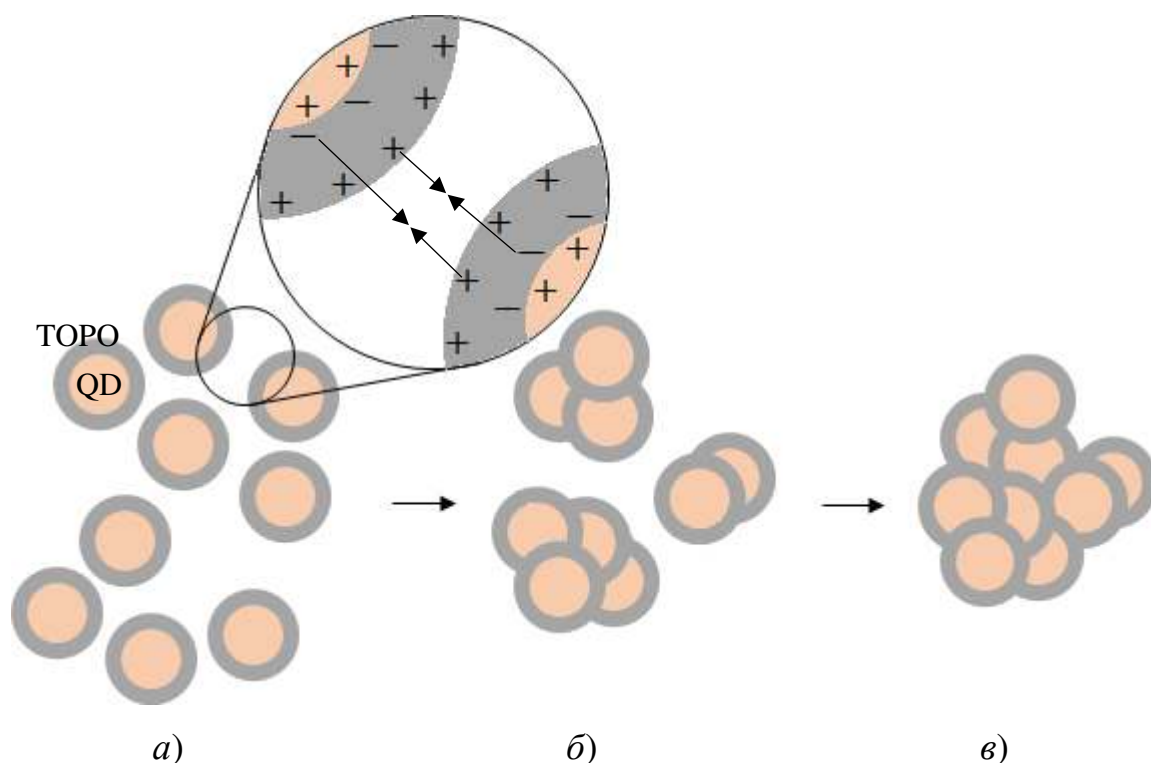


Рисунок 3.11 – Схема преобразования «наночастица – агрегат – агломерат»

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.

В соответствии с теорией Дерягина – Ландау – Фервея (Verwey) – Овербека (Overbeek) (ДЛФО), в которой одним из ключевых является понятие расклинивающего давления как избыточного давления в тонкой пленке по сравнению с гидростатическим, энергия взаимодействия QDs в CS определяется конкурентным вкладом сил отталкивания электростатической природы ($U_e = Ae^{-a_0r_0}$), и сил Ван-дер-Ваальсового притяжения ($U_m = \frac{A_{12}}{12\pi r_0^2}$):

$$U_0 = U_e + U_m = Ae^{-a_0h_0} + \frac{A_{12}}{12\pi h_0^2}. \quad (3.21)$$

Здесь U_0 – полная энергия взаимодействия QDs; A , a_0 – многофакторные параметры; A_{12} – константа Гамакера, зависящая от концентраций взаимодействующих фаз и энергии ионизации. Величина U_0 имеет два минимума,

один из которых возникает на наименьших расстояниях между взаимодействующими QDs, второй – на наибольших.

Согласно выводам термодинамической теории агрегативной устойчивости [117], наличие коагулянтов в CS QDs CdSe/CdS/ZnS уменьшает поверхностную энергию, что не противоречит уравнению потенциала Гиббса (Gibbs):

$$dG^s = dU^s - TdS^s, \quad (3.22)$$

где G^s – потенциал Гиббса, U^s – полная энергия коагулянтов, S^s – энтропия их поверхности. При коагуляции $dU^s \rightarrow 0$, следовательно, решающий вклад в dG^s принадлежит энтропийной составляющей dS^s :

$$dG^s/dS^s < 0. \quad (3.23)$$

Данное выражение определяет устойчивость коагулировавших QDs в CS.

На рисунке 3.12 показано типичное AFM-изображение структуры SC-нанопленки из QDs, полученной при условиях, установленных в п. 3.2. Фрагмент данного изображения, показанный на вставке в области 150×150 нм, демонстрирует, что процесс упорядочения наблюдался вплоть до наноразмерного уровня.

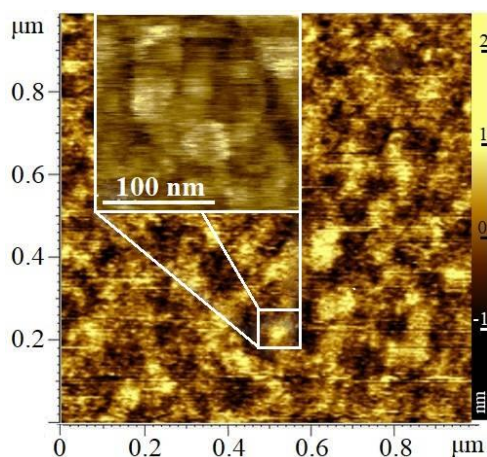


Рисунок 3.12 – AFM-изображение SC-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS

При этом латеральные размеры кластерных агломератов составляли до 100 нм. Они были сформированы из агрегированных нанокластеров с латеральными размерами, не превышающими 30 нм. Однако их высота лежала в пределах 4 нм, что по порядку величины совпадало с размерами QDs,

определенными как по расчетным данным SAXS (рисунок 3.10), так и в соответствии измерениями в ТЕМ в режиме высокого разрешения (рисунок 3.13).

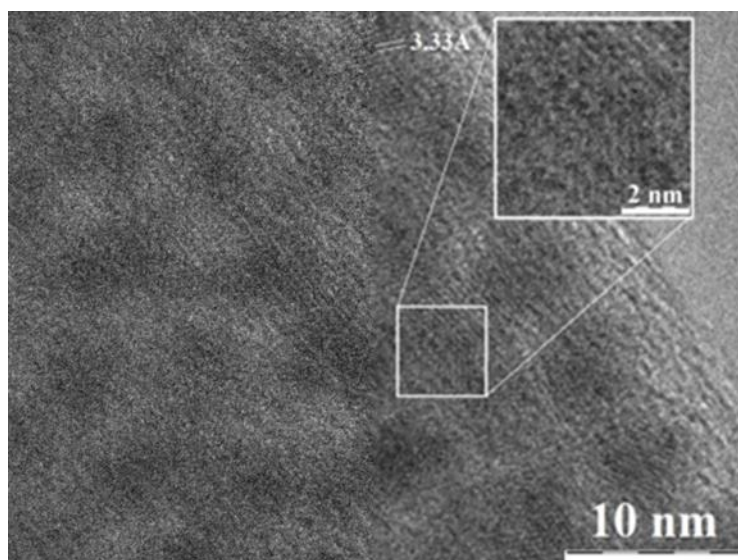


Рисунок 3.13 – Многомасштабное HR ТЕМ-изображение QDs CdSe/CdS/ZnS

Согласно данным HR ТЕМ, наибольшее межплоскостное расстояние составляло $3,33 \text{ \AA}$, а размер области когерентности находится в хорошем согласовании с размером QDs, который, по данным ТЕМ, достигал 4 нм (рисунок 3.13). Упругое рассеяние электронов в материале, обладающем кристаллической структурой, отображалось в виде четких рефлексов на электронограмме (рисунок 3.14).

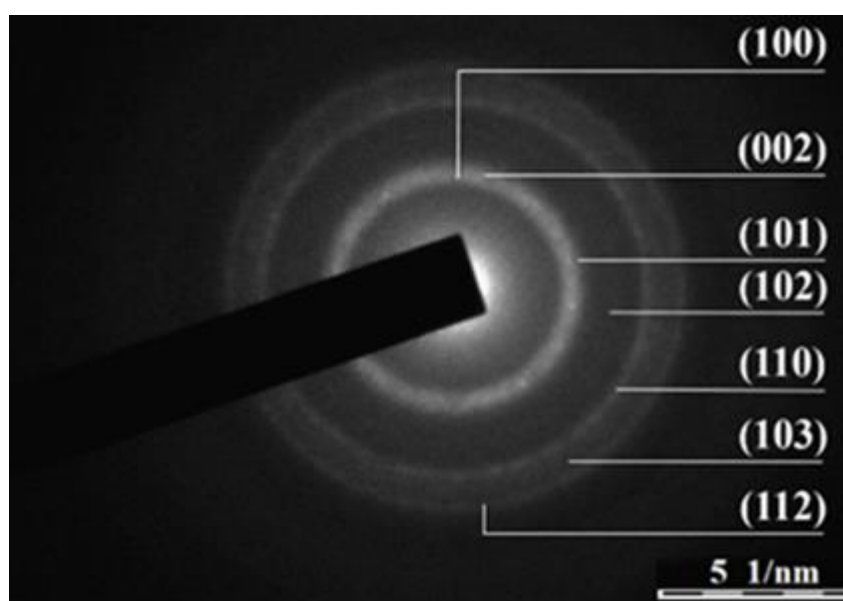


Рисунок 3.14 – Электронограмма QDs CdSe/CdS/ZnS

На рисунке 3.14 присутствуют как четкие дифракционные рефлексы, обусловленные брэгговским рассеянием на отдельных узлах кристалла, так и концентрические кольца, соответствующие межатомным плоскостям, характерным для соединения CdSe/CdS/ZnS, согласно [118, 119]. Это прямо доказывало формирование кристаллических структур в SC-пленках QDs CdSe/CdS/ZnS.

И всё же наличие коагулянтов в CS QDs существенно ограничивает возможность формирования из нее ультратонких пленок методом SC. Коагулянты могут быть разрушены (например, ультразвуковым воздействием на CS), однако это разрушение будет лишь частичным и непродолжительным. Но если коагулянты подвергнуть смачиванию (рисунок 3.15), поместив на границу раздела «воздух–вода», их dU^s скачкообразно изменится ввиду действия сил поверхностного натяжения.

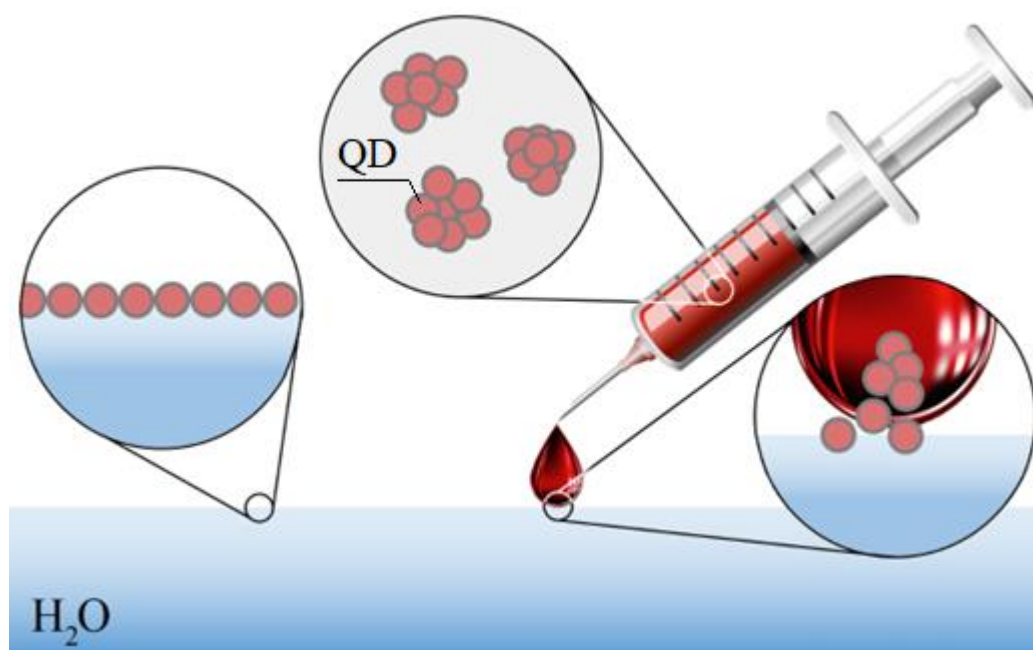


Рисунок 3.15 – Распад коагулянтов на границе раздела «воздух–вода»

Точка контакта капли CS сопоставима с размером QDs, при этом полная энергия одной QD ($U_{QD}^s = \sigma_{H_2O} \cdot 4\pi R_{QD}^2$) много меньше полной энергии коагулянта ($U_{коаг}^s = \sigma_{H_2O} \cdot 4\pi R_{коаг}^2$), что объясняет распад коагулянтов на

отдельные QDs при нанесении их на поверхность воды, и то, что пленки на границе раздела формируются именно из отдельных QDs, а не из коагулянтов, свидетельствует о реализации сценария, когда U_0 (3.21) имеет именно второй минимум, возникающий при больших расстояниях между обособленными QDs. Благодаря этому становится возможным формирование из QDs LB-пленок, о которых пойдёт речь в следующей главе.

ГЛАВА 4. ЛЕНГМЮРОВСКИЕ НАНОПЛЕНКИ ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS/ZnS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТОРО

4.1 Получение нанопленок методом LB

Как показано выше (п. 1.4), монослойные структуры из QDs могут формироваться как методом SC, так и LB. Главенствующую роль в обоих случаях играют явления самоорганизации [120, 121]. Данные методы примечательны еще и тем, что они ведут к плотноупакованному состоянию монослоя «с разных сторон» (рисунок 4.1): путем распределения раствора по подложке (метод SC) и путем «собирания» разрозненных частиц или островковых структур в единую монослойную конструкцию (метод LB).

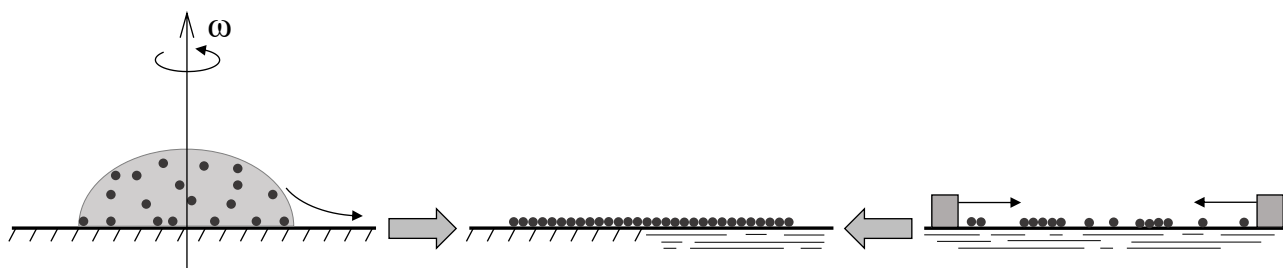


Рисунок 4.1 – Способы получения плотноупакованного монослоя методами SC (слева) и LB (справа)

Метод LB, названный в честь американских химиков Ирвинга Ленгмюра (Irving Langmuir) и его ученицы Кэтрин Блоджетт (Katharine Blodgett), которые, к слову, не являются первооткрывателями данной технологии [122] – это относительно простой по требованиям к эксплуатационным условиям реализации инструмент получения монослойных пленок с заданными структурными характеристиками [123]. Его выгодно отличает высокий уровень программно-аппаратного обеспечения в виде так называемого молекулярного конструктора LB. В распоряжении Регионального центра нанотехнологий ЮЗГУ, на базе которого проводилось настоящее исследование, имеется установка подобного рода – KSV Nima 2002 (KSV Instruments Ltd., Финляндия). Основные компоненты

молекулярного конструктора и их функциональные взаимосвязи проиллюстрированы схематичным рисунком 4.2 [2, 124].

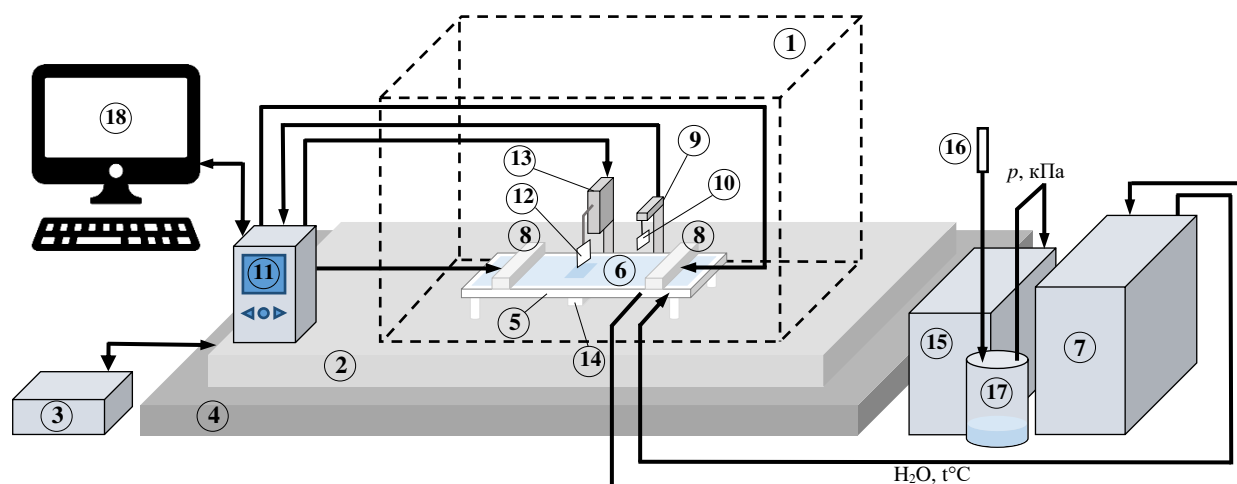


Рисунок 4.2 – Блок-схема установки KSV NIMA 2002: 1 – защитный бокс; 2 – вибростол; 3 – система активной виброзащиты; 4 – гранитная столешница; 5 – ленгмюровская ванна (объем ванны – $1.08 \times 10^6 \text{ мм}^3$); 6 – субфаза; 7 – термостат; 8 – подвижные барьеры; 9 – электронные весы Вильгельми; 10 – пластина Вильгельми; 11 – блок управления; 12 – подложка; 13 – устройство перемещения подложки (диппер); 14 – желоб для погружения подложки (индиппер); 15 – насос; 16 – трубка для откачивания жидкости; 17 – резервуар для сбора жидкости; 18 – компьютер

Вся установка KSV Nima 2002 помещена внутрь защитного бокса (1), который утановлен на вибростоле (2), являющемся частью системы активной виброзащиты (3). Активная виброзащитная система содержит чувствительные, усилительные и исполнительные элементы. Чувствительные элементы регистрируют посторонние вибровозбуждения. После обработки и усиления сигнал поступает на исполнительное устройство, генерирующее колебания той же интенсивности, что и исходные, но отличающиеся по фазе на π [125, 126]. Вибростол, в свою очередь, расположен на массивном гранитном столе (4). Благодаря своей зернистой структуре, гранит сам по себе является отличным вибропоглощающим материалом [127]. Таким образом, высокое качество

проведения экспериментов по формированию ленгмюровских пленок обеспечивается двойной виброзащитой – активной и пассивной.

Основной компонент молекулярного конструктора – фторопластовая ванна Ленгмюра (5), которая заполняется жидкой (как правило, водной) субфазой (6). Постоянство температуры субфазы поддерживается термостатом (7) Julabo F12-ED (диапазон рабочих температур: от -20 до $+100$ °С, с точностью -0.03 °С), что достигается прокачкой охлаждающей жидкости с заданной температурой по замкнутой системе каналов, расположенных, в том числе, под дном ленгмюровской ванны. Ленгмюровский монослой, формируемый на поверхности субфазы, равномерно и симметрично сжимается (со скоростью сжатия от 0.1 до 270 мм/мин) подвижными барьерами (8), изготовленными из полиацетала. Поверхностное давление измеряется в диапазоне от 0 до 150 мН/м с точностью 0.1 мкН/м весами Вильгельми (Wilhelmy) (9), которые включают в себя прямоугольную пластину Вильгельми (10), выполненную из стекла, слюды, кварца или платины, и прецизионный датчик, фиксирующий перемещение пластины. Датчик передает на вход АЦП значение напряжения U , измеренное на выходе весов Вильгельми и находящееся в линейной зависимости с поверхностным давлением π . Управление подвижными барьерами осуществляется на основе использования электрической обратной связи, что оказывает решающее влияние на процесс осаждения ленгмюровского монослоя на твердую подложку, обеспечивая стабильность и постоянство поверхностного давления. Значение поверхностного давления отображается на дисплее блока управления (11). Для переноса монослоя на подложку (12) используется специальный механизм погружения – диппер (13). Подложка, закрепленная в клипсе диппера, опускается или поднимается сквозь ленгмюровский монослой с программнозадаваемой скоростью погружения/подъема, варьируемой от 0.1 до 100 мм/мин. Достаточно глубокое погружение подложки обеспечивает специальный глубокий желоб в ванне – индиппер (14). Очистка субфазы и удаление ее излишков перед началом работы, а также откачивание субфазы по окончании эксперимента осуществляется с помощью системы, состоящей из насоса (15), специальной трубки (16) и

резервуара для сбора жидкости (17). Процесс формирования и переноса пленок на подложку автоматизирован: управление установкой KSV Nima 2002 осуществляется программным обеспечением (18) [124].

Наиболее приспособленной к технологии LB формой существования QDs является CS, в которой в качестве растворителя выступает легколетучее, а в качестве стабилизатора – гидрофобное органическое соединение. Стабилизированные QDs наносятся точно и равномерно с помощью микрошприца (Hamilton, Швейцария; максимальное значение – 50 мкл, цена деления – 1 мкл) на предварительно очищенную поверхность субфазы. Сразу после нанесения QDs самопроизвольно распределяются по границе раздела «воздух–вода», а органический растворитель испаряется.

Для осаждения ленгмюровских пленок на твердую подложку предварительно получают так называемые изотермы сжатия ленгмюровского монослоя – кривые в координатах поверхностного давления π и площади монослоя S_M – $\pi(A)$. Фактически $\pi(S_M)$ – интегральная зависимость, содержащая сведения о взаимодействиях QDs между собой, их взаимных перестроениях и других процессах, характерных для наночастиц, помещенных на границу раздела. Типичная изотерма сжатия $\pi(S_M)$ для монослоя из QDs CdSe/CdS/ZnS продемонстрирована на рисунке 4.3.

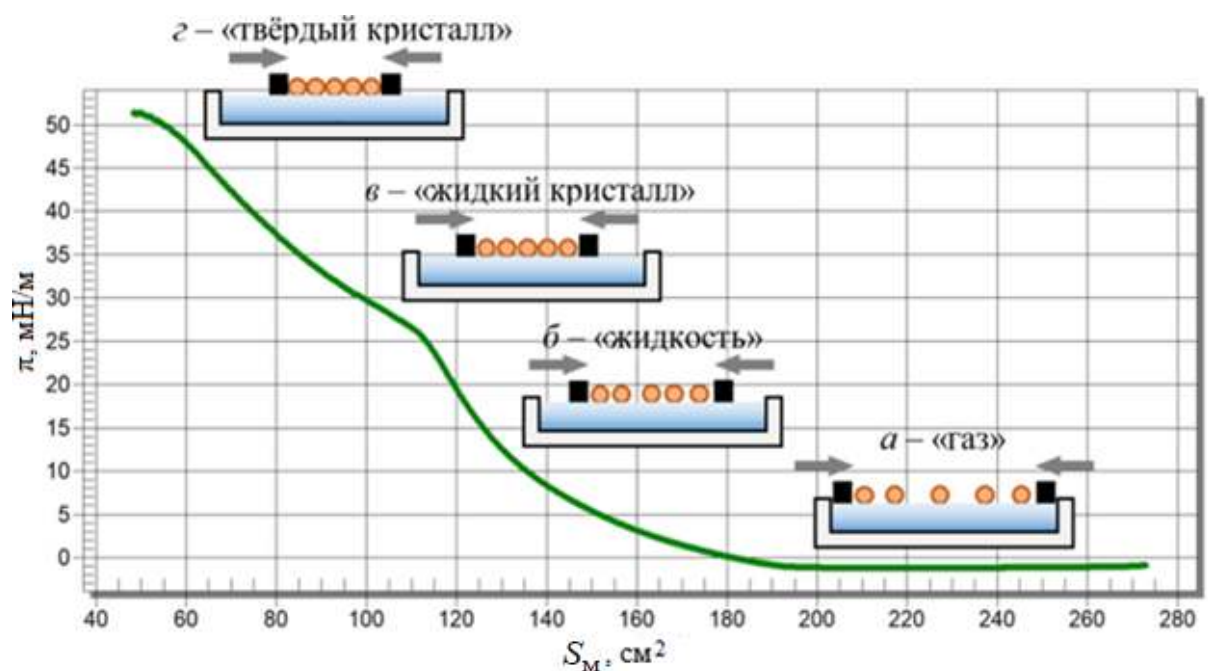


Рисунок 4.3 – $\pi(S_M)$ -изотерма для CS QDs CdSe/CdS/ZnS и фазовые состояния ленгмюровского монослоя: *a* – газообразное, *б* – жидкое, *в* – жидкокристаллическое, *г* – твердое

Нанесенная каплями на поверхность субфазы CS изначально находится в условно газообразном состоянии (рисунок 4.3, *a*): взаимодействие наночастиц, рассредоточенных по всей площади ленгмюровской ванны (субфазы), минимально или вовсе отсутствует. Уравнение состояния в этом случае практически совпадает с классическим и определяется энергией теплового взаимодействия: $\pi S_M = k_B T_c$ [128]. Дальнейшее сближение барьеров приводит к уменьшению расстояния между QDs: «газообразная» фаза переходит в «жидкую» фазу (рисунок 4.3, *б*), затем в «жидкокристаллическую» (рисунок 4.3, *в*), когда локально уже формируется кристаллическая структура пленки, и, наконец, в «твердую» фазу (рисунок 4.3, *г*) – монослой, характеризующийся плотной упаковкой QDs [129]. По достижении «твердой» фазы дальнейшее сжатие монослоя приводит к его превращению в подсубфазную и/или надмонослойную трехмерную систему – происходит так называемый коллапс ленгмюровского монослоя [130].

Поверхностное давление π есть разница между поверхностным натяжением чистой субфазы σ_0 и поверхностным натяжением ленгмюровского монослоя σ [131]: $\pi = \sigma_0 - \sigma$. Значение давления π , при котором будет осуществляться перенос монослоя с поверхности субфазы на твердую подложку, задается из диапазона на $\pi(S_M)$ -изотерме «жидкий кристалл» – «твердый кристалл» (рисунок 4.3).

Любая $\pi(S_M)$ -изотерма представима в координатах $\pi(A)$, где A – удельная площадь (площадь, приходящаяся на одну частицу). Экстраполяция линейных участков $\pi(S_M)$ - или $\pi(A)$ -изотермы, соответствующих тому или иному фазовому состоянию, на ось S_M или A фактически соответствует величине площади монослоя без нагрузки (S_M) или удельной площади (A) соответственно.

Перенос самоорганизованного ленгмюровского монослоя с поверхности субфазы на твердую подложку возможен двумя способами (рисунок 4.4):

вертикальный подъем – метод LB (рисунок 4.4, *a* и *б*) и горизонтальный – метод Ленгмюра – Шеффера (Langmuir – Schaeffer, LS) (рисунок 4.4, *в*) [132].

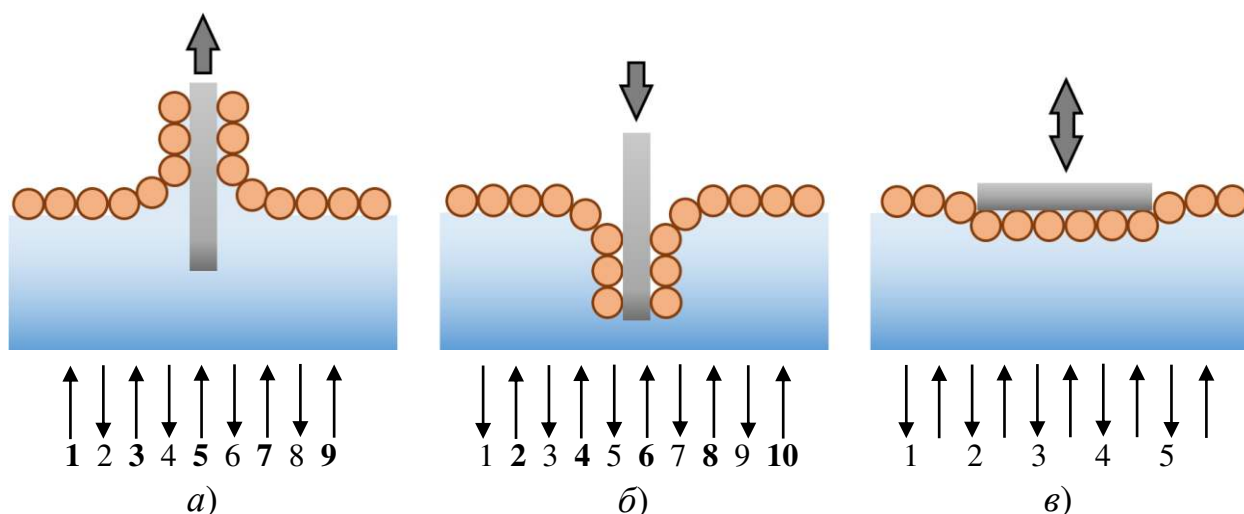


Рисунок 4.4 – Способы переноса ленгмюровского монослоя на твердую подложку: *a* и *б* – метод LB, *в* – метод LS (числа под стрелками соответствуют порядковому номеру осаждённого монослоя)

Метод LB (рисунок 4.4, *a* – *б*) подразумевает погружение/подъем вертикально ориентированной подложки сквозь ленгмюровский монослой. При этом для гидрофильной (например, стеклянной) подложки процесс переноса следует начинать ее поднятием из субфазы. Очевидно, что в этом случае число слоев, из которых формируется пленка, будет нечетным (рисунок 4.4, *a*). На гидрофобные же (например, кремниевые) подложки, для которых процесс осаждения начинается из воздушной среды, можно перенести четное число слоев (рисунок 4.4, *б*). Осаждение пленки методом LS происходит путем одно- или многократного касания горизонтально ориентированной подложки ленгмюровского монослоя. При этом каждый последующий слой связан с предыдущим (или с подложкой) силами адгезионного сцепления (рисунок 4.4, *в*).

По данным AFM, изображения пленок стабилизированных QDs CdSe/CdS/ZnS, осажденных на кремниевые подложки вертикальным (рисунок 4.5, *a*) и горизонтальным (рисунок 4.5, *б*) методами имеют значительные отличия:

LB-пленки значительно превосходят по сплошности и регулярности LS-пленки (рисунок 4.5).

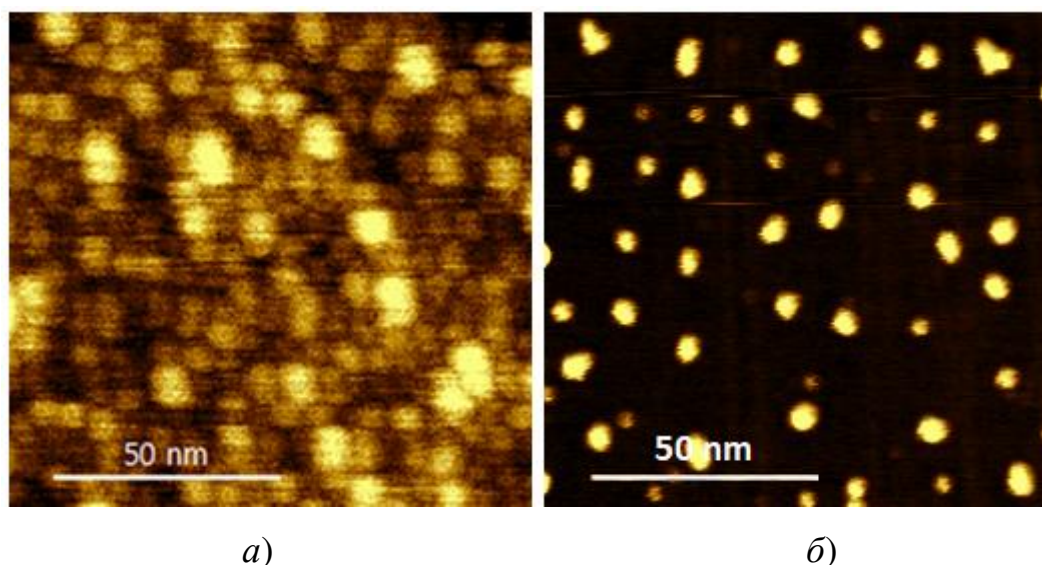


Рисунок 4.5 – AFM пленок LB (а) и LS (б) из QDs CdSe/CdS/ZnS

Степень покрытия подложки LB- или LS-монослоем характеризуется количественно коэффициентом переноса – $k_{\text{пер}}$ [133]:

$$k_{\text{пер}} = \frac{S' - S''}{S_{\text{п}}}, \quad (4.1)$$

где S' и S'' – площадь монослоя Ленгмюра до и после однократного переноса соответственно, $S_{\text{п}}$ – площадь подложки, определяемая ее длиной, толщиной и глубиной погружения в толщу субфазы. В идеальном случае, когда подложка не имеет даже микроскопических неоднородностей, а осажденная пленка не десорбируется от нее, $k_{\text{пер}} = 1$. На практике допускается отклонение от этой величины на 0.2 в обе стороны числовой прямой.

Молекулярный конструктор KSV Nima 2002 в РЦН ЮЗГУ дооснащен вспомогательным оборудованием, не входящим в базовый комплект установки, в виде микроскопа Брюстера (Brewster) с разрешением 12 мкм и полем зрения 3.6×4.0 мм. Микроскоп позволяет *in situ* контролировать кинетику формирования ленгмюровских монослоев и фазовые переходы в них. Устройство и принцип работы микроскопа Брюстера проиллюстрированы рисунком 4.6 [134].

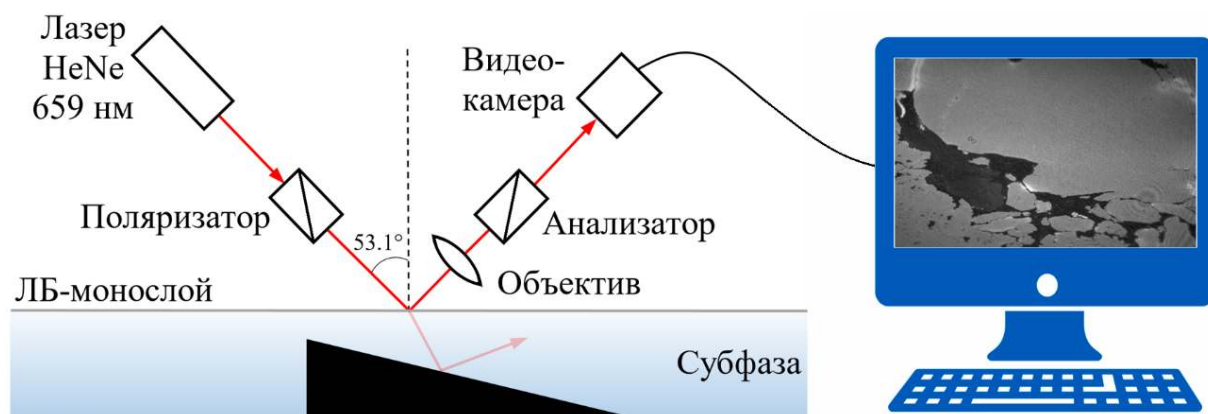


Рисунок 4.6 – Основные компоненты и принцип действия ВАМ

Источником света в ВАМ служит гелий-неоновый лазерный диод ($\lambda = 659$ нм, максимальная мощность 30 мВт), который благодаря своей малой мощности не вызывает значительных термоконвекционных возмущений в жидкой среде. Лазерный луч линейно дополяризуется до 100% поляризатором, скрещенным с анализатором. Интенсивность луча, падающего под углом Брюстера ($\sim 53.1^\circ$) на границу раздела «воздух–вода» и отражающегося от нее, минимальна. Однако при его падении на ЛБ-монослой интенсивность отраженного луча кратно увеличивается. Отраженный луч попадает в объектив USB-камеры, передающей монохроматизированное (в оттенках серого) изображение на компьютер. Контрастные темные и светлые области позволяют однозначно идентифицировать домены ЛБ-монослоя. Интерференция отраженных лучей (первый – от границы раздела «воздух-вода», второй – от дна ленгмюровской ванны) устраняется черной клинообразной пластинкой, которая либо поглощает большую часть лазерного излучения, либо отводит отраженный свет от видеокамеры. На рисунке 4.6 приведено характерное изображение ленгмюровских монослоев в процессе формирования ЛБ-нанопленки.

4.2 Параметры формирования ЛБ-нанопленок

С целью установления параметров формирования ленгмюровских пленок из QDs CdSe/CdS/ZnS и их осаждения на твердый носитель с поверхности водной

субфазы было получено и проанализировано семейство временных $\pi(t)$ -изотерм, где изменяемыми параметрами выступали объем аликвоты CS – $V_{ал}$, скорость движения барьеров – $v_б$ и температура субфазы, поддерживаемая термостатом – T_c [135 – 1388]. Перед началом каждого эксперимента CS QDs подвергалась ультразвуковому воздействию (BK-9050, 40 кГц) и центрифугированию (ОПн-8, 8000 мин⁻¹) для повышения ее гомогенности (каждая из названных процедур занимала по 10 минут).

При неизменных значениях скорости сближения барьеров $v_б = 5$ мм/мин и температуры субфазы $T_c = 25^\circ\text{C}$, поддерживаемой термостатом, были получены временные 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 на рисунке 4.7. С увеличением объема аликвоты CS $V_{ал}$ отмечено постепенное сокращение времени достижения точки фазового перехода (ФП) «газ–жидкость».

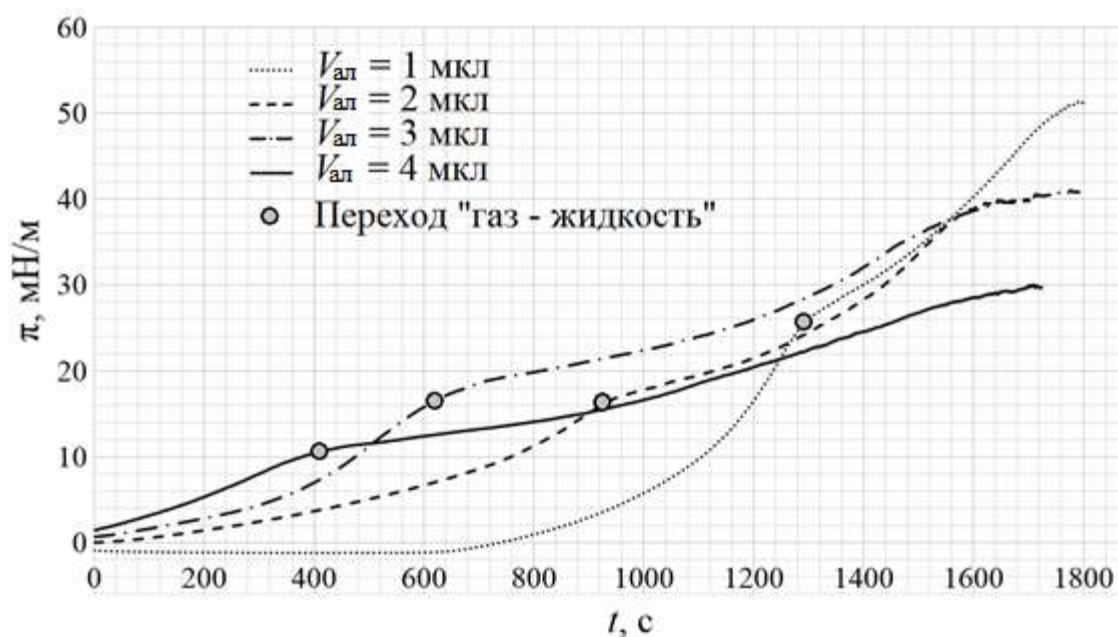


Рисунок 4.7 – $\pi(t)$ -изотермы при указанных объемах наносимой CS QDs CdSe/CdS/ZnS с отмеченными точками ФП «газ–жидкость»

По изотермам сжатия LB-пленок, построенных в координатах поверхностного давления и площади монослоя – $\pi(S_M)$ была определена площадь монослоя S_M без нагрузки (без сближения барьеров) для всех $V_{ал}$. Величины S_M

сведены в таблицу 4.1. При объемах $1.5 < V_{ал} < 2$ мкл был зарегистрирован скачкообразный рост S_m почти в 1.5 раза. По $\pi(t)$ -изотермам были также рассчитаны величины скорости нарастания давления сжатия – $d\pi(t)/dt$ (таблица 4.1). В указанном интервале отмечалось увеличение в 1.5 раза средних величин $d\pi(t)/dt$. Представленные данные свидетельствовали о том, что структурный ФП «газ–жидкость», определяемый по точкам, указанным на $\pi(t)$ -изотермах (рисунок 4.7), характеризовался дискретностью в зависимости от объема $V_{ал}$ вносимой между барьерами CS QDs CdSe/CdS/ZnS.

Таблица 4.1 – Параметры ФП при формировании монослоя в свободном состоянии между барьерами из аликвоты и при скорости при различных объемах раствора CS QDs CdSe/CdS/ZnS

Объем, мкл	Параметры ФП в монослое		Дискретные значения	
	S_m , см ²	$d\pi(t)/dt$, мН/(м×с)	площади, см ²	$d\pi(t)/dt$, мН/(м×с)
1	148	1.9×10^{-2}	147	1.7
1.5	146	1.5×10^{-2}		
2	219	2.6×10^{-2}	217	2.62
3	222	2.7×10^{-2}		
4	212	2.6×10^{-2}		
5	216	2.6×10^{-2}		

Для физического обоснования наблюдаемой дискретизации монослой будем считать совокупностью однотипных наночастиц, для которых свойственна самоорганизация [130]. Согласно выводам комбинаторной геометрии [51], существенны два типа планарных решеток – тетрагональная и гексагональная (вставки I и II на рисунке 4.8). Очевидно, что именно рост $V_{ал}$ вызвал структурный ФП второго рода от преимущественно тетрагонального упорядочения (элементарная фигура – квадрат $4R_{QD}^2$, где R_{QD} – радиус QD) к состоянию с доминирующей HPS (элементарная фигура – гексагон площадью $6\sqrt{3}R_{QD}^2$). Так как гексагон превышает тетрагон по площади в 2.6 раз, при этом для его формирования необходимо в 1.75 раз больше QDs (7:4), то площадь LB-монослоя

с гексагональными структурами превосходит площадь монослоя с тетрагональными образованиями примерно в 1.5 раз, что и наблюдалась нами эмпирически (таблица 4.1, рисунок 4.8).

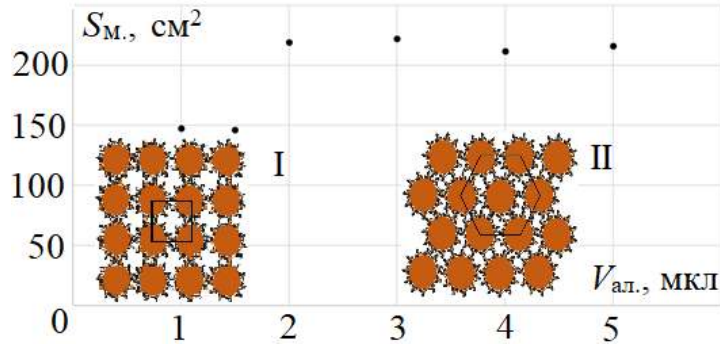


Рисунок 4.8 – Зависимость от объема площади монослоя в свободном состоянии со вставками плотных упаковок частиц: I – тетрагональной и II – гексагональной

Однако сближение барьеров нарушает неустойчивое равновесие, характерное для тетрагональных структур, при любых, даже малых значениях $V_{ал}$, а их скорость лишь определяет момент формирования HPS. Данный вывод представляется закономерным и в какой-то мере тривиальным: чем больше $V_{ал}$ CS QDs CdSe/CdS/ZnS будет на поверхности субфазы, тем быстрее они формируют HPS-монослой в пределах данной ленгмюровской ванны (рисунок 4.9). На этой же основе с учетом ограниченности размеров ванны обоснован вывод о практической целесообразности верхней границы необходимого объема CS QDs: $V_{ал} \leq 4$ мкл.

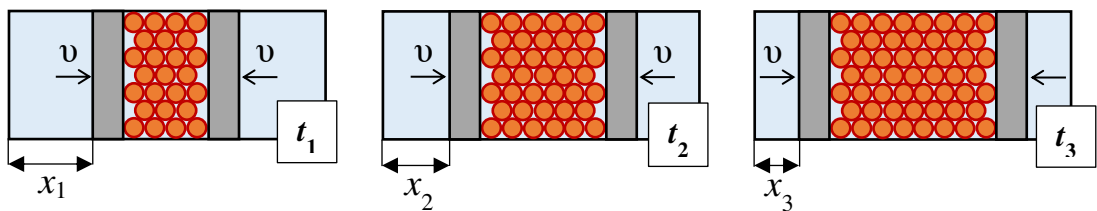


Рисунок 4.9 – Иллюстрация формирования LB-монослоя при одинаковой $v_б$ – скорости сближения барьеров для трех значений $V_{ал1} < V_{ал2} < V_{ал3}$ и

соответствующими условиями их перемещений от исходного положения $x_1 > x_2 > x_3$ и по времени $t_1 > t_2 > t_3$

На основе геометрических построений был проведен математический расчет координат барьеров в положении, когда сформированная между ними пленка имеет структуру HPS-типа, которая, как отмечалось в п. 1.4, характерна для планарных структур с максимальной плотностью упаковки.

Пусть d_{\max} – расстояние между внутренними кромками барьеров (в дальнейшем для краткости – между барьерами) в положении «Ореп» (исходном). Согласно измерениям, у имеющейся в нашем распоряжении ленгмюровской ванны $d_{\max} = 0.315$ м. Также пусть d – расстояние между барьерами в момент формирования плотной упаковки QDs. Тогда искомое положение барьеров определится как

$$\Delta d = \frac{1}{2}(d_{\max} - d). \quad (4.2)$$

Введение множителя $\frac{1}{2}$ обусловлено синхронным встречным движением барьеров. Так как величина d фактически определяется отношением площади монослоя, сформированного из данной аликвоты S_M , к ширине ленгмюровской ванны w , то выражение для нее примет вид:

$$d = \frac{S_M}{w}. \quad (4.3)$$

Величина S_M вычисляется как сумма двух площадей: площади, занимаемой QDs непосредственно, и площади свободных промежутков, находящихся между ними. Поэтому удельная площадь A (площадь, приходящаяся на одну QD), являющаяся отношением S_M к количеству QDs в монослое N , будет включать в себя не только площадь самой QD, но и площадь некоторого количества окружающих ее пустот.

В случае HPS-упаковки QDs заполнить всю площадь ленгмюровской ванны можно равносторонними треугольниками, вершины которых совпадают с центрами трех смежных QDs (рисунок 4.10).

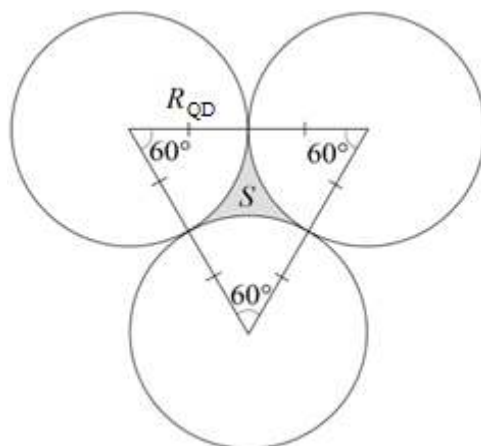


Рисунок 4.10 – К вычислению удельной площади для случая HPS-упаковки QDs в монослое

Из рисунка 4.10 становится очевидным, что на три шестых площади QDs приходится одна площадь пустого промежутка между ними, имеющего форму гипоциклоиды. Или, иначе, на площадь одной QD приходится две площади незанятого пространства.

Свободная площадь, заключенная между QDs (обозначим ее S), определяется разностью между площадью элементарной фигуры двумерной решетки $S_{эл}$ и той площадью QDs S_{QDs} , которая попала в эту элементарную ячейку:

$$S = S_{эл} - S_{QDs} \quad (4.4)$$

Для HPS элементарной фигурой двумерной решетки является равносторонний треугольник со стороной $2R_{QD}$ (для CdSe/CdS/ZnS в оболочке ТОРО R_{QD} составляет 4.65 нм: учтен радиус самой QD, по данным производителя [94], – 3.25 нм, а также толщина стабилизирующей оболочки, по данным [54] – 0.7 нм) и площадью

$$S_{эл} = \frac{(2R_{QD})^2 \sqrt{3}}{4} = R_{QD}^2 \sqrt{3}. \quad (4.5)$$

Площадь, занятая QDs и попавшая в данный треугольник –

$$S_{QDs} = 3 \cdot \frac{\pi R_{QD}^2}{6} = \frac{\pi R_{QD}^2}{2}. \quad (4.6)$$

Подстановкой (4.5) и (4.6) в (4.4) было найдено выражение для S :

$$S = R_{\text{QD}}^2 \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right). \quad (4.7)$$

Взяв во внимание приведенные выше рассуждения о соотношении площадей, а также учитывая (4.7), удельную площадь A для HPS QDs нашли как

$$A = \pi R_{\text{QD}}^2 + 2R_{\text{QD}}^2 \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right) = 2R_{\text{QD}}^2 \sqrt{3}. \quad (4.8)$$

Умножением A на $N = V_{\text{ал}} n$ ($V_{\text{ал}}$ – объем CS, n – ее концентрация) нашли выражение для $S_{\text{м}}$:

$$S_{\text{м}} = 2V_{\text{ал}} n R_{\text{QD}}^2 \sqrt{3}. \quad (4.9)$$

Подстановкой (4.9) в (4.3) получили формулу, определяющую координату ленгмюровских барьеров, заключающих LB-пленку со HPS-структурой:

$$\Delta d = \frac{1}{2} \left(d_{\text{max}} - \frac{\xi V}{w} \right), \quad (4.10)$$

где фигурирует величина $\xi = 2R_{\text{QD}}^2 n \sqrt{3}$ – специально введенная константа, характеризующая данную CS QDs.

Формула (4.10) может быть преобразована с учетом скорости движения барьеров $v_{\text{б}}$, при этом ее модифицированный вариант позволит определить момент времени t относительно начала движения барьеров, когда LB-пленка приобретает HPS:

$$t = \frac{1}{2v} \left(d_{\text{max}} - \frac{\xi V}{w} \right). \quad (4.11)$$

Расчетное время HPS-структурирования ленгмюровской пленки, согласно (4.11), для $V_{\text{ал}} = 1$ мкл, $v_{\text{б}} = 5$ мм/мин, $w = 0.075$ м, $R_{\text{QD}} = 4.65 \times 10^{-9}$ м и $n = 1.187 \times 10^{23}$ составило 19 минут 39 секунд. Однако, в соответствии с анализом изотермы сжатия, полученной при указанных параметрах (рисунок 4.11), время коллапса LB-пленки наступает значительно позже – лишь спустя 25 минут 40 секунд после старта барьеров.

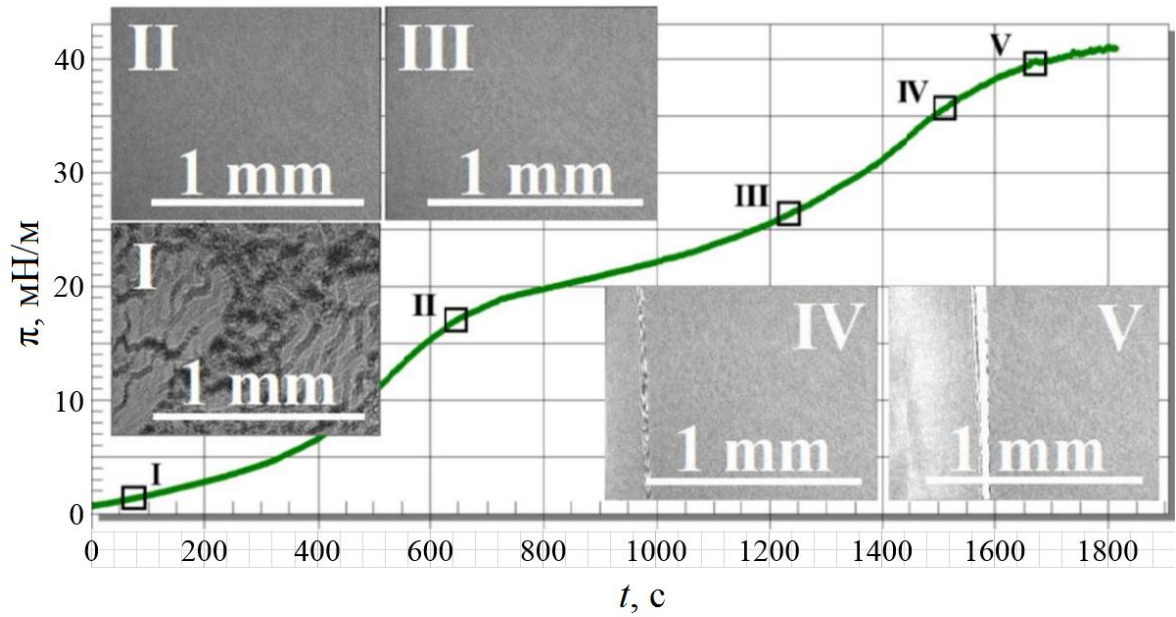


Рисунок 4.11 – $\pi(t)$ -изотерма сжатия LB-монослоя, сформированного из 1 мкл CS QDs, проиллюстрированная ВАМ-изображениями

Итак, формирование упаковки HPS-типа в LB-пленке, согласно (4.11), значительно опережает ее коллапс. На основе этого можно спрогнозировать кинетику монослоя при дальнейшем сближении барьеров, после преодоления временной границы, рассчитанной по формуле (4.11) (рисунок 4.12). До этой границы, составившей 19 минут 39 секунд, согласно типичному 3D AFM-изображению ленгмюровской пленки (вставка I), перепад высот в ней не превышал 2 нм. Это значение имеет тот же порядок, что и размер QDs, что говорит о достаточно высоком уровне ее сплошности и однородности. Это находится в хорошем согласовании с [54], в частности, с приведенным в работе ТЕМ-изображением регулярной структуры из QDs с HPS-типом упаковки до установленной нами временной границы (вставка II). Однако при сближении барьеров после теоретически установленного временного порога, по данным ВАМ (вставка III), становится явно заметен коллапс LB-пленки, о чем также свидетельствует [54, 140] и ее PL-изображение (вставка IV).

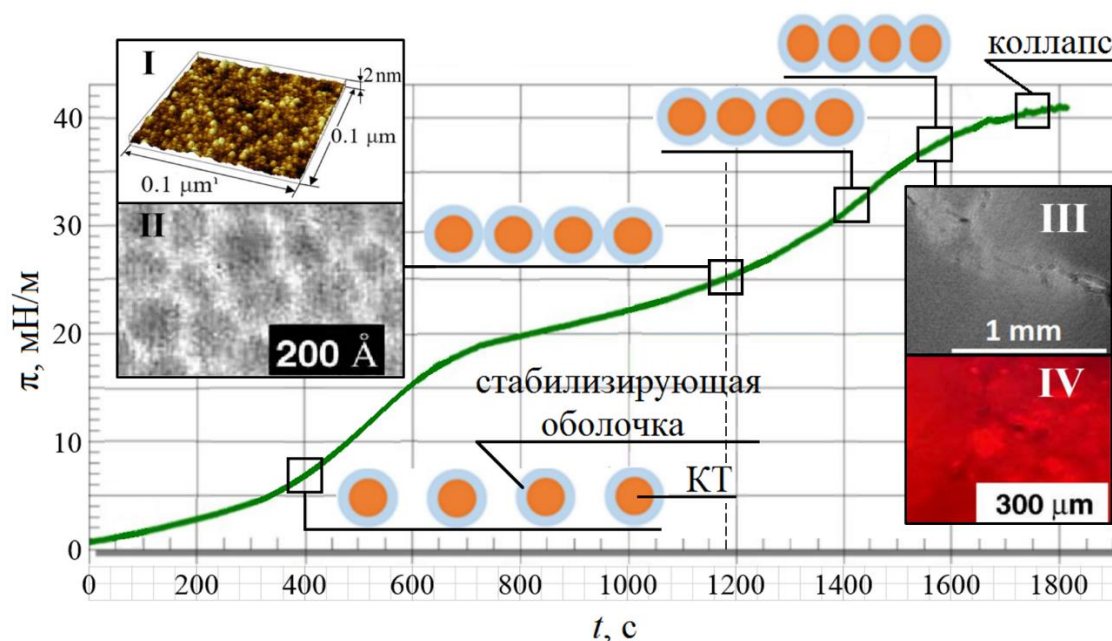


Рисунок 4.12 – Фазовые превращения LB-монослоя из QDs (на вставках: I – 3D AFM-изображение LB-пленки с HPS-структурами; II – TEM-изображение регулярной структуры из QDs с HPS, по данным [54]; III – BAM-изображение коллапса LB-монослоя; IV – PL-изображение коллапса LB-монослоя, по данным [138])

На основе полученных в режиме *in situ* данных нами предложен сценарий формирования LB-пленок, впервые доказывающий механизм гексагонального упорядочения как предвестника коллапса, сопровождающегося взаимным проникновением друг в друга стабилизирующих оболочек смежных QDs и возможной деформацией самих QDs, как это следовало из XRD анализа (расчеты Δa (4.14), таблица 4.3, рисунок 4.19), согласуясь с данными по SEM [54]. Предлагаемый механизм гексагонального упорядочения был также адекватно описан в рамках комбинаторно-геометрического анализа.

К такому же выводу можно прийти, проанализировав локальные изменения в изотерме сжатия, которая на самом деле является точечным графиком дискретной функции $\pi(t)$, состоящей из нескольких сотен аппаратных измерений, что придает ей непрерывный вид. Представим привычную изотерму в несколько

ином виде, а именно отобразим на графике изменение поверхностного давления $\Delta\pi$ в каждый момент времени (рисунок 4.13).

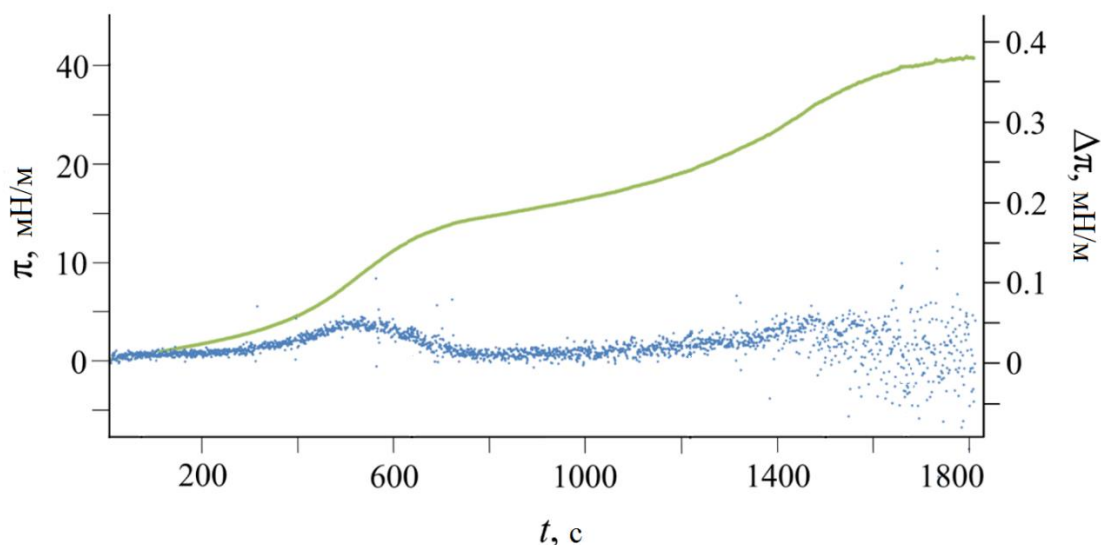


Рисунок 4.13 – Временная зависимость поверхностного давления – $\pi(t)$ (верхний график, левая вертикальная ось) и его локальных изменений (нижний график, правая вертикальная ось) – $\Delta\pi(t)$

В таком представлении изотермы сжатия четко видны флуктуации поверхностного давления π , которые приобретают критический характер во время ФП. Интенсивные флуктуации π после 1300-й секунды свидетельствуют о начале необратимых изменений в структуре монослоя, что находится в хорошем согласовании с ВАМ-изображениями (рисунок 4.11) и расчетными данными (формула 4.11).

Для установления рациональной скорости движения барьеров v_b также получим и проанализируем семейство изотерм сжатия, полученных при скоростях 1 мм/мин, 5 мм/мин и 9 мм/мин и приведенных к виду $\Delta\pi(t)$ (см. нижний график на рисунке 4.13). Построив количественное распределение флуктуаций поверхностного давления по их значениям (рисунок 4.14), отмечали рост числа и интенсивности флуктуаций по мере увеличения скорости барьеров, что свидетельствует о явной тенденции к возрастанию подвижности QDs, имеющей деструктивный характер для формирования LB-пленки. Это позволяет сделать выбор в пользу минимальных значений скорости: не более 1 мм/мин.

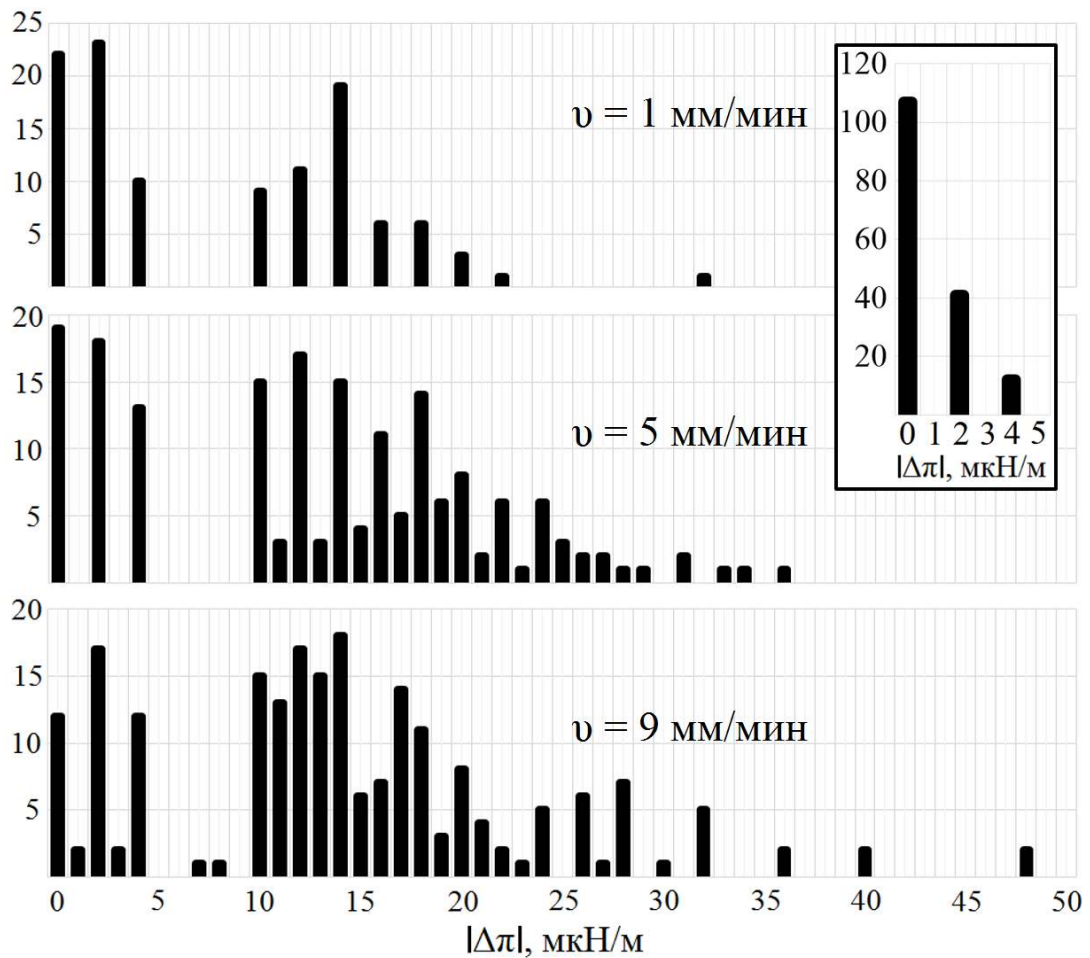


Рисунок 4.14 – Статистическое распределение флуктуаций поверхностного давления, полученное на основе анализа первых 500 секунд формирования LB-монослоев при скорости барьеров 1, 5 и 9 мм/мин (на вставке – статистическое распределение флуктуаций при неподвижных барьерах)

Достаточно высокий уровень термостабилизации процесса ($\sim 0.03^\circ\text{C}$) позволил провести серию экспериментов при фиксированных значениях $V_{\text{ал}} = 1$ мкл и $v_0 = 1$ мм/мин, но различных температурах субфазы: $T_c = 278, 288, 298$ и 308 К. Как оказалось, с повышением температуры $\pi(t)$ -изотермы меняли свою форму, становясь все более пологими (рисунок 4.15). Это объясняется тем, что с ростом температуры увеличивается интенсивность теплового движения молекул субфазы, вследствие чего межмолекулярные силы ослабевают, передача кинетической энергии барьеров на QDs становится все более весомой. Как

результат, поверхностное натяжение субфазы σ_0 , а вместе с ним и поверхностное давление $\pi = \sigma_0 - \sigma$, уменьшается.

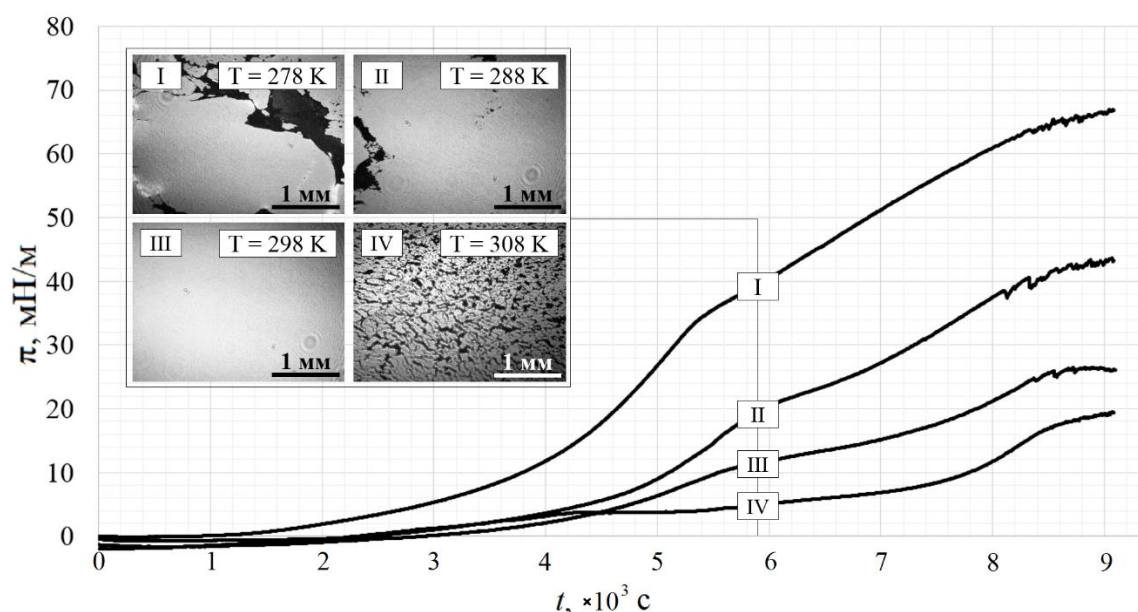


Рисунок 4.15 – Семейство $\pi(t)$ -изотерм сжатия LB-пленок из QDs при различных температурах субфазы с соответствующими ВАМ-изображениями

Выявление наиболее рациональной температуры было достигнуто совмещением $\pi(t)$ -изотерм при $T_c = 278, 288, 298$ и 308 К с ВАМ-изображениями, полученными спустя 98 минут 15 секунд после начала эксперимента (использована формула (4.11)). Как видно из рисунка 4.15, при прочих равных условиях наиболее качественное монослойное покрытие возникало при $T_c = 298$ К – комнатной температуре.

4.3 Комплексная характеристика LB-нанопленок

В соответствии с установленными рациональными параметрами формирования LB-пленки из QDs ($V_{ал} = 1$ мкл, $v_6 = 1$ мм/мин, $T_c = 298$ К) нами были получены как моно-, так и мультислойные ленгмюровские пленки. Наноструктурирование однослойной ленгмюровской пленки из 1 мкл CS QDs представлено ее AFM-изображением (рисунок 4.16) [138]. Сформированная

структура характеризуется высокой степенью упорядоченности. Это подтверждается ее 3D-изображением (вставка II), на котором максимальный перепад высот по z -координате достигал порядка 2 нм. Измерения в этом направлении выполнены с пространственным разрешением 30 пм. Как видно из вставки I, содержащей гранулометрический анализ, латеральные размеры формирующихся структур изменяются от 4 до 12 нм.

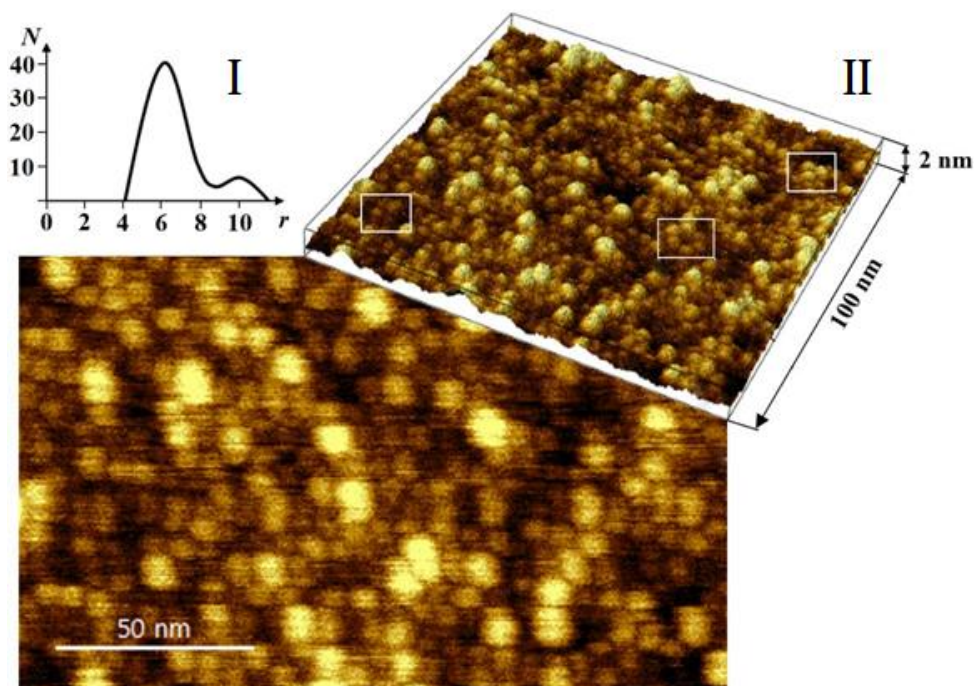


Рисунок 4.16 – AFM-изображение монослойной LB-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS; на вставках: I – гранулометрическое распределение QDs, II – 3D вид

Принимая во внимание особенности построения AFM-изображения, а именно неизбежное завышение латеральных размеров из-за ненулевого радиуса иглы кантилевера – R_{tip} (рисунок 4.17), можем считать, что найденные размеры согласуются с данными SAXS из п. 3.3, как это показано в [135].

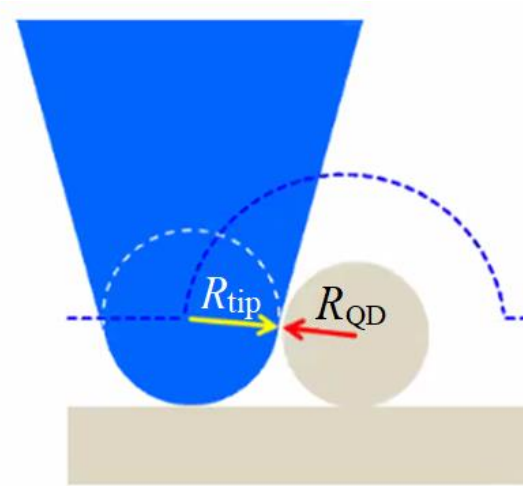


Рисунок 4.17 – Наложение топографии образца и геометрии иглы кантилевера

На рисунке 4.16 (вставка II) выделены фрагменты наноструктурных образований из QDs с упорядочением, имеющим по конфигурации явную аналогию с кубической, тригональной и гексагональной структурами, формирование которых обсуждалось ранее в пп. 1.4 и 4.2. Для наглядности этим структурам на рисунке 4.18 присвоены соответствующие обозначения: Square-like, Triangular-like, Hexagonal-like. На рисунке 4.18, в показано как AFM-изображение из рисунка 4.16 (I), так и SEM-изображение, которые согласуются со схематичным изображением HPS (II).

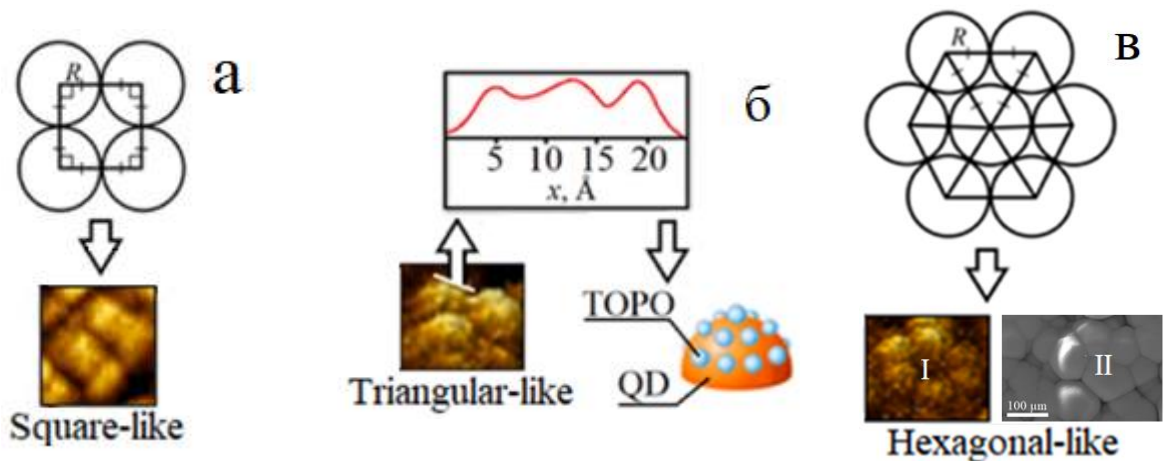


Рисунок 4.18 – Кубическая – а, тригональная – б и гексагональная – в (I – AFM, II – SEM) структуры из QDs

На изображении Triangular-like (рисунок 4.18, б), проведена линия, вдоль которой с помощью графического редактора Gimp построен ее высотный профиль. Общая длина указанной 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 (в одну молекулу ТОРО) [54].

Дифрактограмма LB-пленки, как уже отмечалось в п. 2.3, содержит три широких рефлекса с максимальной интенсивностью на углах $2\theta = 25, 42$ и 50° (рисунок 4.19). Существенное расширение рефлексов обусловлено рядом причин:

во-первых, аддитивным вкладом вюрцитной ((100), (002), (101), (110), (202)) и сфалеритной ((111), (220), (311)) фаз, которые характерны для каждого из соединений CdSe, CdS, ZnS;

во-вторых, размерами QDs [107, 140].

Для иллюстрации аддитивного вклада в результирующую дифрактограмму кристаллических структур вюрцита (Wz) и сфалерита (Sph) приведены характерные для них линии (с углами и интенсивностями) в соответствии с базой ICDD [105].

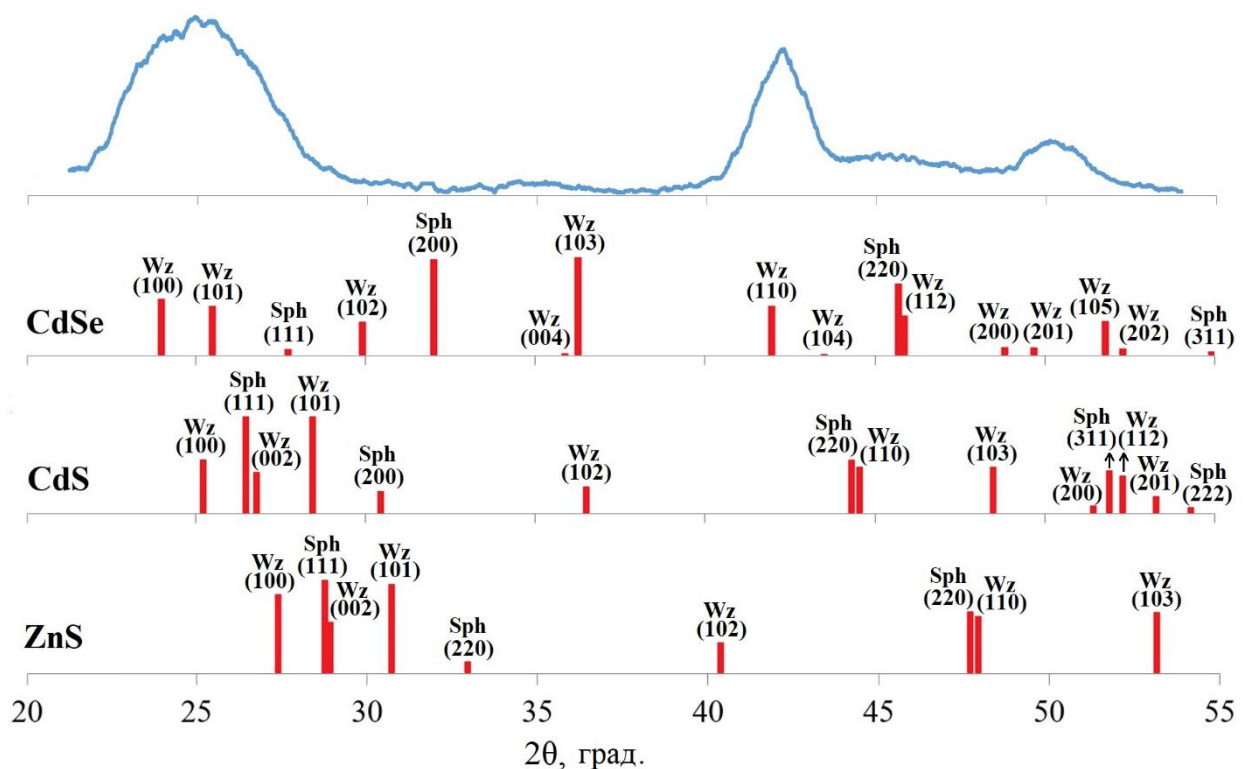


Рисунок 4.19 – Структура LB-нанопленок по данным рентгеноструктурного анализа с линиями для всех кристаллических оболочек CdSe, CdS, ZnS QDs в соответствии с базой ICDD [105]

В таблицу 4.2 занесены значения интенсивностей линий (в относительных единицах), играющих доминирующую роль в составе рентгеновской дифрактограммы. По изменениям интенсивности вдоль плоскостей **(100)** – I_{100} и **(110)** – I_{110} были рассчитаны коэффициенты текстуры T нанопленок в соответствии с общим уравнением [106]:

$$T = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}^i}, \quad (4.12)$$

где hkl – индексы Миллера (Miller), определяющие тип кристаллической структуры, а суммирование ведется по всем возникающим рефлексам. В качестве примера в таблице 4.3 представлены рассчитанные по (4.12) коэффициенты текстуры для нанопленок QDs. Наиболее сильное текстурирование в плоскостях **(100)** и **(110)** отмечалось на ядре из CdSe и на внешней блокирующей оболочке – ZnS.

Таблица 4.2 – Преобладающие линии в рентгеновской дифрактограмме и их интенсивности

	Wz (100)	Wz (101)	Sph (111)	Wz (110)	Sph (220)
CdSe	0.147	0.127	0.037	0.128	0.405
CdS	0.152	0.255	0.447	0.122	0.248
ZnS	0.210	0.238	0.574	0.166	0.355

Также в таблице 4.3 представлены, рассчитанные из уравнения Дебая – Шеррера (2.2) размеры областей когерентности для пленочных образцов. Вычисленные значения L качественно согласуются с представленным SEM-изображением (рисунок 4.18, в, вставка II) нанокластеров, образующих HPS с

размерами от 50 до 100 мкм, и соответствуют плоскости (100) для блокирующей внешней оболочки из ZnS.

Наблюдаемое отклонение рефлексов по углам 2θ (рисунок 4.19) по сравнению с их эталонными значениями из базы данных ICDD [105] позволило оценить величину и знак, возникающих в нанопленке деформаций – Δa . Для этого от рассчитанных по данным ТЕМ межплоскостных расстояний по формуле Вульфа – Брегга:

$$a_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.13)$$

вычитались их эталонные значения и далее определялись относительные изменения в процентах [106]:

$$\Delta a = \frac{a_{hkl} - a_{hkl}^0}{a_{hkl}^0} \cdot 100\%. \quad (4.14)$$

Результаты расчетов Δa приведены в таблице 4.3. Полученные по (4.14) расчетные 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, что и обуславливает возникновение у них текстуры. О растяжении межплоскостных расстояний свидетельствует также сдвиг влево экспериментальной дифрактограммы относительно линий эталонных значений, обозначенных вертикальными линиями на рисунке 4.19. 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. Эти выводы подтверждаются изменениями текстуры (таблицы 4.2 и 4.3) и согласуются с выводами [54].

Таблица 4.3 – 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

Результат EDX (рисунок 4.20) демонстрирует распределение основных элементов в составе пленки на интервале 100 нм, что согласуется с данными [141, 142]. Важно подчеркнуть четкое распределение концентрации по каждому элементу с периодами: P – 8, Zn – 20, Cd – 25, Se – 17 нм.

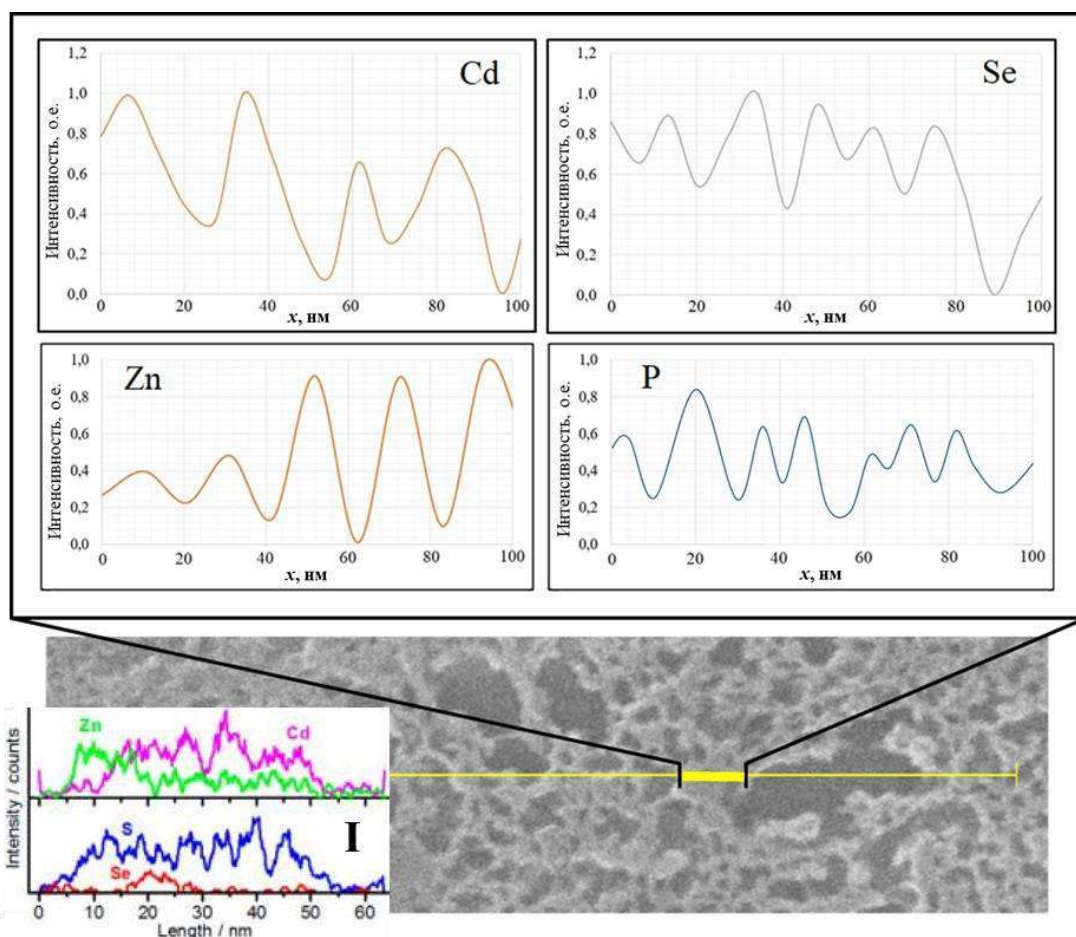


Рисунок 4.20 – SEM-изображение фрагмента (рисунок 2.13, вставка II) поверхности однослойной LB-нанопленки с поэлементными концентрационными профилями по EDX на выделенном участке 100 нм, показанными в верхней части: Cd, Se, Zn, P. На вставке I показано поэлементное распределение в наностержне из CdSe/CdS/ZnS по EDX, полученное в сканирующем TEM [143]

Ранее [143] на одиночном наностержне CdSe/CdS/ZnS в спектре EDX наблюдалась поэлементная структуризация с формированием четкой периодичности: для серы она составляла примерно 7 нм, что по порядку величины согласуется с нашими данными. Полученная разница может быть объяснена более высокой чувствительностью определения распределения элементов, поскольку они были получены в режиме высокоуглового кольцевого темного поля, на сканирующем ТЕМ.

Как было показано в п. 2.5, благодаря значительному увеличению интенсивности рассеянного излучения от ультратонкого объекта, помещенного на SERS-подложку, за счет возбуждения поверхностных плазмонов [110], нам удалось исследовать LB-пленку из QDs CdSe/CdS/ZnS, сформированную на SERS-подложке (модель «EnSubstrates+», монокристаллический кремний с наночастицами серебра с гомогенным размером 2 нм, коэффициент усиления – 2.2×10^6 , Enhanced Spectrometry, Inc., г. Черноголовка), на рамановском конфокальном микроспектрометре AIST-NT OmegaScope ($\lambda = 532$ нм, $P = 50$ мВт, спектральное разрешение 0.8 см^{-1} , с минимальным пространственным разрешением $\lambda/2 \sim 0.25$ мкм). Как видно из рисунка 4.21, спектр RS для исследуемого образца характеризуется несколькими пиками различной интенсивности. Для ядра CdSe спектр RS содержал характерные оптические моды: продольную ($LO_{CdSe} - 211 \text{ см}^{-1}$ со второй гармоникой 422 см^{-1}) и менее интенсивную поверхностную ($SO_{CdSe} - 187 \text{ см}^{-1}$), согласуясь с [144, 145]. Наличие широкой полосы около 294 см^{-1} обусловлено конфейнментом на оптических фонах на ядре CdSe и в оболочке CdS – LO_{CdS} и SO_{CdS} [146]. Пик на частоте 521 см^{-1} , характерный для кремния (материала SERS-подложки), можно считать калибровочным. Его наличие и достаточно высокая интенсивность обусловлены крайне малой толщиной LB-пленок, которая, по данным AFM, не превышает 8 нм (рисунок 4.16).

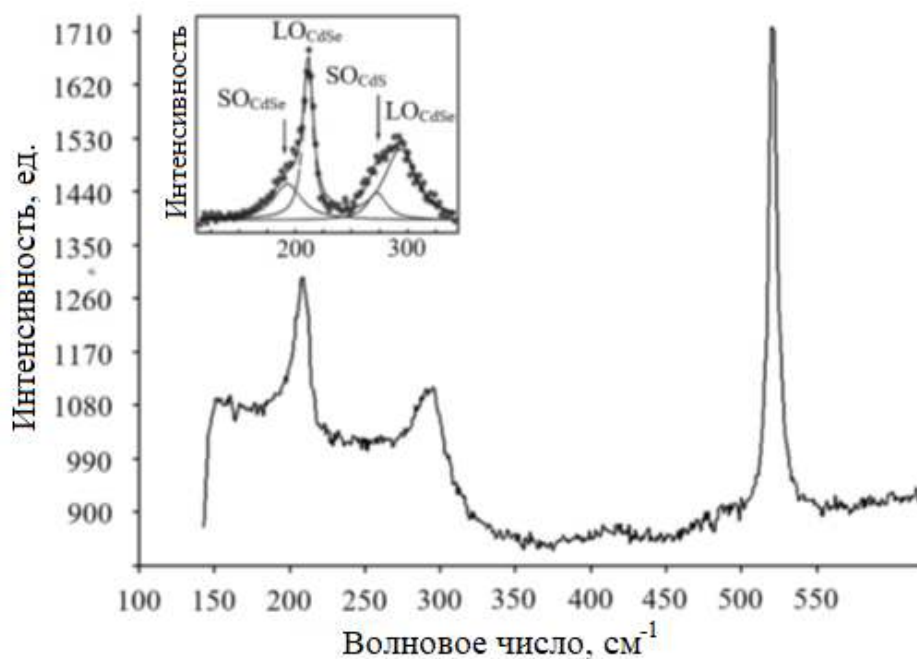


Рисунок 4.21 – Спектр RS четырехслойной LB-пленки из QDs CdSe/CdS/ZnS (время экспозиции 60 с). На вставке – спектр RS QDs того же состава, по данным [146].

FTIR-анализ (Nicolet iS50) QDs позволил наблюдать возбуждения, соответствующие колебаниям внутреннего полупроводникового ядра (CdSe) и двойной полупроводниковой оболочки (CdS/ZnS), несмотря на наличие барьерной оболочки из ТОРО (рисунок 4.22).

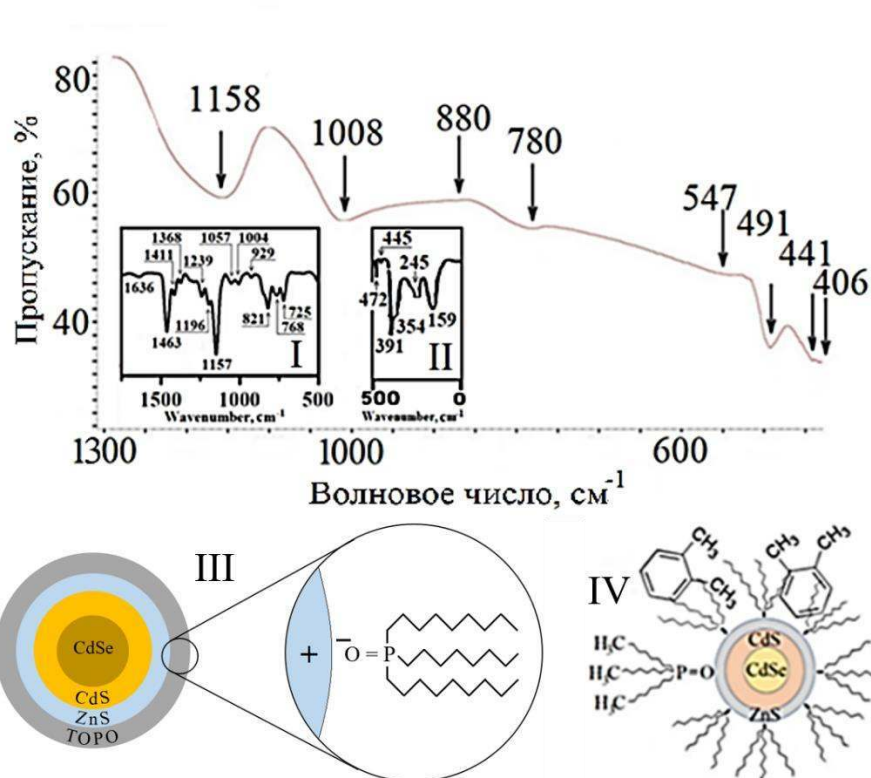


Рисунок 4.22 – FTIR-спектр QDs CdSe/CdS/ZnS, стабилизированных ТОРО. На вставках: I – FTIR-спектр ТОРО, II – FTIR-спектр орто-ксилола, III – модель QD CdSe/CdS/ZnS, стабилизированной ТОРО, IV – схематичное представление QDs в оболочке ТОРО в CS на основе ксилола

Наблюдались характерные вибрационные колебания: по данным [147], моды 1008 и 1158 см^{-1} соответствуют частотам колебания одинарной фосфор-углеродной – $\nu(\text{P}-\text{C})$), а 780 и 880 см^{-1} – двойной фосфор-кислородной связи – $\nu(\text{P}=\text{O})$ в ТОРО – $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{OP}$ (FTIR для ТОРО приведен на вставке I). Линии 406, 441, 491, 547 см^{-1} соответствуют примесным включениям ксилола – $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ (спектр FTIR для орто-ксилола приведен на вставке II) [148, 149]. Обобщением полученных спектральных данных является, по нашему мнению, может служить качественная модель, схематично приведенная на рисунке 4.23 (вставка III). На вставке IV показана качественная иллюстрация химической структуры в системе CdSe/CdS/ZnS с барьерной оболочкой из ТОРО в растворе на основе ксилола, что коррелирует с представленными на вставках I и II их спектрами FTIR. В ней

учтено влияние ксилола на наноструктурирование исследуемых QDs, так как в таком представлении сорбированный на ТОРО ксилол удерживается за счет гидрофобного взаимодействия с октильными радикалами в составе $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$. Не исключено, что сорбированный на ТОРО ксилол вызывал нарушения сплошности LB-пленок, о чем свидетельствуют изображения, к примеру, рисунки 2.13 и 4.20.

4.4 Модельные расчёты кристаллических структур CdSe/CdS/ZnS

Общность кристаллических структур всех входящих в QDs соединений CdSe, CdS, ZnS позволяет провести модельные расчеты для двух наиболее характерных устойчивых структур: гексагональной (вюрцит – wz) и кубической (сфалерит – sph) [150]. На примере структуры wz-CdSe в соответствии с теорией функционала плотности [151] в программном пакете FHI96md [152] на основе псевдопотенциалов из пакета FHI98pp [153] были проведены тестовые расчеты.

На рисунке 4.23, *a–в* схематично изображены исходные и конечные структуры, возникающие под действием объемного сжатия. Влияние сжатия на частицы CdSe ранее подтверждено данными XRD [154] и изменениями в спектре RS [155], когда было обнаружено формирование сплавов CdS_{al} , $\text{CdSe}_{\text{al}} + \text{CdS}_{\text{al}}$, и CdSe_{al} (от англ. alloy – «сплав»). В наших условиях оно может быть обусловлено влиянием на ядро CdSe как двух полупроводниковых оболочек из CdS, ZnS, так и ТОРО с ксилолом, особенно после их высыхания.

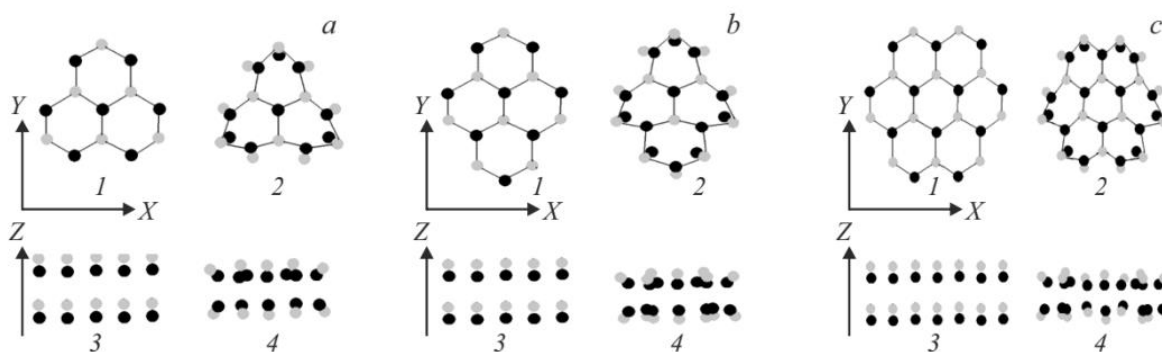


Рисунок 4.23 – Исходная постановка: вюрцитные структуры частиц Cd_nSe_n (черные круги – Cd, серые – Se) для: *a)* $n = 13$ – $\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$, *b)* $n = 16$ – $\text{Cd}_{16}\text{Se}_{16}$,

с) $n = 24$ – $\text{Cd}_{24}\text{Se}_{24}$ (1, 2 – вид «сверху» в плоскости XY ; 3, 4 – вид «сбоку» вдоль оси Z ; 1, 3 – стартовые конфигурации; 2, 4 – после релаксации).

Согласно рисунку 4.23, расчеты проводились для трех типов изменений n от начального состояния с соответствующим числом атомов Cd и Se ($n = 13, 16$ и 24) для гексагональной структуры Cd и Se (колонки с нечетными номерами – 1 и 3 и колонки с четными номерами – 2 и 4) с кратным увеличением их числа по арифметической прогрессии $n = n(k + 1)$, где $k = 0, 1, 2, 3$. На рисунке отражены все характерные перемещения внешних атомов Cd между слоями Se с уменьшением межатомных расстояний, что согласуется с результатами XRD [154] и RS [145] для наночастиц CdSe .

На рисунке 4.24 показаны расчетные значения ширины запрещенной зоны $\Delta E(n)$ для трех модификаций структуры в CdSe при кратном увеличении числа образующих атомов Cd и Se . 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» – $wz\text{-CdSe}$.

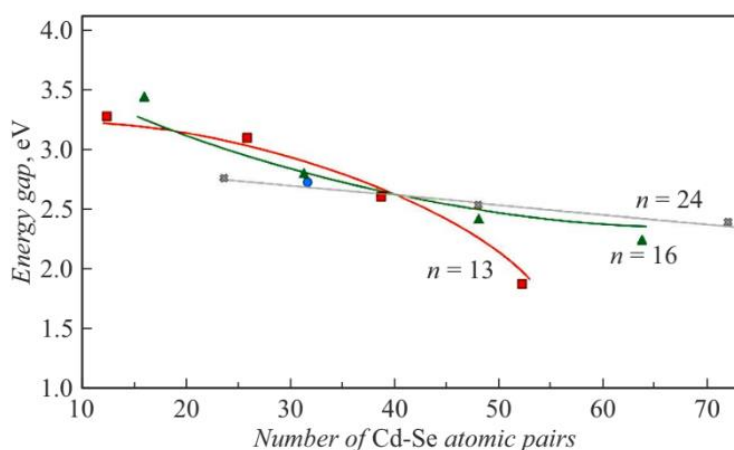


Рисунок 4.24 – Результаты моделирования

Наличие в AFM-изображении (рисунок 4.16) структур типа Triangular-like, Square-like и Hexagonal-like, представленных на соответствующих вставках,

подтверждает данный вывод. Как было отмечено в п. 4.2, удельная площадь каждой QD на поверхности LB-монослоя – A , определяемая по изотерме $\pi(A)$ или по формуле (4.8), складывается из ее собственной площади и двух прилегающих к ней гипоциклоидальных щелей и составляет $A_6 = 2R_{\text{QD}}^2\sqrt{3}$. Если провести аналогичный расчет для тетрагональной упаковки, то величина удельной площади окажется равной $A_4 = 4R_{\text{QD}}^2$. Как видно, A_6 меньше, чем A_4 , что энергетически более выгодно. Действительно, при осаждении пленок из QDs методом LB происходит переход из «жидкофазного» состояния монослоя с тетрагональным упорядочением sph-CdSe к «твердофазному» состоянию с доминирующим HPS-типом упаковки CdSe.

Рамановские сдвиги (рисунок 4.21), частичное аморфное гало в кристаллической структуре QDs (рисунок 3.14), периодичность в распределениях элементов P, Cd, Se, Zn (рисунок 4.20), так же, как размеры QD, по данным HR TEM (не менее 4 нм, рисунок 3.13), подтверждали справедливость расчетов значений $\Delta E(n)$ именно для структуры вюрцита (рисунок 4.24), что согласуется с выводами о минимальности энергии для кристаллов wz-CdSe – фазовый переход первого рода «жидкость–твердое тело» и с их HPS-упорядочением.

ГЛАВА 5. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В ФОТОНИКЕ

5.1 Светодиоды на органических люминофорах

В сфере технологий искусственных источников света 2015 год стал революционным. До недавнего времени приходилось выбирать между удобными, но неэффективными лампами накаливания, изобретение которых восходит к середине XIX века, и эффективными, но некачественными люминесцентными лампами, содержащими токсичную ртуть. Однако в наши дни наблюдается переход к высокоэффективному LED-освещению, чему поспособствовала работа Исаму Акасаки (Isamu Akasaki, Япония), Хироси Амано (Hiroshi Amano, Япония) и Сюдзи Накамура (Shuji Nakamura, США) [155], получивших в 2014 году Нобелевскую премию за изобретение эффективных синих LEDs, предотвративших создание ярких и энергосберегающих источников белого света. Созданный ими LED был на основе соединений нитрида галлия (GaN).

Кроме того, существуют альтернативные технологии, которые могут быть внедрены в LED-технику в будущем: органические LED (OLED) и LED с QDs (QD-LED). Эти устройства основаны на мягких функциональных материалах, которые можно наносить на гибкие и легкие подложки большой площади, например, при разработке мониторов. На сегодняшний день OLED-мониторы представляют собой многомиллиардный рынок со значительным проникновением в сектора мобильных дисплеев и телевизионных экранов и постепенным выходом на рынок освещения. QD-LED все еще находятся на стадии исследований и разработок, но их излучающие компоненты (QDs) уже вышли на рынок дисплеев и осветительных приборов, предлагая повышенную «чистоту» цвета.

Чинь Тан (Ching Tang) и Стивен Ван Слайк (Steven Van Slyke) в 1987 году первыми сообщили об эффективной электролюминесценции аморфных тонкопленочных устройств – первых прототипов OLED на основе органических

полупроводников [156]. Их прорывная работа дала толчок новой области исследований, интерес к которой не угасает и поныне.

Для создания OLED используются тонкопленочные многослойные структуры, нанесенные либо единой пленкой на всю конструкцию, либо посекционно [157]. Существуют OLED-устройства на основе малых молекул [158] и полимеров [159]. Такая классификация связана с тем, что исследования изначально разветвились на два независимых направления, несмотря на то что оба типа материалов построены на углеводородных цепях [158]. Основной причиной такого разделения стали различные технологии синтеза полимеров и малых молекул: в то время как полимерные покрытия должны получаться из жидкой фазы, пленки из небольших молекул могут образовываться в результате термического испарения в вакууме, что обеспечивает гораздо больший контроль над толщиной каждого слоя. И лишь совсем недавно методы «мокрого изготовления» стали применяться для осаждения небольших молекул [160].

В типичной конфигурации OLED (рисунок 5.1) фотоны генерируются в эмиссионном слое (3), расположенном в центре устройства [161]. Дырки и электроны инжектируются соответственно с анода и катода и переносятся через транспортные слои (1 и 5) в эмиссионный слой. В зависимости от фактической архитектуры устройства OLED могут также содержать блокирующие слои (2 и 4), которые удерживают заряды и экситоны в эмиссионном слое. Транспортные слои могут быть легированы для более эффективной инжекции и переноса носителей заряда, что в итоге снизит напряжение возбуждения устройства [162]. Внешняя квантовая эффективность E OLED описывается выражением [163]:

$$E = \gamma \eta_{\phi} \chi \eta_{\nu}, \quad (5.1)$$

где γ – баланс носителей заряда, η_{ϕ} – эффективность PL излучателя, χ – доля экситонов, способных совершить излучательный переход, η_{ν} – выходная эффективность. Баланс носителей заряда и эффективность PL являются факторами, которые зависят соответственно от фактической архитектуры устройства и от фотофизических свойств молекул эмиттера. В идеальном случае обе величины приближаются к единице [163, 164].

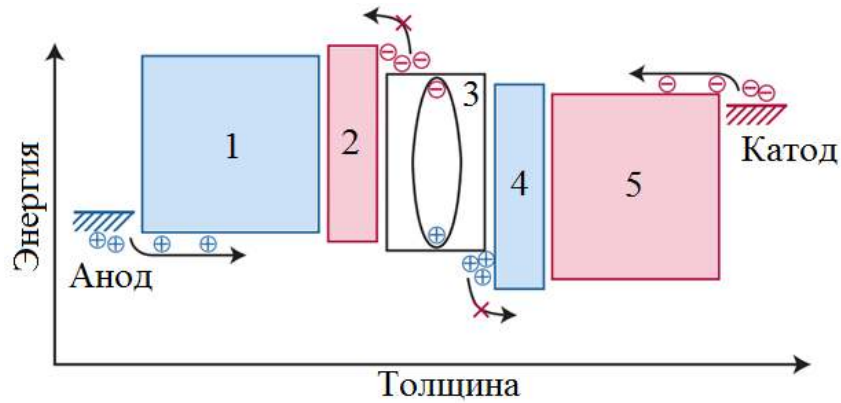


Рисунок 5.1 – Типичная диаграмма энергетических зон OLED-устройства: 1 – слой, транспортирующий дырки, 2 – слой, блокирующий электроны, 3 – эмиссионный слой, 4 – слой блокировки дырок, 5 – слой переноса электронов

Достижение высоких значений для χ и η_v на практике оказалось сложной задачей. Вскоре после первой демонстрации OLED стало ясно, что χ существенно ограничивается низкой диэлектрической проницаемостью и аморфной природой используемых органических полупроводников. Оба названных фактора вносят вклад в большую энергию связи экситона в органических полупроводниках, вызывая высокую степень его локализации. Возникающие в результате большие обменные взаимодействия приводят к различным спиновым состояниям с большим энергетическим расщеплением (от 1 эВ до нескольких сотен МэВ), а именно синглетным и триплетным возбужденным состояниям, которые с вероятностью 25% и 75% соответственно заняты экситонами, образованными из инжектированных носителей заряда с произвольным начальным спином [165]. Излучательные переходы из триплетных состояний обычно неэффективны, и, как следствие, свой вклад вносят лишь синглетные экситоны, для которых $\chi = 0.25$.

Эффективность же вывода η_v обычно находится в диапазоне 20 ÷ 30% [166], главным образом потому, что большая часть генерируемого света остается в ловушке внутри устройства, которое ведет себя подобно волноводу. Иными словами, потери света обусловлены, прежде всего, полным внутренним отражением света. При типичном показателе преломления пленки коллоидных QDs около 1.8 полному внутреннему отражению на границе раздела «излучающая

поверхность–воздух» подвергается до 80% света. Избежать таких колоссальных потерь помогают внешние оптические элементы, предназначенные для перенаправления света и предотвращения межфазных отражений: система микролинз [167], рассеивающие пленки [168] и т. д.

5.2 Светодиоды на квантовых точках

Как уже было отмечено в п. 1.2, именно квантовые размерные эффекты определяют PL свойства QDs: с уменьшением диаметра их ядра энергетические уровни расщепляются, и PL QDs смещается в сторону более коротких длин волн [31]. При этом спектральный состав излучения QDs определяется контролируемыми во время синтеза размерами формируемых нанокристаллов. Например, QDs CdSe разных размеров обеспечивают излучение от синего до красного, в то время как QDs, изготовленные из материала с меньшей шириной запрещенной зоны (PbSe, PbS или CdTe), способны на спектральную перестройку лишь в ближней инфракрасной области спектра (рисунок 5.2).

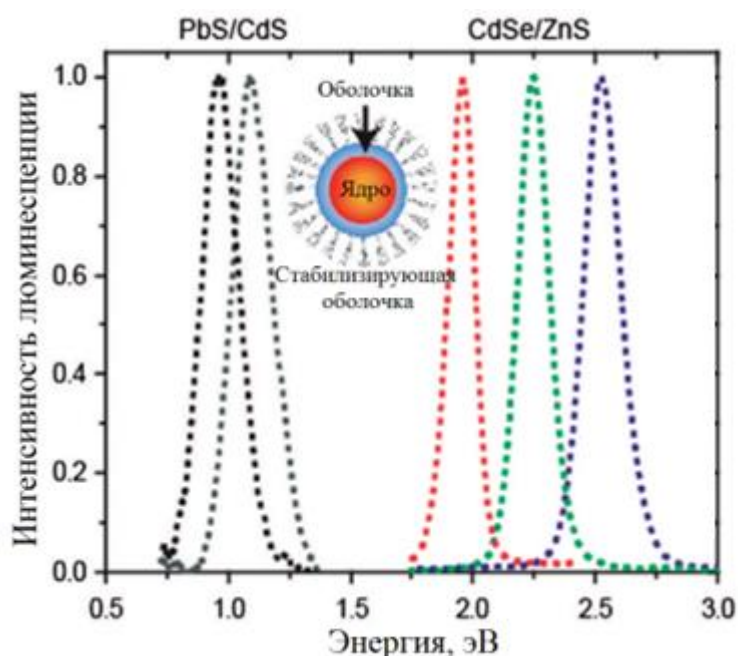


Рисунок 5.2 – Спектры PL коллоидных QDs CdSe/ZnS и PbS/CdS со структурой «ядро-оболочка», демонстрирующие возможность узкополосного излучения в

видимом и ближнем IR-диапазонах. На вставке схематически показана типичная коллоидная QD

Первые сообщения о LED, построенных на QDs (QD-LED) относятся к 1994 году, когда исследователи заметили, что пленка проводящего полимера с внедренными нанокристаллами CdSe демонстрирует электролюминесценцию от обоих материалов [170]. Настоящий прорыв в излучении QD-LED произошел восемью годами позднее, когда была достигнута PL монослоя нанокристаллов между органическими проводящими слоями – архитектура, аналогичная OLED [171]. За последние годы произошел колоссальный прорыв в изучении и конструировании QD-LED. В лучших устройствах продемонстрированы значения внешней квантовой эффективности $E = 18 \div 20\%$ [3, 6, 171 – 173], при внутренней квантовой эффективности более 90% [163].

Чтобы проиллюстрировать преимущества QD-LED, на рисунке 5.3 показана диаграмма цветности Международной комиссии по освещению (Commission internationale de l'éclairage – CIE), цветовая гамма на которой представлена в виде всевозможных комбинаций «оттенок – насыщенность». Граница диаграммы CIE определяется оттенками, которые могут быть восприняты человеческим глазом (от 380 до 780 нм).

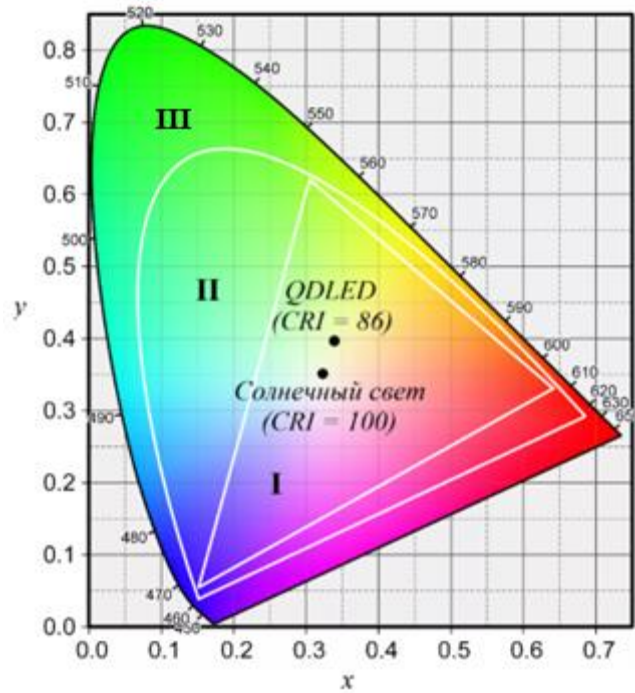


Рисунок 5.3 – Диаграмма цветности CIE (область I – цветовой охват традиционных излучающих устройств, область II – цветовой охват устройств QD-LED, область III – цветовой охват, воспринимаемый человеческим зрением)

QDs можно использовать для настройки качества освещения, которое характеризуется цветовой температурой и индексом цветопередачи (Colour Rendering Index – CRI). Цветовая температура источника света (рисунок 5.4) определяется как температура абсолютно черного тела, при которой оно испускает излучение такого же цветового тона.

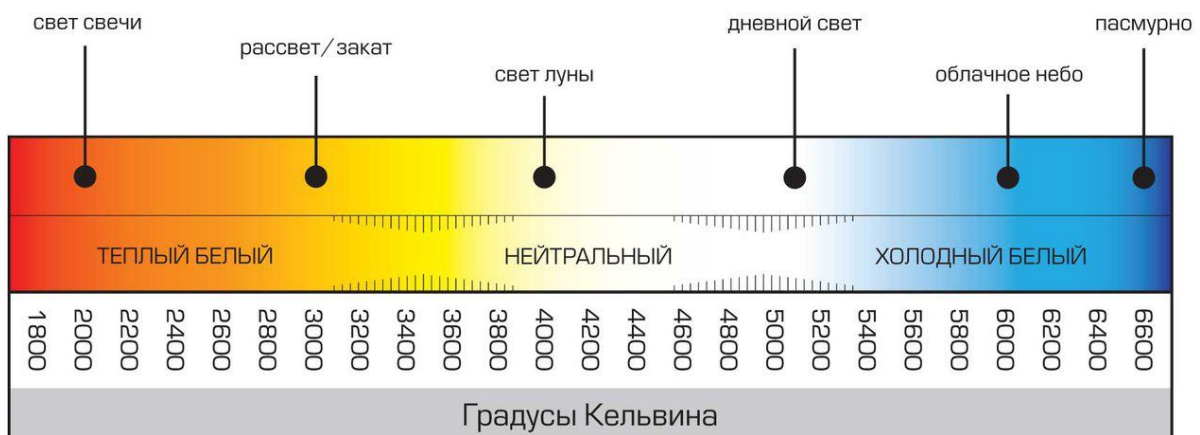


Рисунок 5.4 – Шкала цветовой температуры

Цветовая температура источника света, во-первых, характеризует его спектральный состав, и во-вторых, определяет воздействие на эмоциональное, а подчас и физическое состояние человека. Цветовая температура указывается на элементах осветительных приборов, лампах и светодиодах. Наиболее предпочтительным для человека является нейтральный белый цвет (рисунок 5.4, область 3200 – 4500 К).

Величина CRI определяет, насколько хорошо источник искусственного света освещает объект по сравнению с естественным светом, для которого $CRI = 100$. На сегодняшний день большинство твердотельных источников света, состоящих, как правило, из синего неорганического LED, покрытого желтым люминофором (например, иттрий-алюминиевым гранатом, легированным церием – $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ – YAG:Ce), имеют цветовую температуру около 300 – 1700 К и $CRI < 75$. Однако в компании «QD Vision Inc.» было показано, что допирование люминофора QDs доводит цветовую температуру до значения 2700 К, а индекс цветопередачи – до 86 и более. При этом излучение таких QD-LED имеет более высокую степень спектральной «чистоты» по сравнению с OLED: типичная ширина пика на полувысоте составляют около 30 нм (для OLED – от 60 до 120 нм) [174]. Однако ввиду сходства конструкции QD-LED со слоистой тонкопленочной структурой OLED, закономерен вывод о том, что они имеют схожие проблемы в достижении высоких значений η_v . В то же время совершенствование структуры QDs (переход от структуры «ядро» к структуре «ядро-оболочка» – пассивация поверхности) привело к увеличению значения η_f , приблизив его к 100% [169].

5.3 Фотолюминесценция люминофора на основе YAG:Ce

Для установления потенциальных возможностей повышения светотехнических характеристик LEDs за счет использования QDs нами проведен анализ особенностей строения частиц люминофоров на основе YAG:Ce, предоставленных ООО «РусИД» (Россия, г. Армавир), с маркировками «L-555M»

производства ООО «Монокристалл Пасты» (Россия, г. Ставрополь) и «4454» от компании «Intematix Corporation» (КНР, Сучжоу), результаты которого представлены в [173]. В дальнейшем для краткости отечественному образцу присвоим номер 1, импортному – 2. Их монофазность и соответствие структуре YAG подтверждается данными XRD (рисунок 5.5). В отличие от работы [175], где в процессе синтеза возникали перовскитная – YAP и моноклинная – YAM фазы, в исследуемых нами образцах не наблюдалось посторонних полиморфных включений, что было крайне важно для дальнейшего анализа.

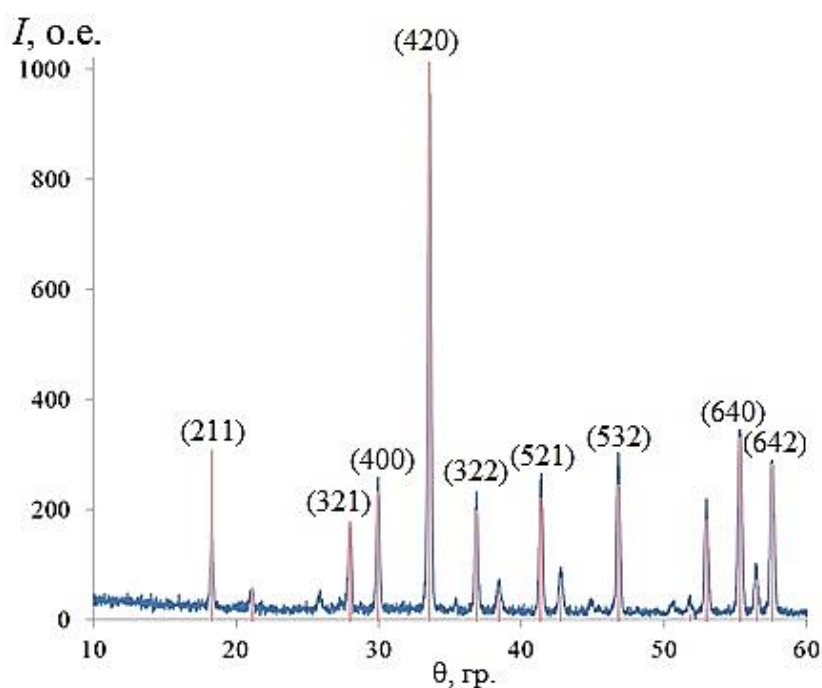


Рисунок 5.5 – Типичная дифрактограмма люминофора YAG:Ce (на примере образца №1) с полным соответствием базе данных ICDD [177]

После предварительного напыления проводящего покрытия на люминофоры в режиме вторичных электронов были получены SEM-изображения образцов №1 и №2 (рисунок 5.6). 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.

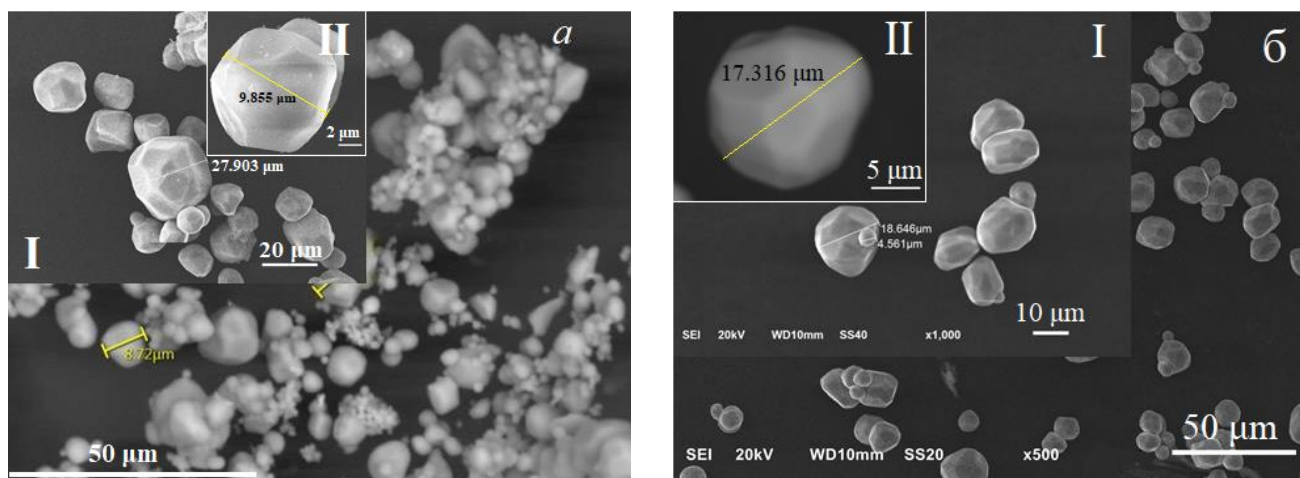


Рисунок 5.6 – Характерные SEM-изображения кристаллических частиц люминофоров YAG:Ce в образцах: 1 – а, 2 – б

По SEM-изображениям люминофоров YAG:Ce был проведен гранулометрический анализ (granulometric analysis – GMA) (рисунок 5.7). Полученные распределения кристаллических частиц по размерам были обработаны с помощью программы «ImageJ» (National Institutes of Health, США) с открытым исходным кодом. Образцы люминофоров №1 и №2 имели относительно небольшой (в пределах 30 мкм) разброс по размерам с распределениями N/N_0 , где N_0 – исходная выборка частиц всех размеров, N – выборка частиц текущего размера. 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, установлены из гистограммы и графика и занесены в таблицу 5.1.

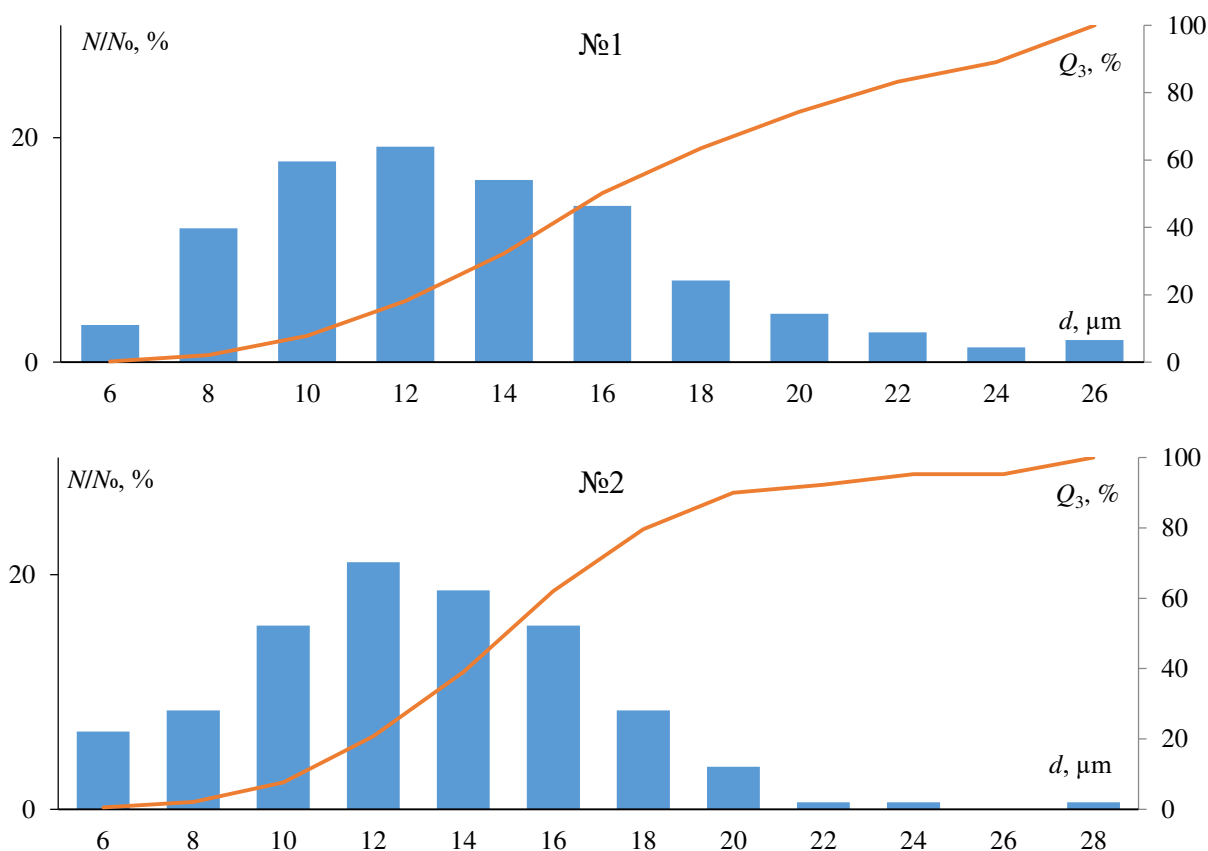


Рисунок 5.7 – Гранулометрическое распределение частиц в порошках люминофоров №№1, 2 с кумулятивным распределением размеров частиц люминофоров в SEM-изображениях – Q_3

Таблица 5.1 – 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

По характерам Q_3 , наблюдаемым в первом и втором случаях (рисунок 5.7), отмечалось существенное расхождение в кумулятивных значениях квантилей распределений GMA. Например, для образца люминофора №2 размер 80% кристаллов находится в диапазоне $10 \div 20$ мкм, тогда как для образца №1 верхняя граница этого интервала смещалась до 25 мкм при той же нижней.

Наименьшая ширина распределения ΔD , рассчитанная относительно уровней квантилей в процентном пересчёте

$$\Delta D = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (5.2)$$

характерна для частиц люминофоров в образце №2 – 65%, тогда как у образца №1 она достигала 85%.

Также при сравнении распределений Q_3 для обоих образцов отмечено несовпадение медианных распределений: в интервале размеров $12 \div 20$ мкм было справедливо соотношение

$$\left(\frac{dQ_3}{dd}\right)_2 > \left(\frac{dQ_3}{dd}\right)_1 \quad (5.3)$$

Минимальные и максимальные размеры кристаллических частиц в люминофорах №1 и №2 также отличались: для образца №1 $d_{\min} = 4$ мкм, $d_{\max} = 25$ мкм, а для образца №2 $d_{\min} = 2$ мкм, $d_{\max} = 20$ мкм. Таким образом, диапазон размерного распределения для импортных частиц оказывается уже, чем у отечественных.

Были проведены измерения энергетических – I_{em} (em – сокр. от англ. «emission») характеристик PL от отдельно взятых частиц люминофоров в составе каждого из образцов. Измерения проводились на флуоресцентном микроскопе на базе СМ OmegaScore. Возбуждение осуществлялось с одинаковой интенсивностью возбуждения I_{ex} (ex – сокр. от англ. «excitation») на длине волны $\lambda_{ex} = 473$ нм. Высокое пространственное разрешение СМ, ограниченное лишь дифракционным пределом – $\lambda/2$, позволило задать малый диаметр пятна возбуждения I_{ex} (~ 1 мкм), что было значительно меньше d_{\min} как для образца №1, так и для образца №2. Это обстоятельство позволило оперировать «удельными» (взятыми с единицы поверхности) величинами λ_{em} и I_{em} и тем самым исключить влияние формы и размера частиц на характеристики PL.

Для исследования PL 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 5.8), имела размерную зависимость, как это теоретически предсказывалось в работах [178, 179] и эмпирически наблюдалось в [180, 181].

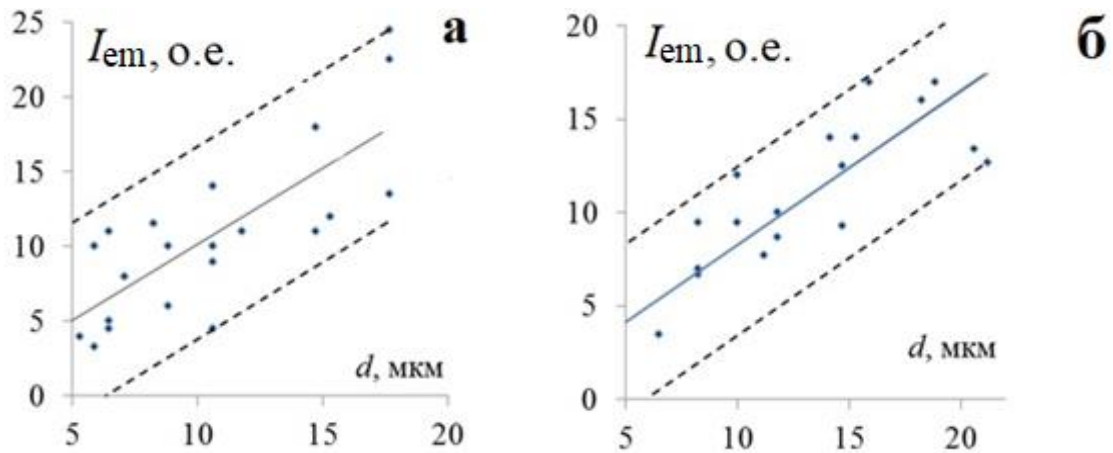


Рисунок 5.8 – Зависимость интенсивности PL от размера кристаллических частиц в люминофорах образцов №1 – а, №2 – б.

Характер зависимости $I_{em}(d)$ позволил аппроксимировать ее линейной функцией, как это показано на рисунке 5.8:

$$I_{em} = kd \quad (5.4)$$

Значения коэффициентов пропорциональности в (5.4) составили $k_1 = 1.02$ и $k_2 = 0.82$ для образцов №1 и №2 соответственно. Иными словами, зависимость $I_{em}(d)$ для образца №1 возрастает более резко, чем для образца №2.

Линейная аппроксимация в данном случае правомочна. Действительно, пучок излучения I_{ex} с диаметром ~ 1 мкм возбуждал PL во всей цилиндрической области своего проникновения, рисунок 5.9.

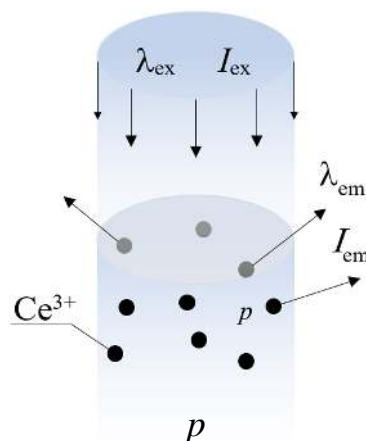


Рисунок 5.9 – Генерация PL в цилиндрической области частицы люминофора

Интенсивность PL I_{em} пропорциональна количеству n возбуждённых ионов церия Ce^{3+} – активных центров PL, которое, в свою очередь, определяется объемной концентрацией ионов Ce^{3+} и вероятностью их излучения p , то есть выражение (5.4) может быть переписано в виде

$$I_{em} \sim pn. \quad (5.5)$$

Принимая $p = const$, определим n – количество активных центров Ce^{3+} в частицах люминофора по данным EDX (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Содержание элементов в исследуемых образцах

Образец	Atomic, %			
	O	Al	Y	Ce
№1	60,00	24,48	15,09	0,43
№2	60,00	24,70	15,07	0,23

Будем оперироваться величиной C – содержанием ионов Ce^{3+} ($C \sim n$), которая определяется по формуле:

$$C = \frac{6Ce^{3+}(\%)}{\pi d^3}, \quad (5.6)$$

где d – диаметр частицы люминофора. Полученные по (5.6) оценки величины C для предельных размеров частиц люминофоров составили: в образце №1 для $d_{min} - 3.17 \times 10^{-2} \text{ \%}/\text{мкм}^3$, для $d_{max} - 1.16 \times 10^{-4} \text{ \%}/\text{мкм}^3$; в образце №2 для $d_{min} - 2.1 \times 10^{-1} \text{ \%}/\text{мкм}^3$, для $d_{max} - 1.81 \times 10^{-4} \text{ \%}/\text{мкм}^3$. Уменьшение C с увеличением d (в первом случае – на 2 порядка, во втором – на 3) противоречит возрастающему характеру зависимости $I_{em}(d)$, согласно рисунку 5.8. Это значит, что предположение о постоянстве вероятности возбуждения p в обоих образцах неверно. В этой связи введем обозначения вероятностей возбуждения PL: p_1 – для 1-го образца и p_2 – для 2-го, которые при

$$\frac{Ce^{3+}(\%)}{d^3} \rightarrow 100 \frac{\%}{\text{мкм}^3} \quad (5.7)$$

(то есть при полном заполнении ионами Ce^{3+} всей частицы люминофора, когда только n определяет d) могут оказаться весьма близкими к коэффициентам k :

$$k_1 \sim p_1 \text{ и } k_2 \sim p_2. \quad (5.8)$$

По нашему предположению, вероятностный характер $I_{em}(d)$, проиллюстрированный рисунком 5.8, может быть связан с условиями твердофазного синтеза, когда ионы Ce^{3+} распределяются по частицам люминофора неравномерно. Такой вывод хорошо согласуется с результатами [182] на керамических образцах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce:YAG}$, полученных методом вакуумного спекания, где изменение I_{em} в зависимости от размеров кристаллов d и концентрации ионов церия C носило также вероятностный характер.

К сожалению, в наших условиях прецизионное измерение содержания ионов Ce^{3+} в кристаллических частицах YAG:Ce методом EDX трудно осуществимо. Это следует из оценки наибольшей глубины проникновения H электронов в частицы люминофоров, полученной в модельном расчёте на основании приближения Канайя – Окаяма (Kanaya – Okamoto) [183] по формуле:

$$H = \frac{0.0276 \cdot ME_0^{1.67}}{\rho Z_e^{0.889}}, \quad (5.9)$$

а также из модельных расчетов по методу Монте-Карло (Monte Carlo) глубины проникновения электронов в частицы люминофора (рисунок 5.10). Расчеты выполнялись по известным данным для YAG : молярная масса $M = 593.6$ г/моль, зарядовое число $Z_e = \max[39 (\text{Y}), 13 (\text{Al}), 8 (\text{O}), 58 (\text{Ce})]$, плотность $\rho = 0.6$ г/см³, энергия электронного зонда $E_0 = 20$ эВ. Согласно (5.9), максимальный пробег электронов в люминофоре не превышал 3.8 мкм, а максимум рентгеновского характеристического излучения приходился на область пространства глубиной до 1.5 мкм. Это означает, что даже минимальные размеры частиц люминофоров ($d_{\min} = 2$ или 4 мкм) значительно превышали значения H , рассчитанные по (5.9).

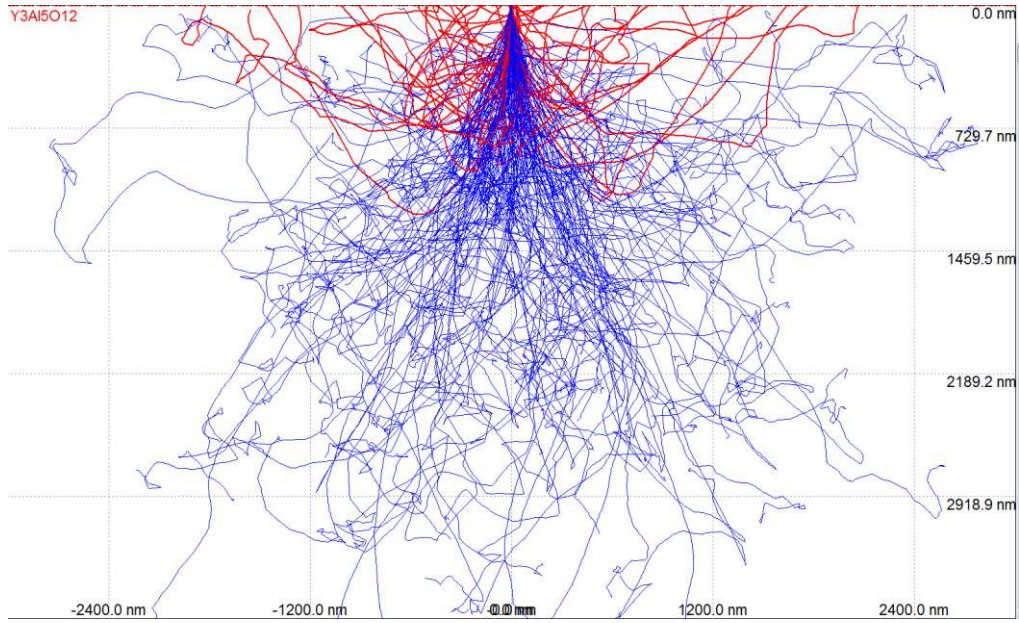


Рисунок 5.10 – Модельная визуализация траекторий проникновения электронного пучка в люминофор типа $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

В этой ситуации вполне обоснован анализ влияния размеров частиц люминофоров, основанный на расчетах величины C (5.6). В нашем случае применимость этого подхода обоснована однофазностью люминофора по составу, в соответствии с данными XRD (рисунок 5.5), в отличие от [175], где помимо YAG, присутствовали фазы YAM и YAP; а также кристалличностью поверхностей частиц YAG:Ce, по данным SEM (рисунок 5.6).

В реакциях при твердофазном синтезе для исключения отклонений от стехиометрических составов в YAG, YAM и YAP контролируется молярное содержание атомов кислорода, которое как до, так и после синтеза должно сохраняться на уровне 60% [175]. В стехиометрическом составе отношение N_{Al} / N_Y должно составлять для YAG – 1.67, YAM – 0.50, YAP – 1.00. По данным XRD, определенным с площади сканирования 600 мкм^2 и приведенным в таблице 5.2 для образцов №1 и №2, значения этих отношений составили $(N_{Al} / N_Y)_{\text{№1}} = 1.41$ и $(N_{Al} / N_Y)_{\text{№2}} = 1.64$, которые были весьма близкими к стехиометрическому. На этом основании можно констатировать, что твердофазный синтез, протекающий, в соответствии с его фазовой диаграммой [175], в виде цепочки химических реакций [184]



завершился формированием именно YAG в составе люминофоров в образцах №1 и №2.

В частицах YAG центрами («ядрами») являются Y_2O_3 и Ce_2O_3 как наиболее крупные, а Al_2O_3 выступает в роли лиганда. В соответствии с [185], количество лигандов Al_2O_3 , приходящихся на одну частицу Y_2O_3 или Ce_2O_3 , определяется как

$$Z = \frac{1.1}{\left(1 - \frac{\sqrt{1 + 2d_{\text{лиг}}/d_{\text{ядр}}}}{1 + d_{\text{лиг}}/d_{\text{ядр}}}\right)} \quad (5.11)$$

Согласно справочным данным, размеры гранулированных частиц оксидов составляли: Al_2O_3 – 1.8 нм, Y_2O_3 – 40 нм, Ce_2O_3 – 36 нм. Применительно к системе « Ce_2O_3 – Al_2O_3 » формула (5.11) дает значение $Z_{\text{Ce}} = 970$, а для « Y_2O_3 – Al_2O_3 » – $Z_{\text{Y}} = 1186$.

Расчет минимального числа лигандов, достаточного для формирования монослойного плотного покрытия центральной частицы, был проведен из геометрических соображений:

$$Z = \frac{4d_{\text{ядр}}^2}{d_{\text{лиг}}^2}. \quad (5.12)$$

В этом случае для системы « Ce_2O_3 – Al_2O_3 » – $Z_{\text{Ce}} = 661$, а для « Y_2O_3 – Al_2O_3 » – $Z_{\text{Y}} = 816$, что оказалось достаточными для формирования монослойной оболочки на поверхностях Ce_2O_3 и Y_2O_3 , даже с избытком, что схематично проиллюстрировано рисунком 5.11.

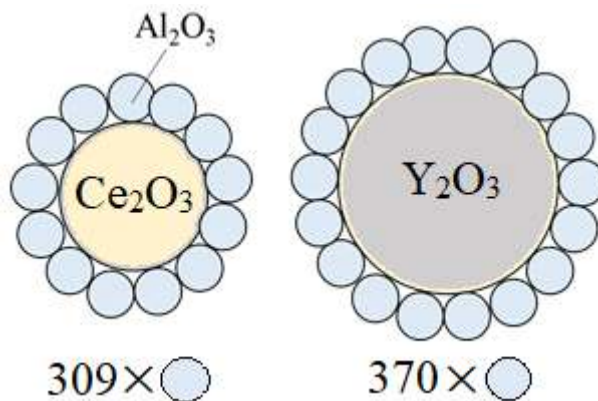


Рисунок 5.11 – Частицы YAG со структурой «ядро–лиганд» с избытками Al_2O_3

С учетом монослойной оболочки из Al_2O_3 были оценены размеры систем « $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ » и « $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ », которые оказались ~ 40 нм и ~ 45 нм соответственно. Фактические же размеры частиц YAG:Ce свидетельствовали о механизме нанокластеризации. Так, для наиболее часто встречающегося размера частиц люминофоров – 12 мкм (рисунок 5.7), расчетное количество образующих их систем « $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ » или « $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ » составляло ~ 300 или 260 штук соответственно.

Влияния размеров и состава частиц YAG:Ce проанализировано на микроспектральном люминесцентном микроскопе, а также гониофотометрическим методом на установке для измерения сила света в диапазоне от 0 до 999.999 кд. Для измерений использовались специальные печатные платы диаметром 4 см с вмонтированными белыми SMD (SMD – Surface-mounted devices – устройство поверхностного монтажа) LEDs 3.0×3.0 мм, соединенные последовательно с образцами люминофоров №1 и №2. Питание каждого LED осуществлялось напряжением 6 В при силе тока 0.15 А. Фиксировалось изменение силы света на углах от $-\pi/2$ до $\pi/2$. При этом ее максимальное значение составило 443 кд для образца №1 и 388 кд для образца №2 (таблица 5.3). Радиальное распределение интенсивности $I(\theta)$ рассчитывалось по значениям светового потока при условии центрально-симметричного расположения источников света из уравнения

$$\Phi = 2\pi \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (5.13)$$

Полные величины Φ для матриц из 8 светодиодов с люминофорами образцов №1 и №2 составили 1350 лм и 1140 лм соответственно (таблица 5.3).

Таблица 5.3. Сводная таблица физических характеристик по данным GMA, EDX и гониофотометрии

Физические параметры	Образец люминофора	
	№1	№2
Значение квантилей распределения GMA:		
D_{10} , мкм	10.6	13.3
D_{50} , мкм	16.0	14.9
D_{90} , мкм	24.2	20.0
Ширина распределения EDX ΔD , %	85	65
Содержания Се при EDX N_{Ce} , % мол.	0.43	0.23
Максимальная сила света, кд	443	388
Световой поток, лм	1350	1140

Концентрация порошков №1 и №2 в прозрачном композите, покрывающем светодиоды, была одинаковой. В таких условиях на величины Φ могли влиять лишь вероятность возбуждения излучения (5.5) и размеры частиц YAG:Ce (5.4). Величина разности световых потоков от образцов обоих типов $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ была ~15 %, то есть лежала в пределах аппаратных погрешностей.

Результаты исследований размерной зависимости спектральных – λ_{em} характеристик люминофоров YAG:Ce в образцах №1 и №2, полученные на флуоресцентном микроскопе на базе рамановского микроспектрометра OmegaScore ($\lambda_{\text{ex}} = 473$ нм, спектральное разрешение 0.8 см^{-1}), представлены на рисунке 5.12.

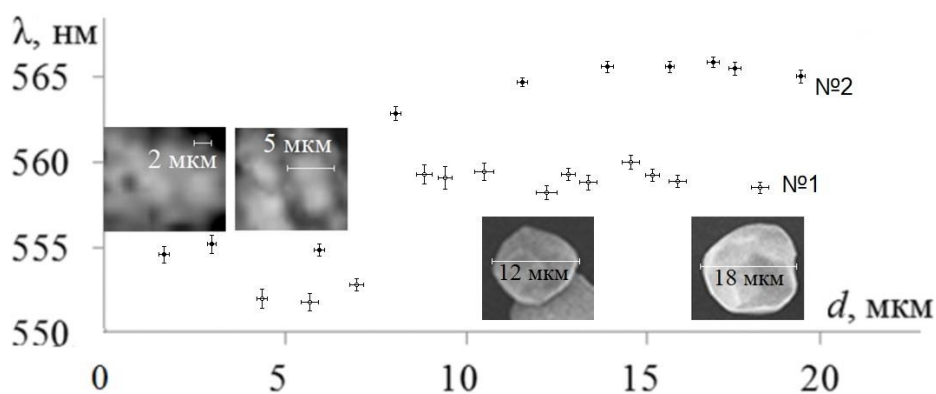


Рисунок 5.12 – Экспериментальные данные микроспектральных исследований влияния размеров единичных кристаллических частиц люминофоров YAG:Ce в образцах №1 и №2

Как видно из рисунка 5.12, 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, что соответствовало выводам [186]. 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. По мере увеличения размера примесные ионы Ce^{3+} замещают собой ионы Y^{3+} в структуре YAG (рисунок 5.11) за счет энтропийной «движущей силы», согласно [187]. Увеличенная таким образом концентрация активатора Ce^{3+} становится причиной смещения максимума PL в длинноволновую область за счет увеличения реабсорбции собственного излучения ионами Ce^{3+} [188], 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 [189].

Наблюдаемые величины стоксова смещения (ΔS) соответствовали их расчетным значениям, согласно [190]: $\Delta S = 2Sh\nu$, где S является параметром Huang – Rhys, характеризующим электрон-фононные взаимодействия. Для YAG он равен 6. Для используемого нами $\lambda_{ex} = 473$ нм $\Delta S = 2468 \text{ см}^{-1}$, что практически соответствует стоксову сдвигу в область коротких длин волн. Это может быть обусловлено значительным возрастанием влияния поверхностных напряжений в люминофорных частицах с меньшими размерами, когда сокращение количества атомов сопровождается усилением поля лигандов [191] и сдвигом эмиссии чувствительных к полю центров в сторону меньших длин, что приводит к электрон-фононному взаимодействию с переходом электрона на ловушечный уровень вблизи 5d (рисунок 5.13).

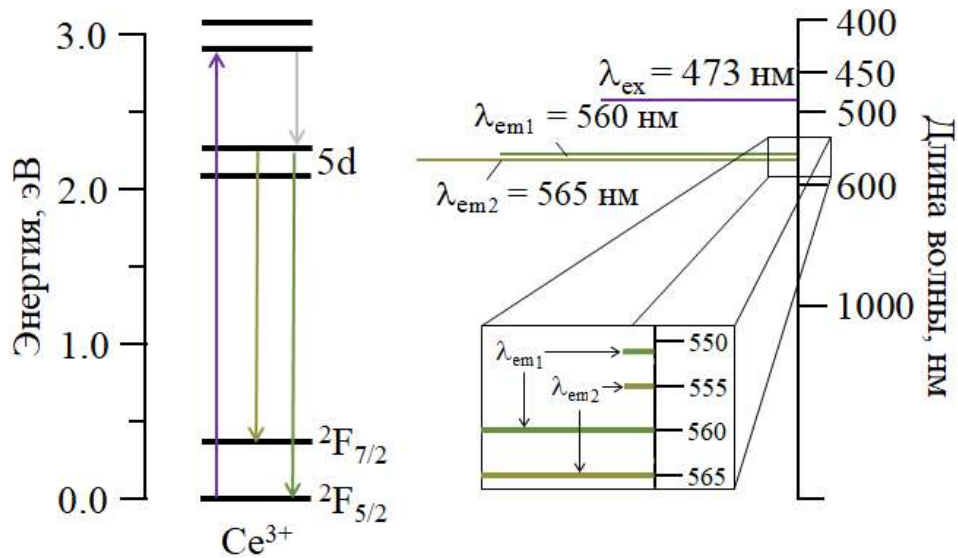


Рисунок 5.13 – Качественный физический механизм формирования коротковолнового λ_{em1} и длинноволнового λ_{em2} сдвигов излучений

Однако обнаруженные стоксовы сдвиги ΔS для исследуемых более крупных частиц люминофоров ($d > 10$ мкм) оказались существенно выше, как это видно из рисунка 5.12. По наблюдаемым λ_{em1} и λ_{em2} и их энергиям для каждого из образцов расчет стоксовых сдвигов составил: $\Delta S_1 = S(\lambda_{ex}) - S(\lambda_{em1}) = 2670 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta S_2 = S(\lambda_{ex}) - S(\lambda_{em2}) = 2760 \text{ см}^{-1}$. Столь существенный сдвиг ΔS для YAG:Ce, согласно [192, 193], при комнатной температуре под возбуждением λ_{ex} после перехода ${}^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ объясняется возвратными переходами $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ и $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ соответственно.

Как показано в работе [194], интенсивность PL можно определить по формуле

$$I = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}, \quad (5.14)$$

которая отражает вклад в PL трёх времен релаксации, связанных с 1) дефектами решётки – $\tau_1 = 7.12$ нс; 2) реабсорбцией фотона с последующей безызлучательной релаксацией – $\tau_2 = 36.78$ нс; 3) прыжковым механизмом – $\tau_3 = 106.85$ нс. Здесь A_1 , A_2 и A_3 – константы. В соответствии с размерной зависимостью интенсивности $I_{\max}(d)$ (рисунок 5.8) и EDX по концентрации Y и Ce (таблица 5.2), τ_1 действует при d_{\min} и, соответственно, при малых концентрациях Ce – C; τ_2 – в области $d > 10$

мкм и значениях $0.2\% < C \leq 0.43\%$; τ_3 в наших условиях не исследовалась, но должно было возникать при $d > 25$ мкм и $C > 0.43\%$. Последнее обстоятельство для τ_3 подтверждалось отсутствием эффекта концентрационного тушения, наблюдаемого при рентгеновской накачке [194] и $\lambda_{ex} = 460$ нм в YAG:Ce [182].

5.4 Использование квантовых точек для изменения характеристик светодиодов

Рассмотрим примеры светоизлучающих устройств, содержащих совокупность QDs, встроенных в основную матрицу, и первичный источник света, который заставляет QDs излучать вторичный свет, а также способ изготовления такого устройства.

LED на основе YAG:Ce был помещён в оптически прозрачную двухкомпонентную смолу с наполнителем из ультрадисперсного диоксида кремния SiO_2 и QDs, что схематично проиллюстрировано рисунком 5.14, а. Здесь же на рисунке 5.14, б показана фотография микропробирки с приготовленной в ультразвуковой ванне смесью SiO_2 и QDs.

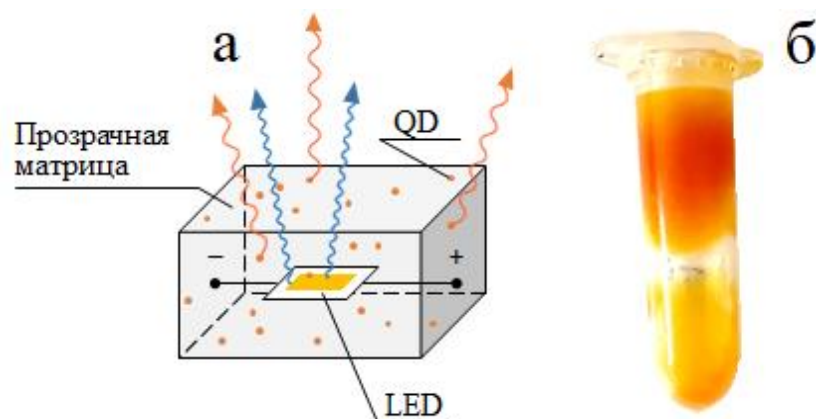


Рисунок 5.14 – Схематичная модель LED в силиконовой матрице с распределёнными в ней QDs – а и силиконовая смесь на основе оксида кремния и QDs – б

Диоксид кремния в природе представлен во множестве отличающихся по симметрии полиморфных модификациях, стабильных в определенной области

температур и давлений [195]. По данным, полученным с помощью SEM (рисунок 5.15), частицы SiO_2 имели овальную форму с размерами не более 200 нм. Кристаллическая структура модификаций диоксида кремния, за исключением стишовита и китита, представляет собой каркас из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Известны две полиморфные модификации кварца – тригональный β -кварц и гексагональный α -кварц (коммерческое название аэросил). Кристаллическая структура кварца (SiO_2) может быть охарактеризована особенностью окружения кремния – катион Si^{4+} находится в окружении четырех анионов O^{2-} , тем самым образуются кремнекислородные тетраэдры [196].

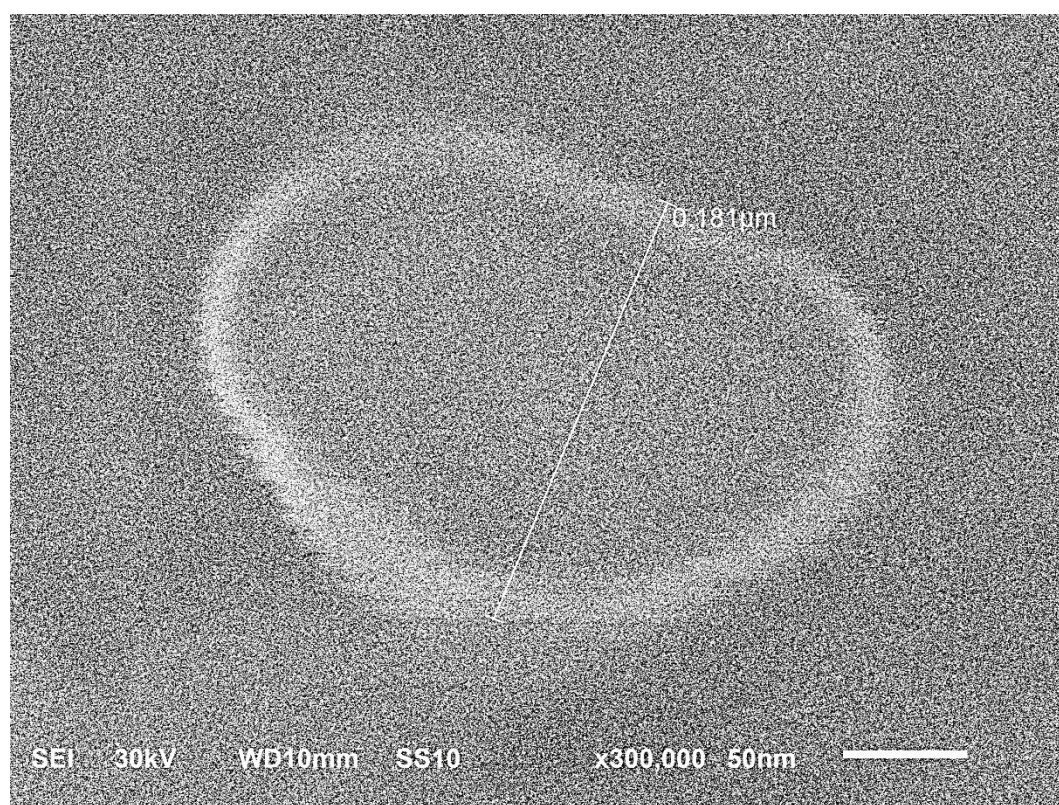


Рисунок 5.15 – Сканирующее электронно-микроскопическое изображение частицы SiO_2 при увеличении $\times 300\,000$

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. На рисунке 5.16, *a* показано распределение QDs в объёме гель-люминесцентной

смеси с помощью оптического микроскопа при увеличении в 300 раз в ультрафиолетовом свете. Нанесение пленки на LED происходило с помощью пневматического дозатора вязких жидкостей ESD 983A (Китай) при интервалах времени впрыска от 5 до 30 мс с последующей термообработкой до 150°C в климатической камере СМ Климат КТХ (Россия). Полученное покрытие характеризовалось хорошей адгезией к линзе белого LED. Фиксация LEDs с QDs осуществлялась на медную луженую подложку, обеспечивающую дополнительно теплоотдачу (рисунок 5.16, б).

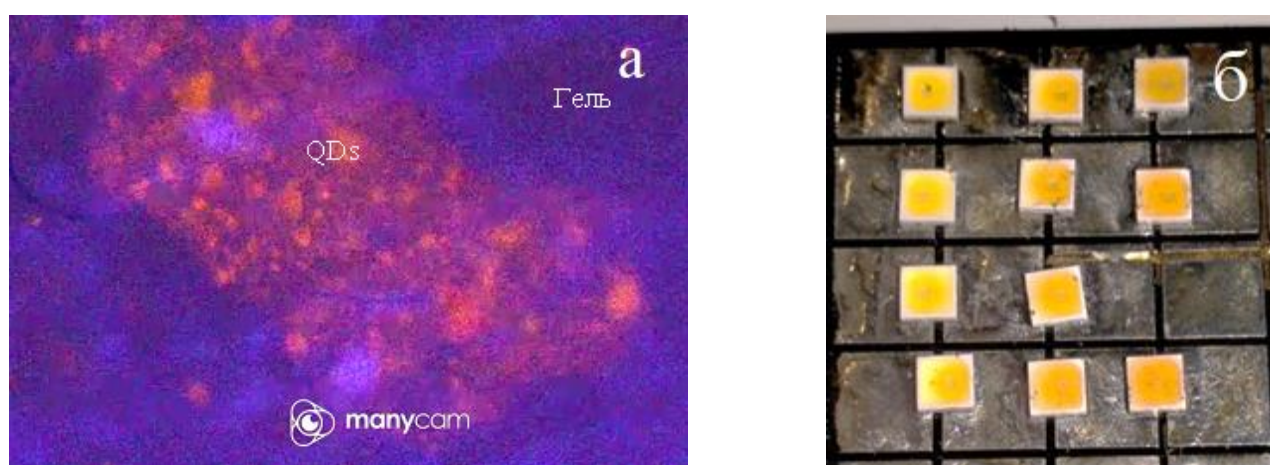


Рисунок 5.16 – Флуоресцентное микроскопическое изображение геллюминесцентной смеси с QDs при увеличении $\times 300$ раз (а) и микрофотография LEDs с QDs на медной матрице (б)

Исследованы серии образцов LEDs с QDs, осажденными на поверхностях частиц люминофора на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного церием – $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, с последующим внесением в оптический гель из смеси полисилоксана, силсесквиоксана, силиконовой смолы и фенилметилциклоксанов: 1) с добавлением красного ($\lambda = 600$ нм) нитридного люминофора – YAG + QDs + КНЛ – 65 штук; 2) без КНЛ – 35 штук. В условиях промышленного предприятия ООО «РусИД» с помощью импульсного насоса-дозатора варьировалось время дозированного внесения QDs в матрицы геллюминесцентной смеси при формировании LED, которое изменялось от 0.2 до

0.8 сек (область 1 на рисунке 5.17, *a*). Таким же путем формировались LED на основе YAG + QDs + КНЛ, обозначенные на рисунке 5.17, *a* – области 2, 3, 4. Таким образом были получены более 100 LED для последующего анализа их эффективности и производительности по светотехническим характеристикам.

Базой для формирования каждого LED служил корпус размером 3.5×2.8 мм с установленным в него чипом на длине волны излучения 453.7 нм, показан на рисунке 5.17, *б* и *в* с увеличением в 50 и 200 раз соответственно. Как видно из микрофотографий, выполнена разварка электродов с помощью золотой нити чистотой 99.99%. При испытании на каждый LED подавалось номинальное напряжение 3 В с силой тока и 150 мА. Сформированный излучающий компонент LED, показанный с увеличением в 30 раз на рисунке 5.17, *г* имел размер до 3 мм, а объем люминофорной суспензии – до 3 мкл.

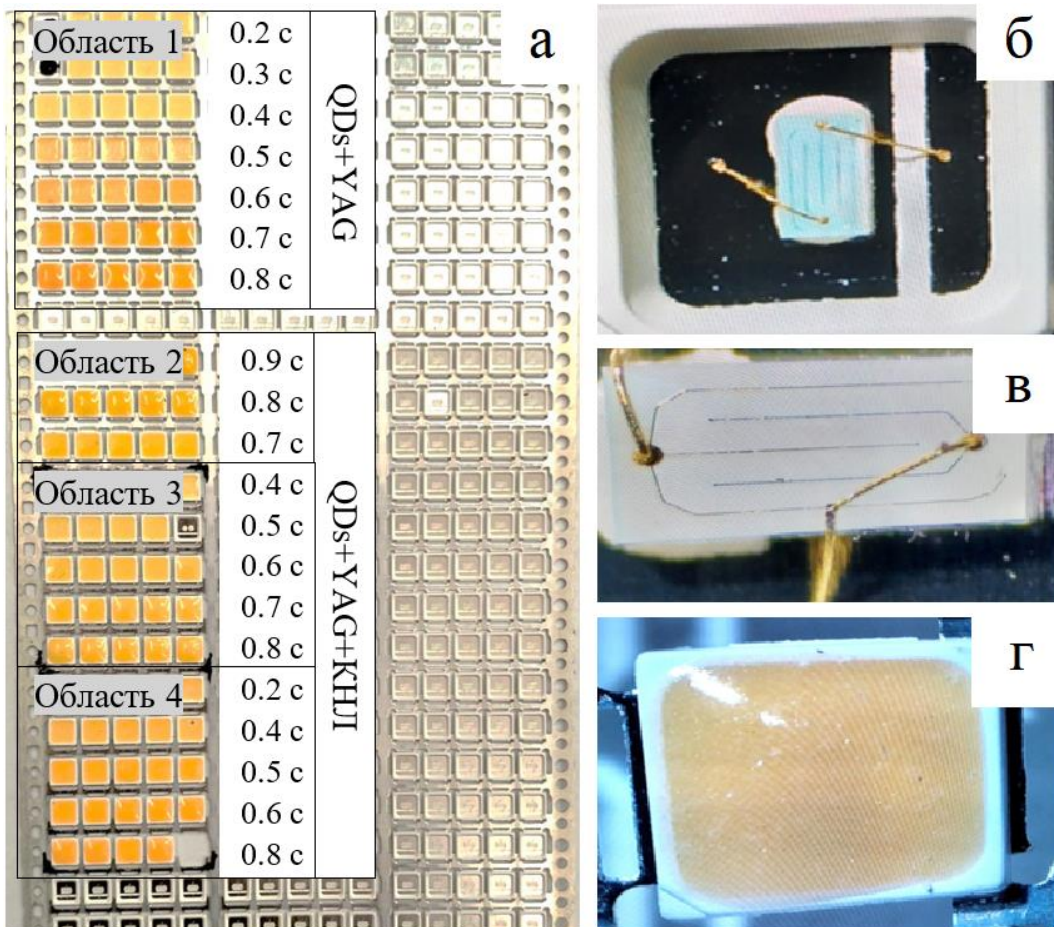


Рисунок 5.17 – Вид и время внесения QDs в серии образцов для исследований: LED-матрица (а), корпус LED при увеличении $\times 50$ раз (б), распаянный чип при увеличении $\times 200$ раз (в), LED с QDs при увеличении $\times 30$ раз (г)

С помощью портативного спектроколориметра определялись светоотдача R_a (уровень соответствия естественному свету), индекс цветопередачи красного цвета R_9 (свет с высокими CRI и R_9 максимально приближен к естественному), цветовая температура T_c , положение излучения LED на диаграмме CIE (в координатах x и y) и освещенность E на расстоянии 13 см от LED. В таблице 5.4 представлены значения светотехнических величин, усредненные по пяти LED одного ряда области 1 (рисунок 5.17).

Таблица 5.4 – Средние значения координат цветности x и y , цветовой температуры T_c , индексов R_a и R_9 , освещенности E при различном времени дозирования YAG + QDs

t, c	x	y	T, K	R_a	R_9	$E, лк$
0.2	0.278	0.262	9733	91	90	659
0.3	0.330	0.345	5622	89	76	778
0.4	0.329	0.344	5658	89	76	727
0.5	0.257	0.199	–	–	–	420
0.6	0.296	0.254	–	–	–	
0.7	0.362	0.345	4375	85	56	510
0.8	0.395	0.387	3721	83	48	454

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 5.18, а) с величиной освещенности E , равной 510 и 454 лк соответственно (рисунок 5.18, б), индексами цветопередачи R_a более 80 (рисунок 5.18, в) и индексом цветопередачи красного цвета R_9 около 50 (рисунок 5.18, г).

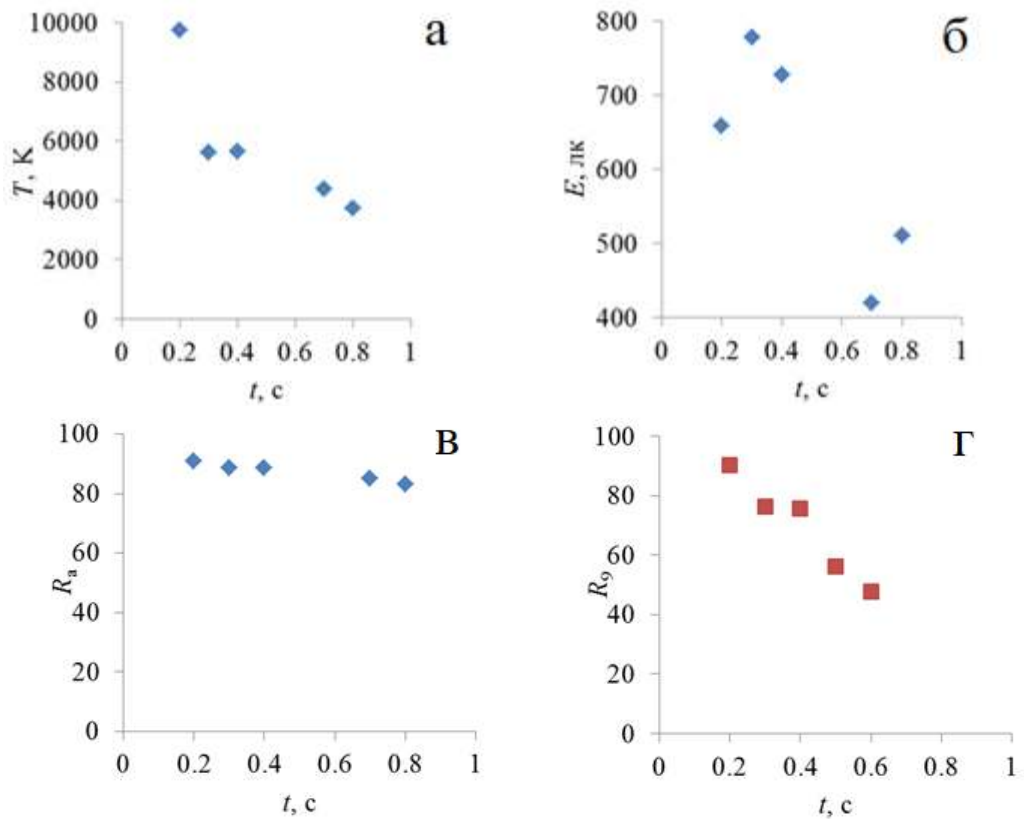


Рисунок 5.18 – Зависимости от времени дозирования смеси YAG + QDs t цветовой температуры (а), освещенности (б), индексов R_a (в) и R_9 (г)

На кривую Планка (Planck) попали цветные координаты белого LED, полученного при 0.3 и 0.8 с (рисунок 5.19).

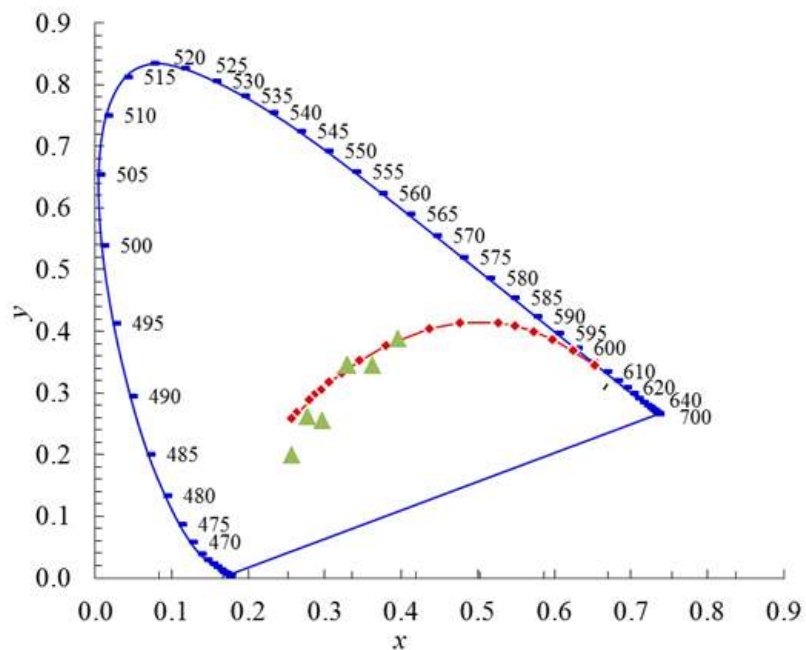


Рисунок 5.19 – Диаграмма цветности CIE: кривая Планка – ромбовидные точки, кривая чистых цветов – прямоугольные точки и координаты цветности LED YAG + QDs – треугольные точки

На рисунке 5.20 показаны эмпирические характеристики белых LED с одним полупроводниковым чипом, заполненных силиконовой смесью, содержащей порошки люминофоров YAG и КНЛ с QDs.

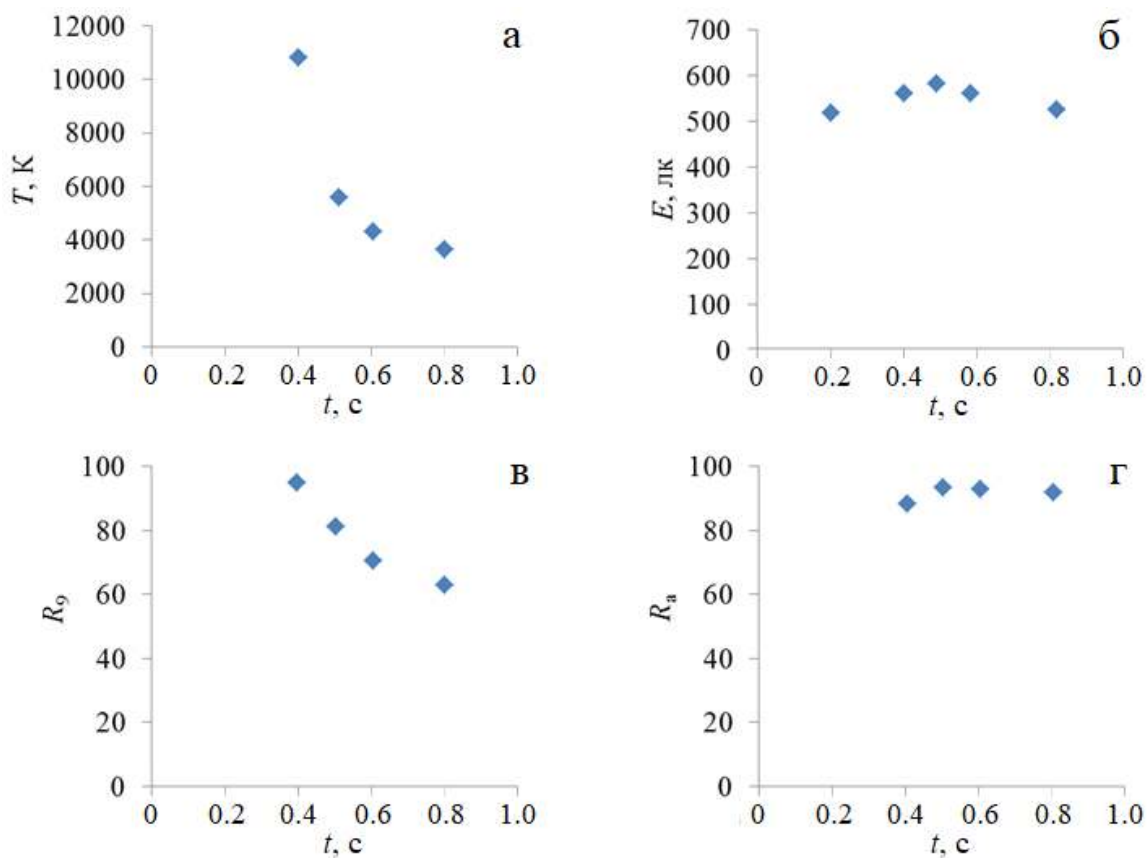


Рисунок 5.20 – Зависимости от времени дозирования смеси YAG + QDs + КНЛ t цветовой температуры (а), освещенности (б), индексов R_9 (в) и R_a (г)

Из приведённых данных (таблица 5.5) замечен рост индекса цветопередачи R_a составил с 91 до 93 при изменении R_9 с 76 до 70. 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 . Сопоставление световых эффективностей

LEDs YAG+QDs+КНЛ (таблица 5.5) с коммерческим, показывающим 1006 лк при двухчиповом исполнении (например, [197]) и рабочем напряжении 6 В, демонстрирует 11%-й прирост.

Сдвиг цвета LEDs на основе ИАГ + КТ + КНЛ от 10800 до 3619 К, показанный на рисунке 5.21 и в таблице 5.5, составляет с $x = 0.332$ и $y = 0.318$ до $x = 0.404$ и $y = 0.401$ в цветовом пространстве СИЕ, что сопоставимо с коммерческими LEDs на основе КНЛ. Немного больший сдвиг цвета для LED на основе QDs обусловлен более обратимым фототермическим гашением QDs.

Таблица 5.5 – Средние значения координат цветности x и y , цветовой температуры T , индексов R_a и R_g , освещенности E при различном времени дозирования YAG+QDs+КНЛ

t, c	x	y	T, K	R_a	R_g	$E, лк$
0.5	0.332	0.318	5611	93	81	584
0.6	0.369	0.364	4269	93	70	560
0.8	0.404	0.401	3619	92	63	518

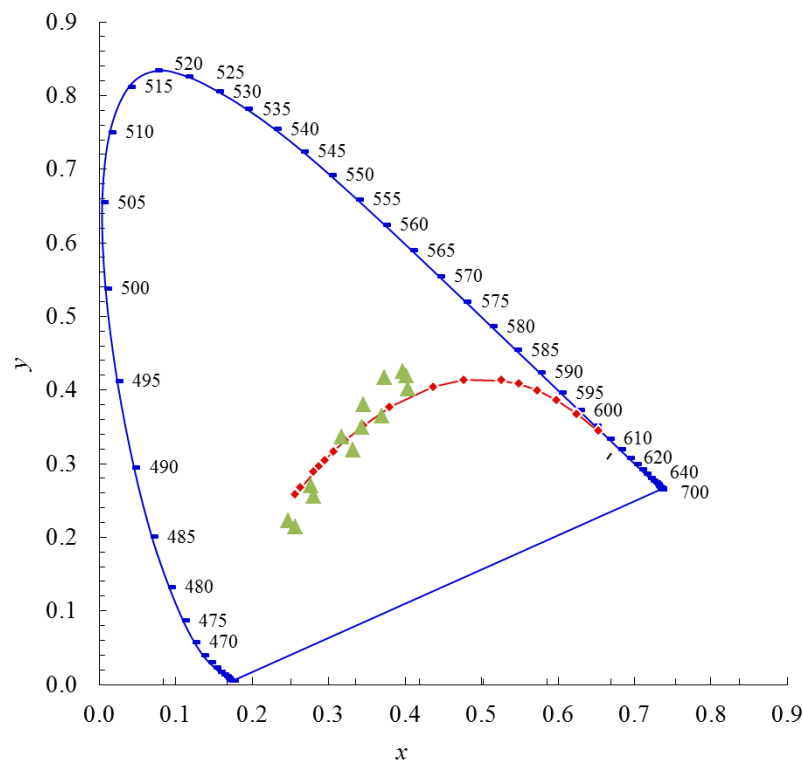


Рисунок 5.21 – Диаграмма цветности CIE: кривая Планка – ромбовидные точки, кривая чистых цветов – прямоугольные точки и координаты цветности LED YAG + QDs + КНЛ – треугольные точки

Альтернативу QDs в 2012 году представила компания Philips в виде LED-лампы L-prize мощностью 60 Вт на основе комбинации LEDs красного и кремново-белого цветов с высоким качеством цветопередачи и высокой эффективностью. Использование прямого красного LED исключает механизм потерь энергии, связанный с преобразованием излучения в люминофоре. Однако красные и белые LEDs пространственно разделены, поэтому требуется дополнительное смешивание света внутри LED-модуля с использованием вторичной оптики для создания однородного белого оттенка. Согласно расчётам, потеря эффективности оптического смешивания составила 13% для гибридной LED-системы [198]. Гибридная система прямого красного LED показывает более высокую эффективность по сравнению с LED на основе QDs при температуре ниже 30°C, однако преимуществом QD-LED является простота и экономия средств на электронных компонентах всего устройства, поскольку для лампы L-prize требуются два драйвера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая изложение основных результатов, полученных в ходе выполнения настоящего диссертационного исследования, можно сделать следующие выводы.

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 заключенный между ними ленгмюровский монослой из квантовых точек приобретает структуру с

гексагональной плотной упаковкой (максимально возможной) в геометрических размерах лэнгмюровской ванны (по длине и ширине) путем задания характеристик коллоидной системы (объёма, концентрации и размера частиц).

5. Получаемые сплошные и однородные по структуре и составу лэнгмюровские 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 фотолюминисценции 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- AFM – atomic force microscope (атомно-силовой микроскоп);
- BAM – Brewster angle microscope (микроскопия под углом Брюстера);
- CIE – Commission internationale de l'éclairage (Международная комиссия по освещению);
- CM – confocal microscopy (конфокальная микроскопия);
- CS – colloidal system (коллоидная система);
- CRI – color rendering index (индекс цветопередачи);
- EDX – energy-dispersive X-rays [spectroscopy] (энергодисперсионный анализ);
- FTIR – Fourier-transform infrared [spectroscopy] (Фурье-спектроскопия в инфракрасной области);
- GMA – granulometric analysis (гранулометрический анализ);
- HPS – hexagonal package structure (структура с гексагональной упаковкой);
- LB – Langmuir – Blodgett ([метод] Ленгмюра – Блоджетт);
- LED – light-emitting diode (светоизлучающий диод, светодиод);
- LO – longitudinal optical [mode] (продольная оптическая мода);
- LS – Langmuir – Schaeffer ([метод] Ленгмюра – Шеффера);
- OLED – organic light-emitting diode (органический светодиод);
- PL – photoluminescence (фотолюминесценция);
- QD – quantum dot (квантовая точка);
- QD-LED – quantum dots light-emitting diode (светодиод на квантовых точках);
- RS – Raman scattering (рамановское рассеяние);
- SAXS – small-angle X-rays scattering (малоугловое рентгеновское рассеяние);
- SEM – scanning electron microscope (сканирующий электронный микроскоп);
- SERS – surface-enhanced Raman scattering (поверхностное усиление рамановского рассеяния);
- SMD – surface-mounted devices (устройство поверхностного монтажа);
- Sph – sphalerite (сфалерит);
- SO – surface optical [phonon mode] (поверхностная оптическая фононная мода);

SPM – scanning probe microscope (сканирующий зондовый микроскоп);

ТЕМ – transmission electron microscope (просвечивающий электронный микроскоп);

ТОР – trioctylphosphine (триоктилфосфин);

ТОРО – trioctylphosphine oxide (триоктилфосфиноксид);

ТОРС – trioctylphosphine sulfide (триоктилфосфинсульфид);

ТОРSe – trioctylphosphine selenide (триоктилфосфинселенид);

Wz – wurtzite (вюрцит);

YAG – yttrium aluminium garnet (иттрий-алюминиевый гранат);

YAM – yttrium aluminium garnet monoclinic (иттрий-алюминиевый гранат моноклинный);

YAP – yttrium aluminium garnet perovskite (иттрий-алюминиевый гранат перовскитный);

АЦП – аналого-цифровой преобразователь;

ДЛФО – [теория] Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека;

КНЛ – красный нитридный люминофор;

ФП – фазовый переход;

ЭДС – электродвижущая сила;

ЭВМ – электронно-вычислительная машина;

a, b, c – 1) пространственные измерения полупроводниковой структуры,

2) параметры кристаллической решётки;

$g(E)$ – энергетический спектр полупроводниковой структуры;

π – 1) постоянная, равная отношению длины окружности к ее диаметру;

2) поверхностное давление;

m^* – эффективная масса электрона;

k_x, k_y, k_z – проекции волнового вектора на пространственные направления;

\hbar – приведенная постоянная Планка;

n – 1) главное квантовое число,

2) порядок отражения;

$\Theta(E - E_i)$ – ступенчатая функция;

r_B – радиус экситона Бора;

ϵ – диэлектрическая проницаемость;

e – элементарный заряд;

m_e^* – эффективная масса электрона;

m_h^* – эффективная масса дырки;

ΔE – ширина запрещённой зоны;

h – 1) постоянная Планка,

2) толщина слоя капли коллоидной системы;

ν – 1) частота электромагнитных колебаний;

2) частота колебаний функциональной группы молекулы;

3) частота вращения ротора центрифуги;

λ – длина волны излучения;

\vec{k}_0 – волновой вектор исходного рентгеновского излучения;

\vec{k}_1 – волновой вектор рассеянного рентгеновского излучения;

\vec{q} – вектор рассеяния рентгеновского излучения;

$U(r)$ – потенциал Леннарда-Джонса;

r – 1) расстояние между взаимодействующими атомами,

2) радиус вращения подложки в центрифуге;

r_0 – расстояние между атомами в равновесном состоянии;

U_0 – энергия взаимодействия между атомами в равновесном состоянии;

F_n – нормальная компонента силы, действующей на зонд;

F_l – латеральная компонента силы, действующей на зонд;

I_1, I_2, I_3 и I_4 – начальные значения фототока в секциях фотодетектора;

I'_1, I'_2, I'_3 и I'_4 – значения фототока в секциях фотодетектора после изменения положения консоли кантилевера;

ΔI – изменение значения фототока;

F – 1) сила взаимодействия зонда с образцом;

2) равнодействующая сил тяжести, центробежной и вязкого трения;

z_{cp} – среднее расстояние между зондом и образцом;

Δz – изгиб консоли кантилевера;

d – 1) межплоскостное расстояние в кристаллической решётке,

2) расстояние между барьерами при плотной упаковке квантовых точек,

3) толщина пленки;

4) размер кристаллических частиц люминофора;

θ – угол дифракции;

L – размер кристаллитов (размер области когерентности),

$k_{\text{Ш}}$ – постоянная Шеррера;

β – ширина рентгеновского пика на полувысоте;

I_s – интенсивность прошедшего света;

I_0 – интенсивность падающего света;

$a_{\text{п}}$ – поляризуемость молекулы;

φ – угол рассеяния света по отношению к электрическому диполю молекулы;

r_p – путь, пройденный рассеянным светом;

E_{loc} – локальная напряженность поля внутри частицы;

E – 1) напряженность внешнего поля,

2) внешняя квантовая эффективность,

3) освещённость;

$\nu_{\text{рез}}$ – резонансная частота электромагнитных колебаний;

$\epsilon_{\text{мет}}$ – диэлектрическая проницаемость металла;

E_e – энергия электрона;

E_v – энергия колебательного движения молекулы;

E_r – энергия вращательного движения молекулы;

$k_{\text{св}}$ – силовая постоянная связи;

m_1, m_2 – массы атомов функциональной группы;

c – скорость распространения электромагнитных волн;

m – 1) масса выделенной области капли коллоидной системы,

2) разрядность двоичного кодирования;

g – ускорение свободного падения;

F_{ω} – центробежная сила;

ω – циклическая частота вращения ротора центрифуги;

F_{η} – сила вязкого трения;

z – вертикальная пространственная координата;

F – равнодействующая сил тяжести, центробежной и вязкого трения;

x – пространственная координата;

t – 1) временная координата;

2) длительность вращения центрифуги,

3) длительность движения барьеров;

η – динамическая вязкость;

S – площадь соприкосновения капли коллоидной системы с подложкой;

V – объем аликвоты коллоидной системы;

λ – переменная характеристического уравнения;

D – дискриминант квадратного уравнения;

λ_1, λ_2 – корни характеристического уравнения;

C_1, C_2 – константы решения дифференциального уравнения;

C – 1) концентрация коллоидной системы (%),

2) содержание ионов Ce^{3+} ;

(r, θ, z) – цилиндрические координаты;

v – линейная скорость вращения подложки в центрифуге;

ρ – плотность;

q – радиальный поток, приведенный к единице длины окружности;

h_0 – исходная толщина слоя капли коллоидной системы;

N – 1) количество независимых кодируемых значений,

2) количество квантовых точек в ленгмюровском монослое,

3) выборка частиц текущего размера;

b – средняя яркость конфокального изображения;

σ – 1) стандартное отклонение яркости конфокального изображения,

2) поверхностное натяжение ленгмюровского монослоя;

U_e – потенциальная энергия отталкивания;

U_m – потенциальная энергия притяжения;

U_0 – потенциальная энергия взаимодействия;

A, a_0 – многофакторные параметры;

A_{12} – константа Гамакера;

G^s – потенциал Гиббса;

U^s – полная энергия коагулянтов;

S^s – энтропия поверхности коагулянтов;

U_{QD}^s – полная энергия квантовых точек;

R_{QD} – радиус квантовой точки;

$U_{\text{коаг}}^s$ – полная энергия коагулянта;

$R_{\text{коаг}}$ – радиус коагулянта;

$\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ – поверхностное натяжение воды;

U – напряжение на выходе весов Вильгельми;

S_m – площадь ленгмюровского монослоя;

A – удельная площадь квантовых точек в ленгмюровском монослое;

k_B – постоянная Больцмана;

T_c – температура субфазы (термостатирования);

σ_0 – поверхностное натяжение субфазы;

$k_{\text{пер}}$ – коэффициент переноса;

S' – площадь ленгмюровского монослоя до осаждения;

S'' – площадь ленгмюровского монослоя после осаждения;

$S_{\text{п}}$ – площадь погружённой в воду части подложки;

$V_{\text{ал}}$ – объём аликвоты коллоидной системы квантовых точек;

R_{QD} – радиус квантовой точки;

v_b – скорость движения барьеров;

d_{max} – расстояние между барьерами в их исходном положении;

Δd – координаты ленгмюровских барьеров, заключающих гексагональную плотную упаковку;

w – ширина ленгмюровской ванны;

- S – площадь пространства между смежными квантовыми точками в монослое;
- $S_{эл}$ – площадь элементарной фигуры двумерной решетки ленгмюровского монослоя;
- S_{QDs} – площадь квантовых точек, попавшая в элементарную ячейку планарной структуры;
- n – 1) концентрация коллоидной системы (объемная),
 2) число атомов,
 3) число активных центров Se^{3+} в частицах люминофора;
- ξ – константа коллоидной системы квантовых точек;
- R_{tip} – радиус иглы кантилевера;
- T – коэффициенты текстуры;
- hkl – индексы Миллера;
- Δa – деформация в нанопленке;
- A_6 – удельная площадь при гексагональном упорядочении;
- A_4 – удельная площадь при тетрагональном упорядочении;
- γ – баланс носителей заряда;
- η_b – выходная эффективность;
- η_ϕ – эффективность фотолюминесценции излучателя;
- χ – доля экситонов, способных совершить излучательный переход;
- N_0 – исходная выборка частиц всех размеров;
- D_{10} , D_{50} и D_{90} – квантили распределения;
- Q_3 – кумулятивное распределение размеров частиц;
- ΔD – наименьшая ширина распределения частиц по размерам;
- I_{em} – интенсивность фотолюминесценции;
- λ_{em} – длина волны фотолюминесценции
- I_{ex} – интенсивность возбуждения;
- λ_{ex} – длина волны возбуждения;
- k, k_1, k_2 – коэффициенты пропорциональности;
- p – вероятность излучения;
- H – глубина проникновения электронов;

M – молярная масса;

Z_e – зарядовое число;

E_0 – энергия электронного зонда;

N_{Al} – процентное содержание алюминия;

N_Y – процентное содержание иттрия;

N_O – процентное содержание кислорода;

N_{Ce} – процентное содержание церия;

Z – количество частиц, контактирующих с центральной частицей;

$d_{\text{ядр}}$ – размер частицы-ядра;

$d_{\text{лиг}}$ – размер частицы-лиганда;

Φ – световой поток;

ΔS – стоксов сдвиг фотолюминесценции;

τ_1, τ_2, τ_3 – времена релаксации;

A_1, A_2, A_3 – эмпирические константы;

R_a – уровень соответствия естественному свету;

R_9 – индекс цветопередачи красного цвета;

T – цветовая температура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oliveira Jr O. N., Caseli L., Ariga K. The past and the future of Langmuir and Langmuir–Blodgett films // *Chemical Reviews*. – 2022. – Т. 122. – № 6. – С. 6459–6513.
2. Kuzmenko A. P., Chuhaeva I. V., Dobromyslov M. B. Features in formation and properties of Langmuir-Blodgett monolayers // *Journal of nano- and electronic physics*. – 2013. – Т. 5. – № 4. – С. 04035-1–04035-2.
3. Жуков А.Е., Крыжановская Н.В., Махов И.С., Моисеев Е.И., Надточий А.М., Фоминых Н.А., Минтаиров С.А., Калюжный Н.А., Зубов Ф.И., Максимов М.В. Модель быстрогодействия волноводного фотодиода с квантовыми точками // *Журнал Технической физики*. – 2023. – Т. 57. – №. 3. – С. 215 – 220.
4. Wang J., Yan H., Liu Z., Wang Z., Gao H., Zhang Z., Sun X. Langmuir–Blodgett self-assembly of ultrathin graphene quantum dot films with modulated optical properties // *Nanoscale*. – 2018. – Т. 10. – № 41. – С. 19612-19620.
5. Paczesny J., Wolska-Pietkiewicz M., Binkiewicz I., Janczuk-Richter M. Langmuir and Langmuir Blodgett films of zinc oxide (ZnO) nanocrystals coated with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – Т. 600. – С. 784-793.
6. Muhammad S., Nomaan A. T., Idris M. I., Rashid M. Structural, optical and electrical investigation of low-temperature processed zinc oxide quantum dots based thin films using precipitation-spin coating on flexible substrates // *Physica B: Condensed Matter*. – 2022. – Т. 635. – С. 413806.
7. Singh Y., Singh S. K., Hazra P. Effect of synthesis routes for preparation of lead sulphide quantum dots based thin films by spin coating technique // *Optical and Quantum Electronics*. – 2022. – Т. 54. – № 12. – С. 1-15.
8. Саунина, А. Ю., Ткач, А. А., Александров, А. Е., Лыпенко, Д. А., Никитенко, В. Р., Набиев, И. Р., Самохвалов, П. С. Яркость и эффективность светодиода с транспортно-блокирующими слоями полиметилметакрилата и

квантовыми точками: теоретическая модель, эксперимент, оптимизация // Письма в ЖТФ. – 2022. – Т. 48. – №. 7.

9. Kelso M. V., Mahenderkar N. K., Chen Q., Tubbesing J. Z., Switzer J. A. Spin coating epitaxial films // Science. – 2019. – Т. 364. – № 6436. – С. 166-169.

10. Gattás-Asfura K. M., Constantine C. A., Lynn M. J., Thimann D. A., Ji X., Leblanc R. M. Characterization and 2D self-assembly of CdSe quantum dots at the air–water interface // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Т. 127. – № 42. – С. 14640-14646.

11. Al-Alwani A. J., Chumakov A. S., Begletsova N. N., Shinkarenko O. A., Markin A. V., Gorbachev I. A., Glukhovskoy E. G. Studying the influence of substrate conductivity on the optoelectronic properties of quantum dots Langmuir monolayer // Materials Research Express. – 2018. – Т. 5. – № 4. – С. 045050.

12. Новиков Ю. А., Раков А. В., Тодуа П. А. Нанотехнология и нанометрология // Труды института общей физики им. А. М. Прохорова. – 2006. – Т. 62. – С. 3-13.

13. Furtado F. A. D. S., Escobar J. F. B., Martinez A. M., Giordani C., Caiut J. M. A., Caseli L., Molina C. Molecular Information on the Potential of Europium Complexes for Local Recognition of a Nucleoside-Based Drug by Using Nanostructured Interfaces Assembled as Langmuir–Blodgett Films // Langmuir. – 2020. – Т. 36. – № 14. – С. 3843-3852.

14. Gür F., Kaya E. D., Gür B., Türkhan A., Onganer Y. Preparation of bio-electrodes via Langmuir-Blodgett technique for pharmaceutical and waste industries and their biosensor application // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – Т. 583. – С. 124005.

15. Балоян Б. М., Колмаков А. Г., Алымов М. И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие.: Москва, 2007. – 125 с.

16. Dey B., Chakraborty S., Chakraborty S., Bhattacharjee D., Khan A., Hussain S. A. Electrical switching behaviour of a metalloporphyrin in Langmuir-Blodgett film // Organic Electronics. – 2018. – Т. 55. – С. 50-62.

17. Parchine M., Kohoutek T., Bardosova M., Pemble M. E. Large area colloidal photonic crystals for light trapping in flexible organic photovoltaic modules applied using a roll-to-roll Langmuir-Blodgett method // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2018. – Т. 185. – С. 158-165.
18. Blondot V., Bogicevic A., Coste A., Arnold C., Buil S., Quélin X. et al. Fluorescence properties of self assembled colloidal supraparticles from CdSe/CdS/ZnS nanocrystals // *New Journal of Physics*. – 2020. – Т. 22. – №. 11. – С. 113026.
19. Alivisatos A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots // *Science*. – 1996. – Т. 271. – № 5251. – С. 933-937.
20. de Mello Donega C. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Т. 40. – № 3. – С. 1512-1546.
21. Shenderova O. A., Zhirnov V. V., Brenner D. W. Carbon Nanostructures // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2002. – Т. 27. – № 3-4. – С. 227-356.
22. Ekimov A. I., Efros A. L., Onushchenko A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // *Solid State Communications*. – 1985. – Т. 56. – № 11. – С. 921-924.
23. Brus L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Т. 80. – № 9. – С. 4403-4409.
24. Bawendi M. G., Steigerwald M. L., Brus L. E. The quantum mechanics of larger semiconductor clusters ("quantum dots") // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1990. – Т. 41. – №. 1. – С. 477-496.
25. Покутний С. И. Межзонное поглощение света в полупроводниковых наноструктурах // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – Т. 37. – № 6. – С. 743-747.
26. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles // *Chemical Reviews*. – 1989. – Т. 89. – № 8. – С. 1861-1873.

27. Васильев Р. Б., Соколикова М. С., Витухновский А. Г., Амброзевич С. А., Селюков А. С., Лебедев В. С. Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45. – № 9. – С. 853-857.
28. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // Small. – 2009. – Т. 5. – № 2. – С. 154-168.
29. Смирнов А. М., Голинская А. Д., Саиджонов Б. М., Васильев Р. Б., Манцевич В. Н., Днепровский В. С. Экситонное поглощение с участием фононов в коллоидных нанопластинах CdSe/CdS // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2019. – Т. 109. – № 6. – С. 375-380.
30. Katsaba A. V., Ambrozevich S. A., Vitukhnovsky A. G., Fedyanin V. V., Lobanov A. N., Krivobok V. S., Vasiliev R. B., Samatov I. G. Surface states effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals // Journal of Applied Physics. – 2013. – Т. 113. – № 18. – С. 184306.
31. Awad H., Abdallah T., Mohammed M. B., Easawi K., Negm S., Talaat H. Photoacoustic measurements of excitons in cdse nanorods // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Т. 214. – № 1. – С. 012130.
32. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Т. 115. – № 19. – С. 8706 – 8715.
33. Schmelz O., Mews A., Basché T., Herrmann A., Müllen K. Supramolecular Complexes from CdSe Nanocrystals and Organic Fluorophors // Langmuir. – 2001. – Т. 17. – № 9. – С. 2861 – 2865.
34. Dabbousi B. O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F. V., Heine J. R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K. F., Bawendi M. G. (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Т. 101. – № 46. – С. 9463 – 9475.
35. Baker D. R., Kamat P. V. Tuning the emission of CdSe quantum dots by controlled trap enhancement // Langmuir. – 2010. – V. 26. – № 13. – С. 11272 – 11276.

36. Гуринович Л.И., Лютич А. А., Ступак А. П., Прислопский С. Я., Русаков Е. К., Артемьев М. В., Гапоненко С. В., Демир Х. В. Фотолюминесценция квантово-размерных нанокристаллов и наностержней селенида кадмия во внешнем электрическом поле // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – № 8. – С. 1045 – 1053.

37. Xiao Y, Gao X. Use of IgY antibodies and semiconductor nanocrystal detection in cancer biomarker quantitation // Biomarkers in medicine. – 2010. – № 4. – 227-239.

38. Wang X., Yu J., Chen R. Optical characteristics of ZnS passivated CdSe/CdS quantum dots for high photostability and lasing // Scientific reports. – 2018. – Т. 8. – № 1. – С. 1-7.

39. Жуков Н. Д., Сергеев С. А., Хазанов А. А., Ягудин И. Т. Особенности излучательных свойств квантово-размерных частиц узкозонных полупроводников // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47. – №. 22. – С. 37-40.

40. Ченг Л., Плог К. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры.: Москва – Мир, 1989, 584 с.

41. Пчеляков О.П. Молекулярно-лучевая эпитаксия: оборудование, приборы, технология // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – № 9. – С. 993.

42. Засавицкий И. И., Пашкеев Д. А., Мармалюк А. А., Рябоштан Ю. Л., Микаелян Г. Т. Квантовый каскадный лазер ($\lambda \sim 8$ мкм), получаемый методом МОС-гидридной эпитаксии // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 2. – С. 95-97.

43. Булаев П. В., Капитонов В. А., Лютецкий А. В., Мармалюк А. Л., Никитин Д. Б., Николаев Д. Н., Падалица А. А., Пихтин Н. А., Бондарев А. Д., Залевский И. Д., Тарасов А. С. InGaAs/GaAs/AlGaAs-лазеры с широким контактом, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36. – № 9. – С. 1144-1148.

44. Arakelian S., Kutrovskaya S., Kucherik A., Osipov A., Povolotckaia A., Povolotskiy A., Manshina A. Laser-induced synthesis of nanostructured metal-carbon

clusters and complexes // *Optical and Quantum Electronics*. – 2016. – Т. 48. – № 11. – С. 1-8.

45. Матюшкин Л. Б., Александрова О. А., Максимов А. И., Мошников В. А., Мусихин С. Ф. Особенности синтеза люминесцирующих полупроводниковых наночастиц в полярных и неполярных средах // *Биотехносфера*. – 2013. – № 2. – С. 28-33.

46. Жуков Н. Д., Смирнова Т. Д., Хазанов А. А., Цветкова О. Ю., Штыков С. Н. Свойства полупроводниковых коллоидных квантовых точек, полученных в условиях управляемого синтеза // *Физика и техника полупроводников*. – 2021. – Т. 55. – №. 12. – С. 1203-1209.

47. Green M. The nature of the quantum dot capping ligands // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Т. 20. – № 28. – С. 5797-5809.

48. Дунюшкина Л. А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография. – Екатеринбург: УРО РАН, 2015, 126 с.

49. Кульбачинский В. А. Полупроводниковые квантовые точки // *Соросовский образовательный журнал*. – 2001. – Т. 7. – № 4. – С. 98 – 104.

50. Chakravarty S., Kivelson S., Zimanyi G. T., Halperin B. I. Effect of quasiparticle tunneling on quantum-phase fluctuations and the onset of superconductivity in granular films // *Physical Review B*. – 1987. – Т. 35. – № 13. – С. 7256.

51. Alexandridis P., Olsson U., Lindman B. A record nine different phases (four cubic, two hexagonal, and one lamellar lyotropic liquid crystalline and two micellar solutions) in a ternary isothermal system of an amphiphilic block copolymer and selective solvents (water and oil) // *Langmuir*. – 1998. – Т. 14. – № 10. – С. 2627-2638.

52. Porotnikov D., Zamkov M. Progress and prospects of solution-processed two-dimensional semiconductor nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Т. 124. – №. 40. – С. 21895-21908.

53. Николенко Л. М., Разумов В. Ф. Коллоидные квантовые точки в солнечных элементах // *Успехи химии*. – 2013. – Т.82. – № 5. – С.428-448.

54. Xu J., Ji X., Gattás-Asfura K. M., Wang C., Leblanc R. M. Langmuir and Langmuir–Blodgett films of quantum dots // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – T. 284. – C. 35-42.
55. Dabbousi B. O., Murray C. B., Rubner M. F., Bawendi M. G. Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites // *Chemistry of Materials*. – 1994. – T. 6. – № 2. – C. 216-219.
56. Lambert K., Capek R. K., Bodnarchuk M. I., Kovalenko M. V., Van Thourhout D., Heiss W., Hens Z. Langmuir-Schaefer Deposition of Quantum Dot Multilayers // *Langmuir*. – 2010. – T. 26. – № 11. – C. 7732-7736.
57. Zaitsev S. Y., Solovyeva D. O. Supramolecular nanostructures based on bacterial reaction center proteins and quantum dots // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – T. 218. – C. 34-47.
58. Justo Y., Moreels I., Lambert K., Hens Z. Langmuir–Blodgett monolayers of colloidal lead chalcogenide quantum dots: morphology and photoluminescence // *Nanotechnology*. – 2010. – T. 21. – № 29. – C. 295606-295612.
59. Zhou H.-P., Zhang C., Yan C.-H. Controllable Assembly of Diverse Rare-Earth Nanocrystals via the Langmuir-Blodgett Technique and the Underlying Size- and Symmetry-Dependent Assembly Kinetics // *Langmuir*. – 2009. – T. 25. – № 22. – C. 12914-12925.
60. Lambert K., Wittebrood L., Moreels I., Deresmes D., Grandidier B., Hens Z. Langmuir–Blodgett monolayers of InP quantum dots with short chain ligands // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – T. 300. – № 2. – C. 597-602.
61. Martín-García B., Velazquez M. M. Nanoparticle Self-Assembly Assisted by Polymers: The Role of Shear Stress in the Nanoparticle Arrangement of Langmuir and Langmuir – Blodgett Films // *Langmuir*. – 2014. – T. 30. – C. 509-516.
62. Liu L., Peng Q., Li Y. An Effective Oxidation Route to Blue Emission CdSe Quantum Dots // *Inorganic chemistry*. – 2008. – T. 47. – № 8. – C. 3182-3187.
63. Jing P., Zheng J., Ikezawa M., Liu X., Lv S., Kong X., Zhao J., Masumoto Y. Temperature-Dependent Photoluminescence of CdSe-Core CdS/CdZnS/ZnS-

Multishell Quantum Dots // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Т. 113. – № 31. – С. 13545-13550.

64. Liu W., Zhang Y., Zhai W., Wang Y., Zhang T., Gu P., Yu W. W. Temperature-Dependent Photoluminescence of ZnCuInS/ZnSe/ZnS Quantum Dots // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Т. 117. – № 38. – С. 19288-19294.

65. Yokota H., Okazaki K., Shimura K., Nakayama M., Kim D. Photoluminescence Properties of Self-Assembled Monolayers of CdSe and CdSe/ZnS Quantum Dots // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Т. 116. – № 9. – С. 5456-5459.

66. Fernandez-Delgado N., Herrera M., Chisholm M. F., Kamarudin M. A., Zhuang Q. D., Hayne M., Molina S. I. Effect of an in-situ thermal annealing on the structural properties of self-assembled GaSb/GaAs quantum dots // Applied Surface Science. – 2017. – Т. 395. – С. 136-139.

67. Suraprapapich S., Shen Y. M., Fainman Y., Horikoshi Y., Panyakeow S., Tu C. W. The effects of rapid thermal annealing on doubled quantum dots grown by molecular beam epitaxy // Journal of crystal growth. – 2009. – Т. 311. – № 7. – С. 1791-1794.

68. Graham T. C. M., Tang X., Prior K. A., Cavenett B. C., Warburton R. J. Increasing the spectral separation between the emission lines from individual CdSe quantum dots through annealing // Journal of crystal growth. – 2005. – Т. 278. – № 1-4. – С. 743-746.

69. Shao C., Meng X., Jing P., Sun M., Zhao J., Li H. Enhancement of electron transfer from CdSe core/shell quantum dots to TiO₂ films by thermal annealing // Journal of luminescence. – 2013. – Т. 142. – С. 196-201.

70. Олейников В. А., Суханова А. В., Набиев И. Р. Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 1-2. – С. 160-173.

71. Medintz I. L., Uyeda H. T., Goldman E. R., Mattoussi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // Nature materials. – 2005. – Т. 4. – № 6. – С. 435-446.

72. Wang L., Liu S., Hao C., Zhang X., Wang C., He Y. A dual-fluorescence biosensor assembled by quantum dots and phenazinium dyes: a comparative study for DNA detection // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – T. 229. – C. 145-154.
73. Mirnajafizadeh F., Ramsey D., McAlpine S., Wang F., Reece P., Stride J. A. Hydrothermal synthesis of highly luminescent blue-emitting ZnSe (S) quantum dots exhibiting low toxicity // *Materials Science and Engineering: C*. – 2016. – T. 64. – C. 167-172.
74. Pang L., Cui H., Liu Y., Zhong W. Anti-VEGF antibody conjugated CdHgTe quantum dots as a fluorescent probe for imaging in living mouse // *Journal of Luminescence*. – 2016. – T. 173. – C. 274-278.
75. Coe S., Woo W. K., Bawendi M., Bulović V. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices // *Nature*. – 2002. – T. 420. – № 6917. – C. 800-803.
76. Klimov V. I. Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – T. 104. – № 26. – C. 6112-6123.
77. Klimov V. I., Mikhailovsky A. A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J. A., Leatherdale A. C., Bawendi M. G. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots // *Science*. – 2000. – T. 290. – № 5490. – C. 314-317.
78. Yao X., Liu S., Chang Y., Li G., Mi L., Wang X., Jiang Y. PbS quantum-dot depleted heterojunction solar cells employing CdS nanorod arrays as the electron acceptor with enhanced efficiency // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – T. 7. – № 41. – C. 23117-23123.
79. Kim H. S., Yoon K. B. Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite Y and their applications for nonlinear optical materials and solar cell // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – T. 263. – C. 239-256.
80. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // *Nature*. – 1991. – T. 353. – № 6346. – C. 737-740.
81. Huynh W. U., Dittmer J. J., Alivisatos A. P. Hybrid nanorod-polymer solar cells // *Science*. – 2002. – T. 295. – № 5564. – C. 2425-2427.

82. Жуков Н. Д., Гавриков М. В., Крыльский Д. В. Одноэлектронный транспорт в коллоидных квантовых точках узкозонных полупроводников // Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – № 17. – С. 47-50.
83. Chen E., Xie H., Huang J., Miu H., Shao G., Li Y., Ye Y. Flexible/curved backlight module with quantum-dots microstructure array for liquid crystal displays // Optics express. – 2018. – Т. 26. – № 3. – С. 3466-3482.
84. Lee E., Wang C., Yurek J., Ma R. A new frontier for quantum dots in displays // Information Display. – 2018. – Т. 34. – № 6. – С. 10-13.
85. Kuhlmann A. V., DesHPsande V., Camenzind L. C., Zumbühl D. M., Fuhrer A. Ambipolar quantum dots in undoped silicon fin field-effect transistors // Applied Physics Letters. – 2018. – Т. 113. – № 12. – С. 122107.
86. Chen H. S., Chen C. W., Wang C. H., Chu F. C., Chao C. Y., Kang C. C., Chen Y. F. Color-tunable light-emitting device based on the mixture of CdSe nanorods and dots embedded in liquid-crystal cells // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Т. 114. – № 17. – С. 7995-7998.
87. Anikeeva P. O., Halpert J. E., Bawendi M. G., Bulović V. Electroluminescence from a mixed red–green–blue colloidal quantum dot monolayer // Nano Letters. – 2007. – Т. 7. – № 8. – С. 2196-2200.
88. Lin Y., Zhang Y., Zhao J., Gu P., Bi K., Zhang Q., William W. Y. White-light-emitting diodes using GaN-excited CdSe/CdS/ZnS quantum dots // Particuology. – 2014. – Т. 15. – С. 90-93.
89. Chen H. S., Hsu C. K., Hong H. Y. InGaN-CdSe-ZnSe quantum dots white LEDs // IEEE photonics technology letters. – 2005. – Т. 18. – № 1. – С. 193-195.
90. Yoon C., Hong H. G., Kim H. C., Hwang D., Lee D. C., Kim C. K., Lee K. High luminescence efficiency white light emitting diodes based on surface functionalized quantum dots dispersed in polymer matrices // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Т. 428. – С. 86-91.
91. Chung W., Park K., Yu H. J., Kim J., Chun B. H., Kim S. H. White emission using mixtures of CdSe quantum dots and PMMA as a phosphor // Optical Materials. – 2010. – Т. 32. – № 4. – С. 515-521.

92. Chuang P. H., Lin C. C., Liu R. S. Emission-tunable CuInS₂/ZnS quantum dots: structure, optical properties, and application in white light-emitting diodes with high color rendering index // ACS applied materials & interfaces. – 2014. – Т. 6. – № 17. – С. 15379-15387.
93. Loginova Y. F., Dezhurov S. V., Zherdeva V. V., Kazachkina N. I., Wakstein M. S., Savitsky A. P. Biodistribution and stability of CdSe core quantum dots in mouse digestive tract following per os administration: Advantages of double polymer/silica coated nanocrystals // Biochemical and Biophysical Research Communications. – 2012. – Т. 419. – № 1. – С. 54-59.
94. Витухновский А. Г., Ващенко А. А., Бычковский Д. Н., Дирин Д. Н., Тананаев П. Н., Вакштейн М. С., Коржонов Д. А. Фото- и электролюминесценция полупроводниковых коллоидных квантовых точек в органических матрицах: QD-OLED // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – № 12. – С. 1591-1594.
95. Sun Q., Subramanyam G., Dai L., Check M., Campbell A., Naik R., Wang Y. Highly efficient quantum-dot light-emitting diodes with DNA-CTMA as a combined hole-transporting and electron-blocking layer // ACS Nano. – 2009. – Т. 3. – № 3. – С. 737-743.
96. Kwak J., Bae W. K., Lee D., Park I., Lim J., Park M., Lee C. Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure // Nano Letters. – 2012. – Т. 12. – № 5. – С. 2362-2366.
97. Малоугловое рассеяние // Физическая энциклопедия. Т. 3 / Гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. С. 41-44.
98. Нанотехнологии – Азбука для всех / под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 358 с.
99. Binnig G. Atomic force microscope // Physical Review Letters. – 1986. – Т. 56. – № 9. – С. 930 – 933.
100. Бараш Ю. С. Силы Ван-дер-Ваальса. – М.: Наука, 1988. – 344 с.
101. Oncins G. Atomic Force Microscopy: probing the Nanoworld / G. Oncins, J. Díaz-Marcos. – Universitat Barcelona, 2012. – 11 с.

102. Суслов А. А., Чижик С. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) // *Материалы, технологии, инструменты*. – 1997. – Т. 2. – № 3. – С. 78-89.

103. Кузьменко А. П., Локтионова И. В., Абакумов П. В., Новиков Е. А., Сизов А. С., Кузько А.В. Особенности поляризации ленгмюровских пленок титаната бария при электрическом воздействии // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. – 2022. – Т. 12. – № 1. – С. 174-189.

104. Шеин Е. А. Устройство и принцип работы рентгеновского дифрактометра общего назначения. Фазовый анализ: методические указания к лабораторной работе / Е. А. Шеин. – Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2013. – 26 с.

105. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1967, Card 2 – 549, Card 19 – 191.

106. Рентгенография металлов и полупроводников. Уманский Я. С. Изд-во «Металлургия», 1969, 496 с.

107. Wang X., Li W., Sun K. Stable efficient CdSe/CdS/ZnS core/multi-shell nanophosphors fabricated through a phosphine-free route for white light-emitting diodes with high color rendering properties // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Т. 21. – № 24. – С. 8558-8565.

108. Эгертон Р.Ф. Физические принципы электронной микроскопии. Введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию / Р.Ф. Эгертон. – М.: Техносфера, 2010. – 304 с.

109. Olsen B. R., Handley D. A. Support films prepared from butvar B-98 resin are mechanically stable, electron transparent, and possess minimum intrinsic structure. A simple procedure for routine preparation of support films using this resin is provided // *Ultramicroscopy*. – 1979. – Т. 4. – № 4. – С. 479-480.

110. Акципетров О. А. Гигантские нелинейно-оптические явления на поверхности металлов // *Соросовский образовательный журнал*. – 2001. – Т. 7. – № 7. – С. 109-116.

111. Ситникова В. Е., Практикум по колебательной спектроскопии: Учебное пособие / Т.Н. Носенко, В.Е. Ситникова, И.Е. Стрельникова, М.И. Фокина – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 173 с.

112. Шамин А. А. Получение пленок методом центрифугирования // Научно-практический электронный журнал «Аллея Науки» – №5. – 2017. – С. 193-198.

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

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

115. Кузьменко А. П., Новиков Е. А., Пугачевский М. А., Шутяева О. И. Центрифугированные пленки из микрокапсулированных квантовых точек CdS // Нанотехнологии: образование, наука, инновации: сборник статей X Всероссийской научно-практической конференции. Курск, 10 – 11 октября 2019 г. С. 135-138.

116. Di Stasio S., Mitchell J. B. A., LeGarrec J. L., Biennier L., Wulff M. Synchrotron SAXS <in situ> identification of three different size modes for soot nanoparticles in a diffusion flame // Carbon. – 2006. – Т. 44. – № 7. – С. 1267-1279.

117. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations / P. Glansdorff, I. Prigogine. – New York: Wiley-Interscience, 1971. – 305 с.

118. Van Embden J., Jasieniak J., Mulvaney P. Mapping the optical properties of CdSe/CdS heterostructure nanocrystals: the effects of core size and shell thickness // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Т. 131. – № 40. – С. 14299-14309.

119. Xuan T. T., Liu J. Q., Li H. L., Sun H. C., Pan L. K., Chen X. H., Sun Z. Microwave synthesis of high luminescent aqueous CdSe/CdS/ZnS quantum dots for

crystalline silicon solar cells with enhanced photovoltaic performance // RSC advances. – 2015. – Т. 5. – № 10. – С. 7673-7678.

120. Александрова О. А., Максимов А. И., Мараева Е. В., Матюшкин Л. Б., Мошников В. А., Мусихин С. Ф., Тарасов С. А. Синтез и самоорганизация квантовых точек сульфида свинца для люминесцентных структур, полученных методом испарения коллоидного раствора // Нано-и микросистемная техника. – 2013. – № 2. – С. 19-23.

121. Saputra E., Ohta J., Kakuda N., Yamaguchi K. Self-formation of in-plane ultrahigh-density InAs quantum dots on GaAsSb/GaAs (001) // Applied Physics Express. – 2012. – Т. 5. – № 12. – С. 125502.

122. 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.

123. Armitage N. P., Gabriel J. C. P., Grüner G. Quasi-Langmuir–Blodgett thin film deposition of carbon nanotubes // Journal of Applied Physics. – 2004. – Т. 95. – № 6. – С. 3228-3230.

124. Чухаева И. В., Кузьменко А. П. Особенности формирования и свойства монослоев Ленгмюра-Блоджетт // Материалы Международной конференции «Физика и технология наноматериалов и структур». Курск, 21-22 ноября 2013 г. С. 141-143.

125. Вибрации в технике [Текст]: справочник: в 6-ти т. / В. К. Асташев, В. И. Бабицкий, И. И. Быховский и др.; ред. совет под пред. В. Н. Челомей. – М.: Машиностроение, 1981. – Т. 6. Защита от вибрации и ударов / под ред. К. В. Фролова, 1981. – 456 с.

126. Фролов К. В. Прикладная теория виброзащитных систем [Текст] / К. В. Фролов, Ф. А. Фурман. – М.: Машиностроение, 1980. – 276 с.

127. Piratelli-Filho A., Levy-Neto F. Behavior of granite-epoxy composite beams subjected to mechanical vibrations // Materials research. – 2010. – Т. 13. – № 4. – С. 497-503.

128. Блинов Л. М. Лэнгмюровские пленки // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155. – № 7. – С. 443-480.

129. Бацанов С. А., Гутаковский А. К. Анализ закономерностей формирования нанокристаллов сульфидов металлов, синтезированных с применением технологии Ленгмюра–Блоджетт // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2019. – Т. 109. – №. 11. – С. 734-738.

130. Gentle I. R. Interfacial science: an introduction / I.R. Gentle, G.T. Barnes. – Oxford University Press, 2011. – 326 p.

131. Н. Г., Иванов Н. С., Подольская Е. П. Новые материалы, полученные методом Ленгмюра – Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении (Ч. 1. Гибридные материалы) // Научное приборостроение. – 2013. – Т. 23. – № 1. – С. 86-105.

132. Zhavnerko G., Marletta G. Developing Langmuir – Blodgett strategies towards practical devices // Materials Science and Engineering: B. – 2010. – Т. 169. – № 1-3. – С. 43-48.

133. Яценко А. М., Горин Д. А., Панкин К. Е., Ломова М. В., Штыков С. Н., Климов Б. Н., Грачев М. К. Коэффициент переноса пленок Ленгмюра–Блоджетт как индикатор поверхности монокристаллического кремния, модифицированной полиионными слоями // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – № 6. – С. 706-710.

134. Савранский В. В. Микроскопия лэнгмюровских монослоев под углом Брюстера / В. В. Савранский, Л. В. Беловолова, Н. К. Матвеева А. А. Никитенко. – М.: Препринт ИОФ РАН, 1992. – 34 с.

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

136. 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.

137. Новиков Е. А., Кузьменко А. П., Крыльский Д. В., Дежуров С. В. Ленгмюровские монослои (CdSe/CdS/ZnS)/SiO₂ из коллоидных квантовых точек // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XVIII региональной научной конференции. Хабаровск, 10 – 12 ноября 2020.

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

139. Кузьменко А.П., Новиков Е.А., Пугачевский М.А., Родионов В.В., Заводинский В.Г., Горкуша О.А., Сюй А.В., Аникин Д.П., Дежуров С.В. Многомасштабное структурирование квантовых точек CdSe/CdS/ZnS в центрифугированных и ленгмюровских пленках // Журнал технической физики. – 2023. – Том 93. – №8. – С. 1134 – 1142.

140. Ерёмчев И. Ю., Лозинг Н. А., Баев А. А., Тарасевич А. О., Гладуш М. Г., Роженцов А. А., Наумов А. В. Люминесцентная микроскопия одиночных пар квантовых точек с нанометровым пространственным разрешением // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2018. – Т. 108. – №. 1. – С. 26-34.

141. Ratnesh R. K., Mehata M. S. Synthesis and optical properties of core-multi-shell CdSe/CdS/ZnS quantum dots: Surface modifications // Optical Materials. – 2017. – Т. 64. – С. 250-256. г. С. 137-141.

142. Sabah A., Tasleem S., Murtaza M., Nazir M., Rashid F. Effect of polymer capping on photonic multi-core-shell quantum dots CdSe/CdS/ZnS: impact of sunlight and antibacterial activity // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Т. 124. – № 16. – С. 9009-9020.

143. Adel P., Wolf A., Kodanek T., Dorfs D. Segmented CdSe@CdS/ZnS nanorods synthesized via a partial ion exchange sequence // *Chemistry of Materials*. – 2014. – Т. 26. – № 10. – С. 3121-3127.
144. Gupta D. K., Verma M., Sharma K., Saxena N. S., Gopal R., Jasuja N. D. Synthesis, characterization and electrical properties of GO/PANI/NPs (NPs = CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS) nanocomposites // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2018. – Т. 56. – № 12. – С. 970-977.
145. Dzhagan V. M., Valakh M. Y., Milekhin A. G., Yeryukov N. A., Zahn D. R., Cassette E., Dubertret B. Raman-and IR-active phonons in CdSe/CdS core/shell nanocrystals in the presence of interface alloying and strain // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Т. 117. – № 35. – С. 18225-18233.
146. Hai L. B., Nghia N. X., Nga P. T., Chinh V. D., Trang N. T. T., Hanh V. T. H. Preparation and spectroscopic investigation of colloidal CdSe/CdS/ZnS core/multishell nanostructure // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2009. – Т. 4. – № 3. – С. 277-283.
147. Liu R., Geng Y., Tian Z., Wang N., Wang M., Zhang G., & Yang Y. Extraction of platinum (IV) by hydrophobic deep eutectic solvents based on trioctylphosphine oxide // *Hydrometallurgy*. – 2021. – Т. 199. – С. 105521.
148. Prabhu T., Periandy S., Ramalingam S. FT-IR and FT-Raman investigation, computed vibrational intensity analysis and computed vibrational frequency analysis on m-Xylol using ab-initio HF and DFT calculations // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2011. – Т. 79. – № 5. – С. 948-955.
149. Кузько А. В., Кузько А. Е., Кузьменко А. П., Корниенко Н. Е., Новиков Е. А., Зубарева М. О. Состав и физико-механические свойства термореактивных стеклопластиков // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. – 2022. – Т. 12. – № 3. – С. 105-117.
150. Zavodinsky V. G., Kuz'menko A. P. Electronic states of nanosystems based on cadmium sulfide in the zinc-blende form // *Semiconductors*. – 2019. – Т. 53. – С. 1381-1385.

151. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical review*. – 1965. – T. 140. – № 4A. – C. A1133.

152. Bockstedte M. et al. Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics // *Computer physics communications*. – 1997. – T. 107. – № 1-3. – C. 187-222.

153. Fuchs M., Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // *Computer Physics Communications*. – 1999. – T. 119. – № 1. – C. 67-98.

154. Neeleshwar S. et al. Size-dependent properties of CdSe quantum dots // *Physical Review B*. – 2005. – T. 71. – №. 20. – C. 201307.

155. Nakamura S. Nobel Lecture: Background story of the invention of efficient blue InGaN light emitting diodes // *Reviews of Modern Physics*. – 2015. – T. 87. – №. 4. – C. 1139.

156. Tang C. W., VanSlyke S. A. Organic electroluminescent diodes // *Applied physics letters*. – 1987. – T. 51. – № 12. – C. 913-915.

157. White M. S., Kaltenbrunner M., Głowacki E. D., Gutnichenko K., Kettlgruber G., Graz I., Sariciftci N. S. Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs // *Nature Photonics*. – 2013. – T. 7. – № 10. – C. 811-816.

158. Reineke S., Thomschke M., Lüssem B., Leo K. White organic light-emitting diodes: Status and perspective // *Reviews of Modern Physics*. – 2013. – T. 85. – № 3. – C. 1245.

159. Burroughes J. H., Bradley D. D., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Holmes A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers // *Nature*. – 1990. – T. 347. – № 6293. – C. 539-541.

160. Sun Y., Welch G. C., Leong W. L., Takacs C. J., Bazan G. C., Heeger A. J. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency // *Nature materials*. – 2012. – T. 11. – № 1. – C. 44-48.

161. Burn P. L., Lo S. C., Samuel I. D. W. The development of light-emitting dendrimers for displays // *Advanced Materials*. – 2007. – T. 19. – № 13. – C. 1675-1688.

162. Walzer K., Maennig B., Pfeiffer M., Leo K. Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers // *Chemical reviews*. – 2007. – T. 107. – № 4. – C. 1233-1271.

163. Adachi C., Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – T. 90. – № 10. – C. 5048-5051.

164. Kawamura Y., Goushi K., Brooks J., Brown J. J., Sasabe H., Adachi C. 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir (III) complexes in organic semiconductor films // *Applied Physics Letters*. – 2005. – T. 86. – № 7. – C. 071104.

165. Segal M., Baldo M. A., Holmes R. J., Forrest S. R., Soos Z. G. Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials // *Physical Review B*. – 2003. – T. 68. – № 7. – C. 075211.

166. Furno M., Meerheim R., Hofmann S., Lüssem B., Leo K. Efficiency and rate of spontaneous emission in organic electroluminescent devices // *Physical Review B*. – 2012. – T. 85. – № 11. – C. 115205.

167. Roberts G. G. An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films // *Advances in Physics*. – 1985. – T. 34. – № 4. – C. 475-512.

168. Jang W. H., Miller J. D. Verification of the internal reflection spectroscopy adsorption density equation by Fourier transform infrared spectroscopy analysis of transferred Langmuir-Blodgett films // *Langmuir*. – 1993. – T. 9. – № 11. – C. 3159-3165.

169. Shirasaki Y., Supran G. J., Bawendi M. G., Bulović V. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies // *Nature photonics*. – 2013. – T. 7. – № 1. – C. 13-23.

170. Colvin V. L., Schlamp M. C., Alivisatos A. P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer // *Nature*. – 1994. – T. 370. – № 6488. – C. 354-357.

171. Mashford B. S., Stevenson M., Popovic Z., Hamilton C., Zhou Z., Breen C., Kazlas P. T. High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection // *Nature photonics*. – 2013. – T. 7. – № 5. – C. 407-412.

172. Regmi, A. R., Allison, S. W., Olenick, K., Sabri, F. High temperature phosphor thermometry with YAG: Dy and LED excitation on flexible YSZ ceramic ribbons // *MRS Communications*. – 2021. – Т. 11. – №. 3. – С. 322-329.

173. Dai X., Zhang Z., Jin Y., Niu Y., Cao H., Liang X., Peng X. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots // *Nature*. – 2014. – Т. 515. – № 7525. – С. 96-99.

174. Turro N. J., Ramamurthy V., Scaiano J. C. Modern molecular photochemistry of organic molecules. – University Science Books, Sausalito: Viva Books, 2017.

175. Kupp, E. R., Kochawattana, S., Lee, S. H., Misture, S., Messing, G. L. Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction // *Journal of Materials Research*. – 2014. – Т. 29. – №. 19. – С. 2303-2311.

176. 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. 13. – № 1. (в печати).

177. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1996, Card 33 – 0040.

178. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. – Гостехиздат, 1951. – 456 с.

179. Горячев Б. В., Могильницкий С. Б. Влияние оптических размеров дисперсной среды на выход фотолюминесценции // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2005. – Т. 308. – №. 5. – С. 62-64.

180. He X., Liu X., Li R., Yang B., Yu K., Zeng M., Yu R. Effects of local structure of Ce^{3+} ions on luminescent properties of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ nanoparticles // *Scientific reports*. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 22238.

181. Huang S. C., Wu J. K., Hsu W. J., Chang H. H., Hung H. Y., Lin C. L., Liu R. S. Particle size effect on the packaging performance of YAG: Ce phosphors in white

LEDs //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2009. – Т. 6. – №. 4. – С. 465-469.

182. Zhao D., Tang Y., Yi X., Tian Y., Chen J., Lin H., Zhou S. High-performance $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce: YAG}$ ceramics for white LED and LD by the optimization of Ce^{3+} concentration //Optical Materials. – 2020. – Т. 108. – С. 110448.

183. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. Практическая растровая электронная микроскопия. – Мир, 1978, 656 с.

184. Akiyama, S., Moriyama, R., Tanaka, J., Sato, Y., Kakihana, M., Kato, H. Effects of particle size of raw materials on phase formation and optical properties of Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors // Optical Materials. – 2021. – Т. 121. – С. 111549.

185. Полисадова Е. Ф., Тао Х., Олешко В. И., Валиев Д. Т., Ваганов В. А., Шонши Д., Бураченко А. Г. Влияние концентрации церия на люминесцентные свойства $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ при ультрафиолетовом возбуждении //Фундаментальные исследования. – 2017. – №. 12-1. – С. 103-109.

186. Lin Y. S., Liu R. S. Chemical substitution effects of Tb^{3+} in $\text{YAG}:\text{Ce}$ phosphors and enhancement of their emission intensity using flux combination //Journal of luminescence. – 2007. – Т. 122. – С. 580-582.

187. Guo X., Tavakoli A. H., Sutton S., Kukkadapu R. K., Qi L., Lanzirrotti A., Newville M., Asta M., Navrotsky A. Cerium substitution in yttrium iron garnet: valence state, structure, and energetics //Chemistry of Materials. – 2014. – Т. 26. – №. 2. – С. 1133-1143.

188. Лукьяшин К. Е., Ищенко А. В. Синтез и оптические свойства керамики YAG: Ce с высокой концентрацией церия //Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – №. 8. – С. 1099-1107.

189. Osipov V. V., Ishchenko A. V., Shitov V. A., Maksimov R. N., Lukyashin K. E., Platonov V. V., Orlov A.N., Osipov S.N., Yagodin V.V., Viktorov L.V. Shulgin B. V. Fabrication, optical and scintillation properties of transparent YAG: Ce ceramics //Optical Materials. – 2017. – Т. 71. – С. 98-102.

190. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG: Ce //Chemistry of Materials. – 2009. – Т. 21. – №. 10. – С. 2077-2084.

191. Ермолаев В. Л. Влияние лигандов и растворителя на безызлучательные переходы в полупроводниковых квантовых точках (Обзор) / В. Л. Ермолаев // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – Вып. 2. – С. 247 – 263.

192. Setlur A. A., Srivastava A. M., Comanzo H. A., Chandran G., Aiyer H., Shankar M. V., Weaver S. E. Ce³⁺-based phosphors for blue LED excitation //Third International Conference on Solid State Lighting. – SPIE, 2004. – Т. 5187. – С. 142-149.

193. Liu X., Wang X., Wang Z. Selectively excited emission and Tb³⁺ → Ce³⁺ energy transfer in yttrium aluminum garnet //Physical Review B. – 1989. – Т. 39. – №. 15. – С. 10633.

194. Meidan Q. U. E., Wenxiu Q. U. E., Ting Z., Jinyou S., Lingbing K. O. N. G. Enhanced photoluminescence property of sulfate ions modified YAG: Ce³⁺ phosphor by co-precipitation method //Journal of Rare Earths. – 2017. – Т. 35. – №. 3. – С. 217-222.

195. Götze J., Pan Y., Müller A. Mineralogy and mineral chemistry of quartz: A review //mineralogical magazine. – 2021. – Т. 85. – №. 5. – С. 639-664.

196. Урусов В. С., Дубровинский Л. С., Пилюян Г. О. Энергетико-кристаллохимическое моделирование структуры и свойств α-кварца //Доклады Академии наук. – Российская академия наук, 1986. – Т. 288. – №. 1. – С. 126-129.

197. Tu C. C. et al. Red-emitting silicon quantum dot phosphors in warm white LEDs with excellent color rendering //Optics Express. – 2014. – Т. 22. – №. 102. – P. A276-A281.

198. Brodrick J. R., Christy C. E. Accelerating the development of next-generation solid-state lighting sources //Fourth International Conference on Solid State Lighting. – SPIE, 2004. – Т. 5530. – С. 1-6.