

Міністерство освіти і науки України

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

**КЮСЕ МИХАЙЛО ІВАНОВИЧ**

УДК 535.34/.37:544.77:546.47/.48-048.77(043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**Встановлення закономірностей люмінесценції нанокристалів CdS, ZnS,  
легованих домішками ( Zn, Cu, Li ) та наноструктур ядро-оболонка,  
синтезованих золь-гель методом.**

104 Фізика та астрономія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ М. І. Кюсе

Науковий керівник:

Сминтина Валентин Андрійович,

доктор фіз.-мат. наук, професор

Одеса-2021

## АНОТАЦІЯ

*Kiose M. I.* Встановлення закономірностей люмінесценції нанокристалів CdS, ZnS, легованих домішками ( Zn, Cu, Li ) та наноструктур ядро – оболонка, синтезованих золь – гель методом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія (Фізика напівпровідників і діелектриків). – Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Одеса, 2021.

В дисертації представлені результати дослідження напівпровідникових квантових точок (КТ) сульфїду кадмію модифікованих за допомогою легування домішковими металами, та нарощування оболонки. При синтезі зразків використовувався золь – гель метод. Дослідження оптичних властивостей виконувалися за допомогою вимірювань спектрів оптичної щільності та фотолюмінесценції. Структурні властивості вивчалися за допомогою методів дифракції рентгенівського випромінювання та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Квантові точки представляють собою нанокристали (НК) сферичної форми з радіусами  $a \approx 1 - 10$  нм., вирощені в діелектричних матрицях. Інтерес до напівпровідникових КТ викликаний тим, що подібні гетерофазні системи є перспективними для створення нових елементів нелінійної оптоелектроніки (зокрема, елементів для керування оптичними сигналами в оптичних комп'ютерах і в якості активної області інжекційних напівпровідникових лазерів). Важливим аспектом розробки технологічних процесів виробництва напівпровідникових приладів, є дослідження способів модифікування

наноматеріалів. При модифікації як поверхні, так і обсягу КТ значним чином змінюються їх властивості, відкриваються нові сфери застосування і нові напрямки досліджень. Одним зі способів модифікації є легування. Однак, механізми впливу легуючих домішок на властивості наноструктури залишаються мало вивченими. Інший метод модифікування полягає в покритті напівпровідникових КТ оболонкою з іншого напівпровідника для створення наноструктур типу ядро - оболонка. Проте способи отримання таких структур досить технологічно складні, та потребують вдосконалення.

При експериментальних дослідженнях в рамках дисертаційної роботи були отримані наступні результати:

Встановлено залежність розміру наночастинок та спектрального складу довгохвильової само активованої люмінесценції нанокристалів сульфід кадмію, від концентрації прекурсорів, нітрату кадмію та сульфід натрію.

Вперше було отримано наноструктуру ядро – оболонка за допомогою золь – гель методу в рамках одного технологічного процесу без його переривань.

Проведено дослідження рентгенівських дифрактограм нелегованих нанокристалів сульфід кадмію та легуваних цинком і міддю, виявлено відсутність змін кристалічної структури КТ CdS при легуванні. Це пов'язано з тим що домішки займають вакантні місця в кристалічній ґратці, вбудовуються у міжвузля не змінюючи структури елементарної комірки НК CdS.

При додаванні цинку в якості легуючої домішки спостерігалось зміщення краю поглинання в область високих енергій, величина зсуву при цьому, зростає зі збільшенням концентрації цинку це пояснюється утворенням потрійного з'єднання  $Cd_xZn_{1-x}S$ . У спектрах фотолюмінесценції розкладених на елементарні гаусові складові, зберігається структура та спектральний склад п'яти максимумів випромінювання на донорно – акцепторних парах. Переважним стає максимум випромінювання на 2.36 eV, а екситонний

максимум випромінювання разом з краєм поглинання зміщується в область високих енергій.

Виявлено низькоенергетичне зміщення краю поглинання при легуванні міддю, яке зростало зі збільшенням концентрації легуючої домішки. У спектрах фотолюмінесценції спостерігається гасіння ліній випромінювання на донорно – акцепторних парах, а лінія екситонного випромінювання зміщується в область менших енергій в порівнянні з екситонною лінією нелегованих нанокристалів CdS. При збільшенні концентрації міді спостерігається зменшення інтенсивності цієї лінії, що можна пояснити заміщенням вакансій кадмію атомами міді в процесі синтезу.

В спектрах люмінесценції КТ CdS легуваних атомами літію спостерігається посилення інтенсивності випромінювання в порівнянні з нелегованими квантовими точками CdS. Встановлено що легування літієм не призводить до змін розміру нанокристалу.

При аналізі оптичних властивостей наноструктур ядро – оболонка було виявлено збільшення розміру нанокристалів при нарощуванні оболонки. Спостерігалось зростання інтенсивності фотолюмінесценції наноструктури CdS/ZnS відносно КТ CdS. Падіння інтенсивності випромінювання при збільшенні товщини оболонки з сульфїду цинку відбувається через зростання кількості дефектів викликаних неузгодженістю між постійними кристалічної ґратки ядра та оболонки.

Дослідження оптичних властивостей НК ZnS продемонструвало відсутність їх впливу, при їх утворенні у колоїдному розчині в процесі нарощування оболонки, на оптичні властивості наноструктури CdS/ZnS.

*Ключові слова:* сульфід кадмію, сульфід цинку, легування, квантова точка, нанокристал, наноструктура ядро – оболонка, фотолюмінесценція, оптичне поглинання, золь – гель метод, колоїдний розчин, кристалічна ґратка.

## ABSTRACT

*Kiose M.I.* Establishment of the regularities of luminescence of CdS, ZnS nanocrystals doped with impurities (Zn, Cu, Li) and core - shell nanostructures synthesized by the sol - gel method. – Qualifying scientific work on the manuscript.

Thesis for philosophy doctor's degree by specialty 104 – Physics and astronomy (Physics of semiconductors and dielectrics) – Odessa I.I.Mechnikov National University, Odessa, 2020.

The dissertation presents the results of a study of semiconductor quantum dots (QDs) of cadmium sulfide modified by alloying with impurity metals, and shell growth. The samples were synthesized using the sol - gel method. Studies of the optical properties were carried out by measuring the optical density and photoluminescence spectra. Structural properties were studied using X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM).

Quantum dots are spherical nanocrystals (NC) with radii  $a \approx 1 - 10$  nm., grown in dielectric matrices. Interest in semiconductor QDs is due to the fact that such heterophase systems are promising for creating new elements of nonlinear optoelectronics (in particular, elements for controlling optical signals in optical computers and as an active region of injection semiconductor lasers). An important aspect of the development of technological processes for the production of semiconductor devices is the study of methods for modifying nanomaterials. When modifying both the surface and the volume of QDs, their properties change significantly, new areas of application and new research directions open up. One of the most common modification methods is alloying. However, many aspects and mechanisms of the influence of dopants on the nanostructure are still not studied, which opens up many research opportunities. Another modification method consists in covering semiconductor QDs with a shell made of another semiconductor to create nanostructures of the core - shell type. However, the methods of obtaining such structures are quite technologically complex and need to be improved.

It was found that by changing the concentrations of precursors, cadmium nitrate and sodium sulfide, one can influence the size of nanoparticles and the spectral composition of the long – wavelength self – activated luminescence of cadmium sulfide nanocrystals.

For the first time, a nanostructure of the core - shell was obtained using the sol - gel method within one technological process without its interruptions.

X-ray diffraction patterns of undoped nanocrystals of cadmium sulfide and doped with zinc and copper were studied, the absence of changes in the crystal structure of CdS QD during doping was revealed. This is due to the fact that impurities occupy vacancies in the crystal lattice, are embedded in the internodes without changing the structure of the unit cell NC CdS.

When zinc was added as an alloying impurity, the absorption edge was shifted to the high energy region, the amount of shear increases with increasing zinc concentration due to the formation of the triple compound  $Cd_xZn_{1-x}S$ . In the photoluminescence spectra decomposed into elementary Gaussian components, the structure and spectral composition of the five radiation maxima at the donor-acceptor pairs are preserved. The radiation maximum of 2.36 eV becomes predominant, and the exciton maximum of the radiation together with the absorption edge is shifted to the high-energy region.

A low – energy shift of the absorption edge was revealed upon doping with copper, which increased with an increase in the concentration of the dopant. In the photoluminescence spectra, quenching of emission lines on donor – acceptor pairs are observed, and the exciton emission line is shifted to a region of lower energies compared to the exciton line of undoped CdS nanocrystals. With an increase in the copper concentration, a decrease in the intensity of this line is observed, which can be explained by the replacement of cadmium vacancies with copper atoms during the synthesis.

In the luminescence spectra of CdS QDs doped with lithium atoms, an increase in the radiation intensity is observed in comparison with undoped CdS quantum dots. It was found that lithium doping does not change the size of the nanocrystal.

The analysis of the optical properties of the core – shell nanostructures revealed an increase in the size of nanocrystals during shell expansion. An increase in the photoluminescence intensity of the CdS / ZnS nanostructure relative to the CdS QD was observed. The decrease in the intensity of radiation with increasing thickness of the shell of zinc sulfide is due to an increase in the number of defects caused by inconsistencies between the constants of the crystal lattice of the core and the shell.

The study of the optical properties of NC ZnS demonstrated the absence of their effect on the optical properties of CdS / ZnS nanostructure during their formation in colloidal solution during shell building.

*Keywords:* cadmium sulfide, zinc sulfide, doping, quantum dot, nanocrystal, core – shell nanostructure, photoluminescence, optical absorption, sol – gel method, colloidal solution, crystal lattice.

## Список опублікованих робіт за темою дисертації

### *В яких опубліковані основні наукові результати:*

1) Yu. A. Nitsuka, M. I. Kiose, Yu. F. Vaksmana, V. A. Smyntyna, and I. R. Yatsunskyi. Optical Properties of CdS Nanocrystals Doped with Zinc and Copper // Semiconductors, 2019, Vol. 53, No. 3, pp. 361–367. DOI: 10.1134/S1063782619030138

2) В. М. Скобеєва, В. А. Сминтина, М. І. Кіосе, Н. В. Малущин. Підвищення ефективності фотолюмінесценції НК CdS, вирощених в желатиновому середовищі // Sensor Electronics and Microsystem Technologies 2021 – Т. 18, № 1, с. 10 – 19, DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2021.1.227406>.

3) V.M. Skobeeva, V.A. Smyntyna, M. I.Kiose, N.V. Malushin. Effect of Zinc on CdS QD surface modification // Collection of scientific papers XII International scientific conference «Functional Basis of Nanoelectronics». с. 59 – 61.

### *Які засвідчують апробацію отриманих результатів:*

1) В.М. Скобеєва, М.І. Кіосе, М. В. Малущин, Ю.А. Ніцук, В.А. Сминтина. Люмінесцентні властивості напівпровідникових нанокристалів CdS / ZnS ядро / оболонка, вирощених в желатині. // Збірник тез міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2020», Львів, 2020 р., Україна. –с. С10.

2) Ніцук Ю.А., Леоненко А.С., Кіосе М.І., Сминтина В.А. Отримання та характеристика, нанокристалів CdS для фотовольтаїчних комірок. // Збірник тез VIII Міжнародної науково – технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології.» с. 168.



3) В.М. Скобеєва, В.А. Сминтина, М.І. Кіосе, Н.В. Малущин. Вплив модифікування поверхні КТ CdS на їх оптичні властивості. // Збірник тез ІХ Міжнародної науково – технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології.» с. 94 – 95.

4) V.M. Skobeeva, V.A. Smyntyna, M. I.Kiose, N.V. Malushin. Effect of Zinc on CdS QD surface modification // Abstract book XII International Scientific Conference «Functional Basis of Nanoelectronics». с. 59 – 61.

## Зміст

Вступ	12
Розділ 1. Технологія і характеристика властивостей макро - і нанокристалів групи $A_2B_6$	18
1.1 Фізико - хімічні та оптичні властивості макрокристалів групи $A_2B_6$ .	18
1.2. Технологія отримання нанокристалів групи $A_2B_6$ .	21
1.2.1. Золь - гель метод отримання нанокристалів групи $A_2B_6$ .	22
1.2.2. Синтез нанокристалів типу ядро - оболонка.	24
1.2.3. Легування нанокристалів групи $A_2B_6$ .	27
1.3. Оптичні і люмінесцентні властивості нанокристалів групи $A_2B_6$ .	29
1.3.1. Енергетичний спектр і умови спостереження квантово – розмірних ефектів в наноматеріалах.	32
1.3.2. Оптичні і люмінесцентні властивості нелегованих нанокристалів.	47
1.3.3. Оптичні і люмінесцентні властивості нанокристалів, легуваних домішковими атомами металів.	54
1.3.4. Оптичні і люмінесцентні властивості наноструктур типу ядро - оболонка.	60
Висновки до розділу 1	65
Розділ 2. Технологія отримання нанокристалів CdS і наноструктур на його основі.	66
2.1. Вплив технологічних факторів на синтез нанокристалів CdS.	70
2.2. Легування нанокристалів CdS атомами металів Zn, Cu, Li.	71

	11
2.3. Синтез нанокристалів CdS і наноструктур типу ядро - оболонка CdS / ZnS методом золь – гель технології.	73
Висновки до розділу 2	75
Розділ 3. Оптичні властивості синтезованих зразків.	76
3.1 Оптичні властивості КТ CdS легованих домішковими металами: Zn, Cu, Li.	78
3.2 Оптичні властивості КТ типу ядро - оболонка CdS / ZnS.	88
Висновки до розділу 3	95
Розділ 4 Люмінесцентні властивості синтезованих зразків	97
4.1 Люмінесцентні властивості КТ CdS легованих домішковими металами: Zn, Cu, Li	98
4.2 Люмінесцентні властивості КТ типу ядро - оболонка CdS / ZnS.	105
4.2.1 Люмінесцентні властивості КТ ядро – оболонка I типу CdS / ZnS.	108
4.2.2 Люмінесцентні властивості КТ ядро – оболонка зворотного I типу ZnS/ CdS.	113
4.3. Еволюція люмінесцентних властивостей КТ CdS та наноструктур CdS / ZnS при зберіганні у повітрі.	117
Висновки до розділу 4	127
Висновки	129
Список літератури	131

## Вступ

У теперішній час спостерігається тенденція зменшення розмірів елементів оптоелектроніки. Це стало причиною інтенсивного розвитку фізики напівпровідників, розміри яких порядку нанометрів. Напівпровідникові нанорозмірні частинки знаходяться в області переходу між молекулярною структурою і твердим тілом. Оптичні, електричні та каталітичні властивості напівпровідникового нанокристалу істотно відрізняються від таких для мікрочастинки речовини і залежать від розміру частинки (ефект розмірного квантування). Такі напівпровідники дають можливість управляти їх оптичними, електричними і структурними властивостями, змінюючи розміри частинок.

З тих пір, як ефект розмірного квантування був вперше виявлений, наукові дослідження цього явища стрімко розвиваються. Запропоновані можливі сфери застосування таких матеріалів: сонячні елементи, світлодіоди, точкові транзистори, світлофільтри, смугу поглинання яких можна змінювати тільки зміною розмірів часток.

Великий інтерес представляють напівпровідникові нанокристали сферичної форми так звані квантові точки (КТ) з радіусами  $a \approx 1 - 10$  нм., вирошені в діелектричних матрицях. Інтерес до таких матеріалів викликаний тим, що подібні гетерофазні системи є перспективними для створення нових елементів нелінійної оптоелектроніки (зокрема, елементів для керування оптичними сигналами в оптичних комп'ютерах і в якості активної області інжекційних напівпровідникових лазерів).

Важливим аспектом розробки технологічних процесів виробництва напівпровідникових приладів, є дослідження способів модифікування наноматеріалів. При модифікації як поверхні, так і об'єму КТ значним чином змінюються їх властивості, відкриваються нові сфери застосування і нові напрямки досліджень.

Одним з найбільш поширених способів модифікації поверхні є легування. Однак механізм впливу легуючих домішок на наноструктуру залишається мало вивченим. Один з нових методів зміни властивостей квантових точок, полягає в покритті напівпровідникових КТ оболонкою з іншого напівпровідника для створення наноструктур типу ядро - оболонка. Вивчаються також способи нарощування декількох оболонок для отримання багато оболонкових наноструктур.

Наноструктури типу ядро - оболонка мають величезний потенціал застосування в різних областях, проте, механізми взаємодії складових наноструктури є мало вивченими. Слід також відзначити складність отримання таких наноструктур.

Таким чином, вивчення впливу технологічних процесів синтезу і модифікування, на оптичні і люмінесцентні властивості наночастинок  $A_2B_6$  є **актуальним**, як с точки зору фундаментальних досліджень, так і прикладних, з метою створення нових наноматеріалів.

**Метою** дисертації є розробка одностадійного методу синтезу квантових точок типу ядро - оболонка  $CdS / ZnS$  колоїдно - хімічним методом. Отримання квантових точок з високою інтенсивністю світіння. Дослідження оптичних та люмінесцентних властивостей, отриманих квантових точок, встановлення зв'язку між їх властивостями та технологічними параметрами синтезу.

Вивчення нанокристалів легованих домішковими металами, встановлення властивостей і впливу домішкових центрів на оптичні і люмінесцентні властивості легованих КТ.

Досягнення поставленої мети передбачає вирішення наступних **завдань**:

- Отримати квантові точки типу ядро – оболонка CdS / ZnS колоїдно - хімічним методом в рамках одного технологічного процесу без його переривань.
- Вивчити випромінювальні характеристики отриманих зразків.
- Дослідити вплив зберігання на люмінесцентні властивості КТ типу ядро – оболонка.
- Встановити зв'язок між випромінювальними властивостями КТ та технологічними аспектами їх синтезу та модифікування.
- Отримати нанокристали CdS леговані домішковими металами.
- Вивчити випромінювальні характеристики отриманих КТ легованих домішковими металами.
- Встановити властивості і вплив домішкових центрів на люмінесцентні та структурні характеристики легованих квантових точок.

**Об'єктом дослідження** являються синтезовані в желатині колоїдні нанокристали CdS. Леговані, в процесі синтезу в желатиновій матриці, цинком, міддю і літієм КТ CdS. Наноструктури типу ядро - оболонка CdS / ZnS отримані методом колоїдної хімії в желатиновій матриці, з різною кількістю реагентів.

### **Методи дослідження**

Для досягнення цілей і вирішення поставлених завдань використовувалась золь - гель технологія отримання квантових точок. Оптичні властивості отриманих зразків досліджувалися за допомогою вимірювання фотолюмінесценції та оптичного поглинання КТ CdS модифікованих різними технологічними методами. Структурні властивості отриманих зразків досліджувалися методами: дифракції рентгенівського випромінювання, скануючої електронної мікроскопії.

Для обробки та аналізу результатів і отримання відповідних характеристик використовувалося сучасне комп'ютерне програмне забезпечення (Microsoft Office, Origin 8.5 Pro та ін.).

### **Наукова новизна:**

- На основі золь - гель технології вперше отримано в желатині колоїдні квантові точки типу ядро – оболонка, в рамках одного технологічного процесу без його переривання.
- Встановлено зростання спектру випромінення при нарощуванні оболонки ZnS поверх КТ CdS.
- При дослідженні наноструктур CdS / ZnS з різною концентрацією реагентів, виявлено залежність спектрів світіння від товщини оболонки.
- Встановлено зростання інтенсивності світіння КТ CdS після зберігання на повітрі.
- Виявлено що додавання домішки цинку призводить до високоенергетичного зміщення екситонної люмінесценції CdS. У само активованому випромінюванні домінуючим стає зелене світіння на 2.36 eV.
- Дослідження результатів впливу домішки літію на спектр та інтенсивність люмінесценції КТ CdS виявило що літій пасивує поверхневі стани, що призводить до збільшення інтенсивності люмінесценції без помітних змін розміру КТ.
- Проведені дослідження оптичних і люмінесцентних властивостей НК ZnS, виявили відсутність можливого впливу НК ZnS на люмінесценцію наноструктур CdS / ZnS.

### **Практична цінність роботи:**

Представлено можливість отримання квантових точок типу ядро – оболонка CdS / ZnS колоїдно - хімічним методом в рамках одного

технологічного процесу без переривань що дозволяє зробити технологічний метод отримання таких структур більш простим. Можливість зміни інтенсивності люмінесценції за рахунок нарощування оболонки відкриває можливості практичного застосування у різноманітних випромінювальних приладах.

### **Особистий внесок здобувача:**

Здобувачем виконана комплексна робота з вивчення оптичних, люмінесцентних, та структурних властивостей квантових точок CdS модифікованих різними методами, з подальшою обробкою і аналізом експериментальних результатів на основі наявних літературних даних за темою дисертації. Дисертант безпосередньо брав участь в написанні наукових статей та підготовці тез конференцій, а також виконані усних доповідей конференцій (в т.ч. міжнародних).

Спільно з науковим керівником був проведений аналіз спектрів фотолюмінесценції, поглинання та структурних характеристик досліджуваних зразків.

Всі включені в дисертацію дані отримані особисто автором, або при його безпосередній участі.

**Апробація результатів.** Результати, наукових досліджень, що представлені у дисертації, доповідалися на 5-ти конференціях:

1) Одеса, VIII Міжнародна науково – технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології.» Тема доповіді: «Отримання та характеристика, нанокристалів CdS для фотовольтаїчних комірок.» 28 травня – 1 червня 2018 р.

2) Одеса, Щорічна конференція професорсько викладацького складу ОНУ ім. І. І. Мечникова. Тема доповіді: «Оптичні та люмінесцентні властивості нанокристалів CdS.»



3) Львів (Онлайн), Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2020.» Тема доповіді: «Люмінесцентні властивості напівпровідникових нанокристалів CdS / ZnS, ядро / оболонка, вирощених в желатині.» 2020 р.

4) Харків - Одеса, XII Міжнародна наукова конференція «Функціональна база наноелектроніки.» Тема доповіді: «Вплив цинку на модифікацію поверхні квантових точок CdS.» 20 – 24 вересня 2021.

5) Одеса, IX Міжнародна науково – технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології.» Тема доповіді: «Вплив модифікування поверхні КТ CdS на їх оптичні властивості.» 20 – 24 вересня 2021.

**Публікації.** Основні наукові результати дисертаційної роботи висвітлено у 7 наукових працях, серед яких у реферованих наукових міжнародних виданнях опубліковано 3 статі, 1 з них – у виданнях, які індексуються наукометричною базою Scopus.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 145 сторінках, складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Робота містить 6 таблиць, 56 рисунків. Список використаних джерел містить 121 найменування.

## Розділ 1. Технологія і характеристика властивостей макро - і нанокристалів групи $A_2B_6$

### 1.1 Фізико - хімічні та оптичні властивості макрокристалів групи $A_2B_6$ .

До сполук типу  $A_2B_6$  відносять халькогеніди цинку, кадмію і ртуті. Серед них можна виділити сульфід, селенід і телурид. У цю групу не входить оксиди зазначених металів. До теперішнього часу відомі багато властивостей матеріалів  $A_2B_6$ . В першу чергу, високий коефіцієнт пропускання світла у видимому і інфрачервоному діапазоні, хороші теплові і механічні характеристики (низький коефіцієнт теплового розширення, висока міцність і твердість, низький коефіцієнт теплопровідності) цих матеріалів, які і визначають області застосування сполук  $A_2B_6$ .

Будучи алмазоподібними напівпровідниками, з'єднання типу  $A_2B_6$  кристалізуються в структурі цинкової обманки кубічного (сфалериту) або гексагонального (вюрциту) типу. Хімічний зв'язок носить змішаний ковалентно - іонний характер. У порівнянні з напівпровідниками типу  $A_3B_5$  в халькогенідах сильніше виражена іонна складова зв'язку, що обумовлено великими відмінностями в електронегативності елементів, що утворюють сполуки. З ростом середньої атомної маси у всіх трьох гомологічних рядах закономірно зменшуються ширина забороненої зони і температура плавлення сполук. Одночасно зростає рухливість. Через збільшення міжатомних відстаней міцність хімічних зв'язків падає при переході від сульфідів до селенідів і далі - до телуриду. У таблиці.1.1 наведені фізико-хімічні властивості сполук  $A_2B_6$  [1].

Таблиця 1.1 Фізико-хімічні властивості сполук  $A_2B_6$  [1].

Сполуки	Температура плавлення, °C	Енергія атомізації, кДж/моль	Ширина забороненої зони (при 300 К), еВ	Щільність г/см <sup>3</sup>
ZnS	1830	611	3,67	4,08
ZnSe	1515	477	2,68	5,26
ZnTe	1295	456	2,12	5,63
CdS	1750	532	2,4	4,83
CdSe	1258	423	1,88	5,81
CdTe	1098	402	1,51	5,85

У межах кожної групи сполук - гомологів спостерігається закономірна зміна найважливіших властивостей в залежності від зростання порядкових номерів компонентів в періодичній системі. При переході від сульфідів до селенідів і телуридів симбатно температурі плавлення зменшуються енергія атомізації, теплота утворення і ширина забороненої зони  $A_2B_6$ . Але зменшення ширини забороненої зони, як і в з'єднаннях  $A_3B_5$ , відбувається набагато швидше, ніж енергії атомізації та інших властивостей. Це особливо характерно для халькогенідів ртуті: якщо сульфід має ширину забороненої зони 1,8 еВ, телурид по суті вже є напівметалом[1].

У кожній групі сполук - аналогів при переході від сульфідів до селенідів і телуридів зростає частка ковалентно - металевого зв'язку за рахунок зменшення іонної складової. В результаті чітко фіксується закономірне

зростання рухливості електронів. Сульфіди, в яких представлена значна частина іонного зв'язку, характеризуються невеликою рухливістю електронів; телуриди, навпаки, мають досить значну рухливість носіїв внаслідок малої частки іонності. Селеніди металів підгрупи цинку займають проміжне положення.

Важлива особливість напівпровідників типу  $A_2B_6$  полягає в тому, що багато хто з них проявляє електропровідність лише одного типу незалежно від умов отримання і характеру легування кристалів. Провідність сполук типу  $A_2B_6$  може бути значно (на кілька порядків) змінена шляхом термообробки в парах власних компонентів. При термообробці переважно виникають ті дефекти, енергія утворення яких є меншою. У сульфідах і селенідах домінуючим типом дефектів є вакансії в аніонній підгратці.

Хімічна чистота є хоча і необхідною, але недостатньою умовою для отримання кристалів сполук типу  $A_2B_6$  з заданими властивостями. Потрібно обов'язково керувати ступенем дефектності кристалічної ґратки, тобто концентрацією вакансій. Самокомпенсація сульфідів і селенідів власними дефектами структури є основною причиною, яка перешкоджає зміні типу електропровідності при їх легуванні. До цього слід додати, що акцептори мають малу розчинність в напівпровідниках  $A_2B_6$  і, як правило, утворюють глибокі рівні [2].

Сульфід цинку може бути отриманий пропусканням сірководню через розчини солей цинку. Також сульфід цинку може бути отриманий при впливі ударних хвиль на суміш порошків цинку і сірки. Сульфід цинку використовується, зокрема, в напівпровідникових лазерах. Також застосовується для створення люмінофорів:  $ZnS: Ag$  (з синім кольором світіння) - для кольорових кінескопів;  $(Zn, Cd) S: Ag$  - для рентгенівських трубок,  $ZnS: Cu$  (з зеленим кольором світіння) - для світлових табло, панелей [3].

Сульфід кадмію є широкозонним напівпровідником з шириною забороненої зони 2,4 еВ при температурі 300 К. Ця властивість CdS, корисна в оптоелектроніці, використовується як в фоточутливих, так і в фотогальванічних пристроях. Його використовують для виготовлення фоторезисторів (приладів, електричний опір яких змінюється в залежності від освітленості). Синтезовані барвники, на основі сульфідів кадмію, цінуються за їх хорошу температурну стабільність у багатьох полімерах, наприклад, інженерному пластику. При додаванні селену в формулу можна отримувати кольори барвників у діапазоні від зелено - жовтого до червоно - фіолетового. **Погодний опір** для цього барвника дорівнює 8, що показує стійкість барвника до ультра фіолетового випромінювання. Сульфід кадмію діє як люмінофор (також в суміші з сульфідом цинку). Монокристали сульфідів кадмію використовуються як детектори елементарних частинок [3].

## 1.2. Технологія отримання нанокристалів групи $A_2B_6$ .

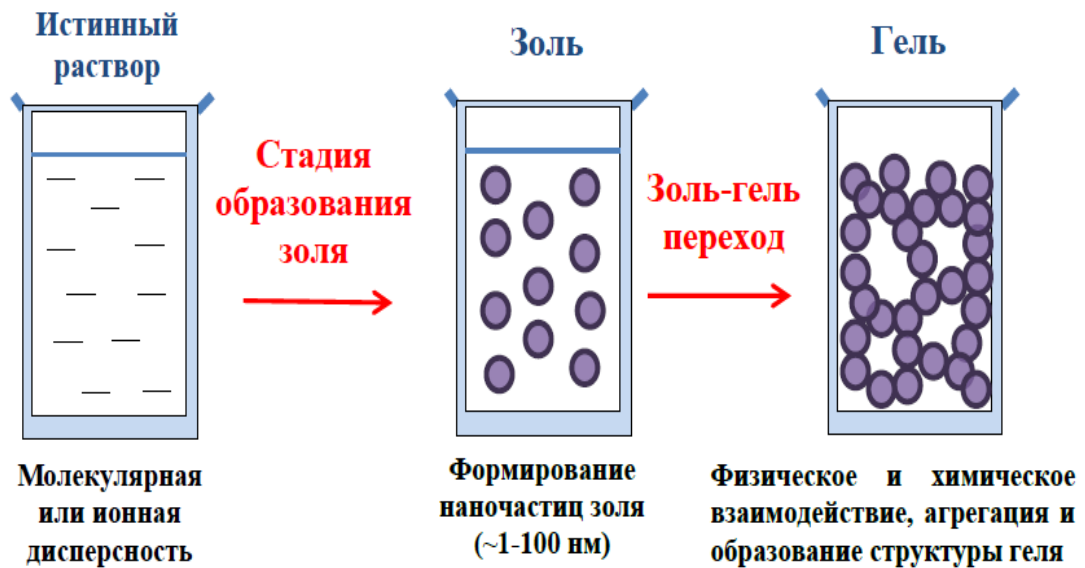
Наноматеріали та нанотехнології є новою міждисциплінарною областю науки і техніки, що вивчає наносвіт. Частинки розміром від 1 до 100 нанометрів, які надають зробленим з них матеріалам абсолютно нові властивості і нову поведінку. Ці, так звані, наноматеріали, і способи їх отримання - нанотехнології, мають величезний потенціал для використання у всіх практичних областях. Нанотехнології стверджують, слідуючи природі, нову парадигму всієї виробничої діяльності «знизу-вгору» від окремих атомів до виробу, а не «згори - вниз», як в традиційній технології, що відсікають зайвий матеріал від масивної заготовки. У зв'язку з цим методи отримання наноматеріалів стрімко розвиваються. За останні десятиліття з'явилося безліч принципово нових методів і стратегій створення наноматеріалів і виробів на їх основі. У цьому розділі будуть розглянуті основні технології отримання і

поліпшення властивостей напівпровідникових наноматеріалів групи  $A_2B_6$ , такі як легування і нарощування оболонок.

### **1.2.1. Золь - гель метод отримання нанокристалів групи $A_2B_6$ .**

Для вирішення ряду технологічних завдань необхідні універсальні підходи, що дозволяють отримувати порошки та тонкі плівки, а також проводити заповнення пористих каркасів з утворенням композиційних матеріалів. Вони повинні забезпечувати можливість легування і модифікування кінцевого продукту з метою надання йому корисних властивостей. Перерахованими властивостями володіє золь - гель метод. Терміном «Золь - гель технологія» називають технологію отримання технічно цінних неорганічних і органо - неорганічних матеріалів (каталізатори, адсорбенти, мембрани, кераміка та інші композити) на основі переходу гомогенного розчину в золь і потім в гель. Золь - це колоїдна дисперсія твердих частинок в рідині [4]. У сучасній літературі зустрічається підрозділи на так звані колоїдні і полімерні золі. При цьому до перших (золів з макрочастинок) прийнято відносити такі золі, в яких тверда дисперсна фаза утворена частинками, а до полімерних - золі, сформовані на основі розгалужених макромолекул. Гель складається з безперервних твердої і рідкої фаз, які мають колоїдні розміри (від 1 до 100 нм). Можна проілюструвати процеси, що відбуваються в золь - гель системі, за допомогою елементарної схеми (рисунок 1.1).

У золь - гель технології прекурсор - це речовина, яка за певних умов може утворювати полімолекули, полісольватовані групи, міцели, з яких будуть формуватися зародки наночастинок золю. Як прекурсори можуть використовуватися практично будь - які, як правило, гідролізуючи з'єднання.



*Рисунок 1.1. Схема переходу істинного розчину в золь і далі в гель [4].*

Для того щоб здійснити процеси гідролізу і поліконденсації (часто говорять: гідролітичної поліконденсації), в реакційне середовище вводять воду. Для того щоб ініціювати гідроліз і регулювати його швидкість, додають каталізатори. Це найчастіше кислоти або луги. Тому в золь - гель технології прийнято поділяти гідроліз на кислий і лужний.

Можна вводити в золі і добавки, які додадуть нові корисні властивості одержуваним матеріалам і покриттям. Це можуть бути водно – спиртові розчини солей і кислот, органічні низько- і високомолекулярні сполуки. Зазвичай перед введенням в реакційну суміш солі розчиняють у воді або органічному розчиннику. Спочатку, в момент змішування вихідних компонентів один з одним, вони, як правило, представляють собою справжні розчини. В результаті гідролітичної поліконденсації молекул прекурсорів утворюються наночастинки (тверда фаза), розмір яких зазвичай знаходиться в діапазоні від 1 до 100 нм. У міру «дозрівання» або старіння золю починається процес агрегації частинок, який поступово призводить до утворення тривимірної структури (гігантського кластеру) - гелю.

Вводити легуючі речовини в одержувані матеріали можна *in situ* в процесі золь - гель синтезу. Для цього в розчин прекурсорів додають розрахункову кількість розчину солей або кислот з необхідними елементами. Так звані допанти, в молекулярній або іонній формі вбудовуються в ґратку структурної сітки золю і гелю. Такі матеріали будуть являти собою нанокompозити, в яких наночастинки допанту статистично рівномірно розподілені в структурі.

### 1.2.2. Синтез нанокристалів типу ядро - оболонка.

Найчастіше наночастинки (НЧ) типу «ядро - оболонка» синтезують з використанням двох стадійного процесу, в якому спочатку відбувається синтез ядра, а потім синтез оболонки. Методи синтезу нанокompозитів типу «ядро - оболонка» можуть бути розділені на два типи в залежності від алгоритму отримання структури:

Перший: ядра частинок синтезуються окремо, очищуються від залишків реакції синтезу, і потім, в межах нової реакції, покриваються матеріалом оболонки [5]. У цьому процесі найбільш важливими кроками є рівномірне покриття ядра і ретельне регулювання товщини оболонки. З цією метою заряд і селективність ядра можуть бути модифіковані полімерами і поверхнево - активними речовинами, забезпечуючи тим самим однорідну оболонку і повне покриття ядра [6].

Другий: ядра частинок синтезуються і покриваються матеріалом оболонки без переривання процесу синтезу, в межах однієї реакції [7 - 9].

У першому способі після того, як частинки ядра синтезуються окремо, вони очищаються шляхом послідовних промивання і висушування, а потім піддаються належній модифікації поверхні для покриття матеріалом оболонки в реакційній суміші. У другому способі частинки ядра спочатку синтезують з використанням відповідних реагентів поверхневого модифікатору; а після



завершення утворення серцевини додається більше реагентів для утворення шару оболонки *in situ* [7]. Отже, матеріал оболонки вибірково осідає на модифіковану поверхню ядра і утворюються нанокompозити типу «ядро - оболонка».

До групи методів, в яких ядро та оболонка синтезуються в межах однієї реакції, можна також віднести синтез наночастинок типу «ядро - оболонка» в умовах високих тисків і температур (наприклад, при розкладанні кристалічного фероцену) [10, 12]. Основною перевагою першого методу є те, що частинки ядра доступні в чистому вигляді а, отже, на поверхні ядра менше домішок. У той час як в синтезі в межах однієї реакції без переривань, основна проблема полягає в тому, що деякі домішки з реакційного середовища можуть бути захоплені в проміжному шарі між ядром і оболонкою.

Самі методи синтезу квантових точок і нарощування на них оболонки досить різноманітні починаючи з вибору матеріалів закінчуючи використанням обладнанням. Автори статей [13, 14] нанокристали ядро / оболонка отримували шляхом пошарового вирощування матеріалів оболонки поверх CdSe. Нанокристали CdSe були синтезовані реакціями стеарату кадмію з порошком селену у 1 - октадецене (ODE) при 240° C. Близько двох молекулярних шарів оболонок ZnS, ZnSe або CdS вирощувалося на ядрі CdSe реакціями попередників оболонок при 200 - 220 ° C з додаванням 1 - додеціламіну (DDA). Як прекурсори використовували ацетат цинку, нітрат кадмію, біс (триметилсиліл) сульфід і біс (триметилсиліл) селенід. Нанокристали збирали, промивали метанолом і ацетоном, сушили в вакуумі і зберігали в темряві.

Вельми цікавий підхід до синтезу квантових точок (КТ) з однією і декількома оболонками продемонстрували автори статті [15], у своїй методиці вони використовували мікрохвильове випромінювання. Розчин попередника CdTe готували шляхом додавання свіжоприготованого розчину NaHTe до

насиченого  $N_2$  розчину  $CdCl_2$  в присутності стабілізатору 3-меркаптопропіонової кислоти (МРА). Концентрації Cd, МРА і Те попередників становили 1,25 мМ., 3,0 мМ. і 0,625 мМ. відповідно. Розчин прекурсору CdTe (50 мл) вводили в скляний посуд. Квантові точки CdTe були отримані після мікрохвильового опромінення розчину прекурсору протягом 1 хв при  $100^\circ C$ . Зразок КТ CdTe був узятий, коли температура була менше  $50^\circ C$ . Приготований розчин CdTe концентрували до 1/3 початкового об'єму, а КТ CdTe осаджували 2-пропанолом і збирали центрифугуванням. Колоїдний осад повторно розчиняли в ультрачистій воді (3 мл.) і використовували як квантові точки ядра CdTe на наступних стадіях. Розчин попередника CdTe / CdS готували додаванням свіжоприготованих квантових точок ядер CdTe до насиченого  $N_2$  розчину, що містить 1,25 мМ.  $CdCl_2$ , 1,0 мМ.  $Na_2S$  і 6,0 мМ. МПА. Розчин прекурсору CdTe / CdS (50 мл.) вводили в скляний посуд. КТ CdTe / CdS ядро - оболонка були отримані після мікрохвильового опромінення розчину прекурсору протягом 5 хвилин при  $100^\circ C$ . Зразок квантових точок CdTe / CdS був узятий, коли температура була менше  $50^\circ C$ . Приготований розчин CdTe / CdS концентрували до 1/3 початкового об'єму, а КТ CdTe / CdS осаджували 2-пропанолом і збирали центрифугуванням. Колоїдний осад повторно розчиняли в 3 мл. ультрачистої води і використовували в якості квантових точок CdTe / CdS ядро - оболонка (ЯО) на наступних етапах. Розчин попередника CdTe / CdS / ZnS готували шляхом додавання свіжоприготованих квантових точок CdTe / CdS ядро - оболонка до насиченого  $N_2$  розчину, що містить 1,25 мМ.  $ZnCl_2$ , 1,0 мМ.  $Na_2S$  і 6,0 мМ. МПА. Розчин прекурсору CdTe / CdS / ZnS (4 мл.) вводили в скляний посуд і опромінювали мікрохвилями протягом 5 хвилин при  $60^\circ C$ . Зразок квантових точок CdTe / CdS / ZnS був узятий, коли температура була менше  $50^\circ C$ . Принципова схема описаного процесу синтезу наноструктури ядро – оболонка – оболонка представлена на рисунку 1.2.

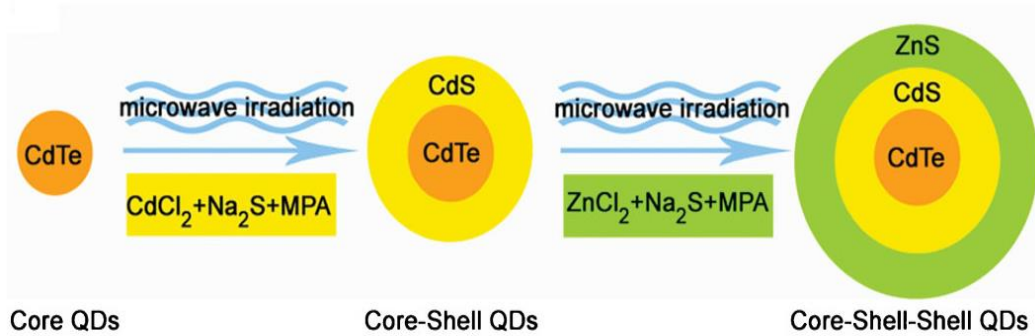


Рисунок 1.2. Схематичне зображення мікрохвильового (MW) синтезу квантових точок (КТ) CdTe / CdS / ZnS ядро-оболонка-оболонка. [15]

### 1.2.3. Легування нанокристалів групи $\text{A}_2\text{B}_6$ .

Легування - введення в напівпровідник домішок, - ефективний спосіб модифікації електронних, оптичних і магнітних властивостей напівпровідникових з'єднань. Легування напівпровідникових квантових точок має деякі особливості через розмірний ефект. Наприклад, впровадження всього одного атому домішки в нанокристал діаметром 4 нм. забезпечує концентрацію допанту  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Це призводить до появи рівнів домішки, які суттєво впливають на щільність енергетичних станів напівпровідника [16].

Існує декілька різних класифікацій домішкових центрів в напівпровідниках [17]. Згідно кристалохімічного критерію домішкові центри в напівпровідниках можна класифікувати на вузлові і міжвузлові. За типом вбудовування домішкових рівнів в енергетичний спектр напівпровідника розрізняють: дрібні (вводять в заборонену зону напівпровідника енергетичні рівні безпосередньо поблизу країв дозволених зон  $E_c$  і  $E_v$ ) і глибокі (навпаки, дають рівні, віддалені на великий енергетичний проміжок від  $E_c$  і  $E_v$  вглиб забороненої зони), а також резонансні і антирезонансні рівні в залежності від розташування в зонах провідності і валентній відповідно.

Одним з основних методів легування напівпровідникових квантових точок є введення легуючої домішки в процесі росту нанокристалів. Якщо час, який домішка знаходиться в адсорбованому стані на поверхні квантової точки, можна порівняти зі швидкістю зростання КТ, то домішка виявляється включеною в структуру нанокристалу. Визначають три основні фактори, що впливають на час перебування домішки на поверхні квантової точки: структура поверхні, форма КТ і стабілізатор, який повинен бути не надто сильно пов'язаний з поверхнею квантової точки, щоб не заважати адсорбції домішки на поверхні [18 - 19].

Ще один спосіб легування квантових точок - метод катіонного обміну [20, 21]. Легування відбувається при додаванні до заздалегідь синтезованим КТ прекурсорів, що містять легуючу домішку. При такому підході атоми легуючої домішки заміщують атоми вихідного напівпровідника. У деяких випадках ефективність катіонного обміну вкрай висока, що призводить до повного заміщення вихідних атомів атомами домішки. В результаті катіонного обміну квантові точки зберігають свою форму і розмір, якщо розмір більше, ніж ширина зони хімічної реакції. Перевага цього методу полягає в тому, що зміни у властивостях квантових точок після введення домішки можуть з великою часткою вірогідності бути приписані до впливу вбудовування домішки в напівпровідниковий нанокристал.

До простих методів синтезу легуваних квантових точок можна віднести метод, коли попередньо синтезують фрагмент напівпровідника, що містить атоми домішки, після чого такі кластери використовують в якості прекурсорів для вирощування нанокристалів [22]. Так, для легування Mn КТ ZnSe автори [23] використовували заздалегідь синтезовані зародки MnSe і покривали їх оболонкою з ZnSe. Отримані квантові точки відрізнялися термічною стабільністю, високими квантовими виходами люмінесценції і люмінесценцією в діапазоні 545 - 610 нм. в залежності від товщини оболонки

і природи ліганду. Аналогічним чином отримували квантові точки ZnSe, леговані Cu [24].

### 1.3. Оптичні і люмінесцентні властивості нанокристалів групи $A_2B_6$ .

Сучасний етап розвитку фізики твердого тіла характеризується тим, що основними об'єктами дослідження все більшою мірою стають не масивні напівпровідникові кристали, а тонкі плівки, багат шарові тонкоплівкові структури, провідникові нитки і кристаліти. Малі розміри цих структур в будь-якому напрямку  $a$ , які можна порівняти з хвилею де Бройля ( $a \geq \lambda$ ), згідно із законами квантової механіки, призводять до зміни енергетичного спектру носіїв заряду. Спектр стає дискретним для руху уздовж осі, по якій рух обмежено. Наявність цього ефекту «розмірного» квантування при певних умовах може істотно вплинути на фізичні властивості розглянутих квантово-розмірних структур, приводячи до цілої сукупності унікальних властивостей відмінних від властивостей монокристалічних напівпровідників [25].

Найбільш явно проявляється зміна оптичних властивостей наносистем. Так, навіть незначна зміна розміру наночастинок призводить до помітного зсуву смуги поглинання в оптичних спектрах наноматеріалів, що зумовило їхнє перше, і найбільш широке застосування в оптиці. Значний інтерес представляють і нелінійно - оптичні властивості наносистем, такі як резонансний ефект, ефект подвоєння частоти падаючого випромінювання (генерація другої гармоніки) та інше. Крім того, дослідження оптичних властивостей наноматеріалів не представляє значних труднощів, що пояснює популярність оптичних методів дослідження наноматеріалів.

До експериментально спостережуваних ефектів залежності електронних властивостей напівпровідників від розміру частинок відносять:

- Збільшення ширини забороненої зони зі зменшенням розміру наночастинок ("синій зсув" у поглинанні і фотолюмінесценції напівпровідника).

- Значне зменшення комплексної діелектричної проникності нанорозмірних напівпровідників з огляду на розширення забороненої зони ("синій зсув" у поглинанні; зменшення діелектричної постійної може призводити до збільшення електростатичних взаємодій між електронами і дірками, і збільшувати енергію зв'язку екситонів).

При цьому так само спостерігаються зміни в спектрах фотолюмінесценції напівпровідників при переході від макросистем до наносистем. Ці зміни можуть полягати у зміні інтенсивності світіння, зміні положення максимуму люмінесценції, а також зміні значення півширини спектру люмінесценції.

Опис процесів поглинання електромагнітного випромінювання в напівпровідникових наносистемах затруднений через наявність ефектів розмірного квантування. У разі, якщо по одній або декількох координатах розміри частинки стають порядку або менше довжини хвилі де Бройля носіїв заряду, напівпровідникова структура стає резонатором, а спектр носіїв заряду – дискретним, тобто електрон може займати лише стани з фіксованим значенням енергії. Для напівпровідникових наноструктур квантоворозмірний ефект виражений набагато сильніше, ніж у металів і діелектриків. Крім цього, для напівпровідників велике значення має також і форма наночастинок.

Щоб пояснити таку відмінність властивостей напівпровідників, було вивчено вплив розміру частинок на зонну структуру твердого тіла. При малому розмірі часток розміри енергетичної зони можна порівняти з розмірами самої частинки, що призводить до локалізації енергетичних рівнів по краях наночастинок. Отже, центр зони має безперервну електронну щільність, а краї зони складаються з дискретних рівнів. Для металевих

наночастинок рівень Фермі лежить в центрі зони, і прояв розмірного фактору виражено досить слабо. Таким чином, зменшення розмірів частинок металів (рівень Фермі яких лежить в центрі зони) аж до 3 - 5 нм. при температурі вище декількох градусів кельвіна не призводить до зміни їх електричних і оптичних властивостей в порівнянні з об'ємними металами. З іншого боку, у напівпровідників рівень Фермі лежить між енергетичними зонами, і саме краї зон визначають оптичні та електричні властивості. Таким чином, оптичні переходи між зонами сильно залежать від розмірів частинок напівпровідника аж до 20 - 30 нм., після чого зони мають вже повністю безперервний енергетичний спектр. Крім того, зі зменшенням розміру нанокристалів зменшується ширина електронних і діркових енергетичних зон, що призводить до зростання загальної енергії оптичних переходів. Цим же пояснюється і сильна анізотропія властивостей напівпровідникових наночастинок, коли зонна структура виявляється анізотропною. Так, наночастинки різної геометрії мають різний енергетичний спектр, а, отже, і різні властивості. З огляду на зменшення радіусу кристалу збільшується енергія електрону і дірки, і відповідно, зростає найменша енергія оптичного переходу з валентної зони в зону провідності, ефективно збільшуючи саму заборонену зону. Зростання ширини забороненої зони у наночастинок в порівнянні з об'ємним матеріалом може досягати дуже великих значень. Наприклад, для нанокристалів CdSe ця величина складає 1,7 еВ. Змінюючи розмір частинок від 20 до 2 нм., ми можемо варіювати ширину забороненої зони селеніду кадмію від 1,7 еВ (об'ємний матеріал) до 3 еВ, тобто фактично в межах всього оптичного спектру [26].

### **1.3.1. Енергетичний спектр і умови спостереження квантово – розмірних ефектів в наноматеріалах.**

Наноматеріали - матеріали, створені з використанням наночастинок і / або за допомогою нанотехнологій, що володіють будь - якими унікальними властивостями, зумовленими присутністю цих частинок в матеріалі. До наноматеріалів відносять об'єкти, один з характерних геометричних розмірів яких лежить в інтервалі від 1 до 100 нм. Властивості наноматеріалів, як правило, відрізняються від аналогічних матеріалів в масивному стані. Наприклад, у наноматеріалів можна спостерігати зміну магнітних, теплопровідних і електропровідних властивостей. Для особливо дрібних матеріалів можна помітити зміну температури плавлення в сторону її зменшення.

Існує кілька видів класифікацій наноматеріалів. Згідно сьомої Міжнародної конференції з нанотехнологій (Вісбаден, 2004) виділяють наступні типи наноматеріалів:

- нанопористі структури;
- наночастинки;
- нанотрубки і нановолокна;
- нанодисперсії (колоїди);
- наноstrukturовані поверхні і плівки;
- нанокристали і нанокластери.

В основу іншої не менш поширеної класифікації покладено критерій розмірності  $D$ . Відповідно до принципу Еренфесту геометрія часток (мірність) впливає на характер залежностей, що пов'язують їх фізичні характеристики.



Згідно вище сказаного наноматеріали діляться на: *трьохвимірні, двухвимірні, одновимірні і нульвимірні* (відповідно 3D, 2D, 1D, 0D).

3D об'єкти (тривимірні) - мають лінійні розміри по всіх трьох напрямках понад 100 нм., проте складаються з нанорозмірних складових рисунк (1.3, а). До таких матеріалів відносяться (багатошарові структури з нанорозмірними дислокаціями, надгратки, нанокластери).

2D об'єкти (двовимірні) - мають нанометрові товщини, до них відносяться (наношари, квантові ями, тонкі плівки, поверхні розділів) рисунок (1.3, б).

1D об'єкти (одномірні) - матеріали, що володіють нанометровим перетином, такі як (квантові провідники, нанотрубки, нанонитки,) рис. (1.3, в).

0D об'єкти (нульмірні) - матеріали з розмірами до 100 нм. у всіх трьох напрямках (квантові точки, сферодні наночастинки) рис. (1.3, г).

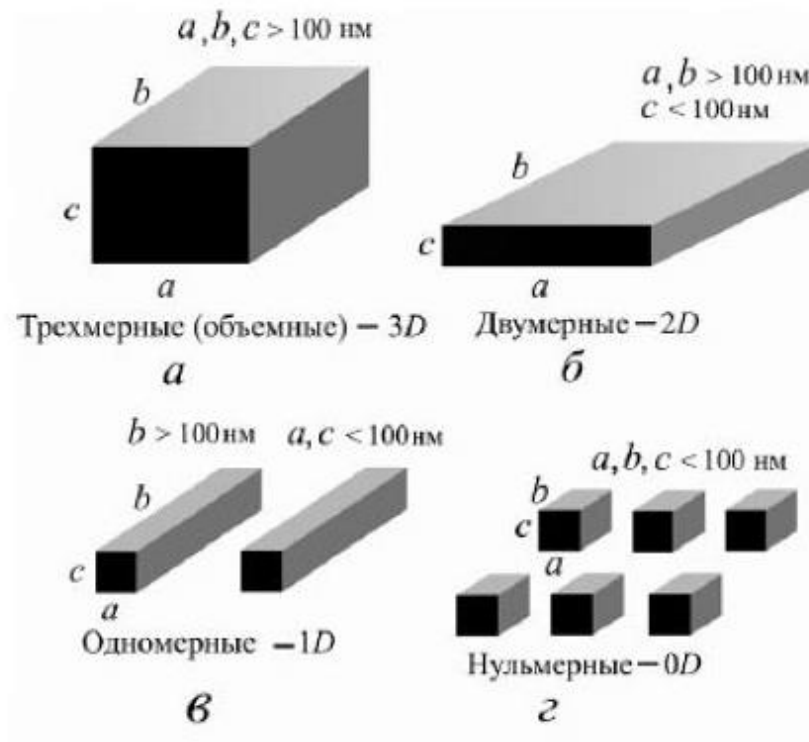


Рисунок 1.3 Структурні елементи різної розмірності D. [27]

Як приклад 3D структури можна розглянути надгратки (НГ) - штучна структура, що складається із сукупності квантових об'єктів - квантових ям (КЯ), квантових ниток (КН), квантових точок (КТ), між якими можливе перенесення носіїв заряду. Існують періодичні надгратки, в яких квантові об'єкти чергуються періодично, неперіодичні надгратки і квазіперіодичні надгратки. Отже, можна говорити про надгратки з квантових ям, квантових ниток і квантових точок. Перенесення носіїв заряду в НГ між окремими квантовими об'єктами називається вертикальним на відміну від перенесення в ізольованих КЯ та КН, яке називається пленарним. У зв'язку з цим НГ називають низько розмірними структурами з вертикальним перенесенням. Якщо в даних структурах вертикальне перенесення між квантовими об'єктами неможливе, їх називають структурами з безліччю ізольованими квантовими ямами, квантовими нитками, квантовими точками. Властивості таких структур, як правило, збігаються з властивостями окремих квантових об'єктів, оскільки вклади від всіх них просто підсумовуються.

Ідея штучних періодичних структур, що володіють властивостями, які неможливо реалізувати в природних речовинах, була висловлена в роботах Келдиша Л.В. ще в 1962 році. Але реальним змістом вона наповнилася лише після появи технології молекулярно - променевої епітаксії (МПЕ), що дозволила виготовляти строго періодичні штучні структури з наперед заданими параметрами шарів. У 1970 році Есаки і Цу висунули ідею створення в кристалі шляхом зміни легуванням або складу, твердого розчину на базі МПЕ одновимірною періодичного потенціалу з періодом меншим довжини вільного пробігу електрону. Особливу увагу вчені приділили так званим композиційним нанограткам і передбачили наявність у них незвичайних кінетичних властивостей. Двома роками пізніше Делер детально проаналізував електронні властивості «легованих» нанограток і передбачив ряд нових особливостей, специфічних саме для цих пірі - кристалів. З того часу багато лабораторій стали приділяти велику увагу пошукам нових періодичних

структур. Рушійною силою на цьому шляху були неординарні фізичні властивості зазначених матеріалів і перспективи їх використання в твердотільній електроніці та оптоелектроніці з метою поліпшення ефективності і якості наявних і створення функціонально нових приладів.

Найбільш вивченими до теперішнього часу є періодичні надгратки з квантових ям. До них відносяться напівпровідникові композиційні та леговані надгратки, надгратки типу напівметал - напівпровідник, надгратки на основі кремнію і МДП структур. Всі надгратки діляться на дві великі групи – контраваріантні і коваріантні. Контраваріантними або першого типу називаються надгратки, в яких КЯ для електронів і дірок на відміну від коваріантних надграток знаходяться в одному і тому ж місці (шарі), тобто носії заряду в них просторово не розділені.

Наявність вертикального перенесення призводить до того, що надгратки з квантових ям займають проміжне положення між двох і тривимірними електронними системами.

Як приклад 2D структури розглянемо гетеро структури - які являють собою контакт, між напівпровідниками з різною шириною забороненої зони, отриманий за допомогою молекулярно - променевої епітаксії. У такій структурі найбільш яскраво виражений ефект розмірного квантування [27]. На такому контакті краї енергетичних зон відчують скачки, які відіграють роль потенційних бар'єрів - стінок квантової ями для носіїв заряду.

На рисунку 1.4. показана типова зонна діаграма одиночного гетеропереходу між напівпровідниками n і p типу провідності, в вузько зонних напівпровідниках поблизу кордону розділу може утворюватися інверсійний шар, який грає роль потенційної ями для електронів, в якій існують рівні розмірного квантування. Найважливішим достоїнством гетеропереходу є висока якість гетеро межі, якої можна досягти вибором в якості компонентів гетеро пари речовин з хорошою згодою постійних гратки. У гетеро структурі

на рис. 1.4. потенційна яма для електронів утворена з одного боку розривом зони провідності, а з іншого боку електростатичним полем гетеро переходу.

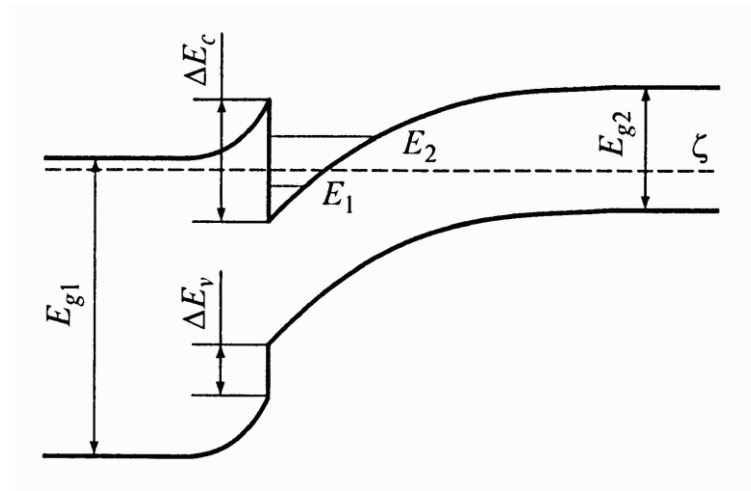


Рисунок 1.4. Зонна діаграма одиночного гетеропереходу. [27]

На базі одиночної можна створити подвійну гетеро структуру, в якій товщина вузько зонних шарів  $a$  значно менше довжини екранування електростатичного потенціалу. При цьому виходить гетеро структура, яка є аналогом тонкої плівки (рис 1.5.).

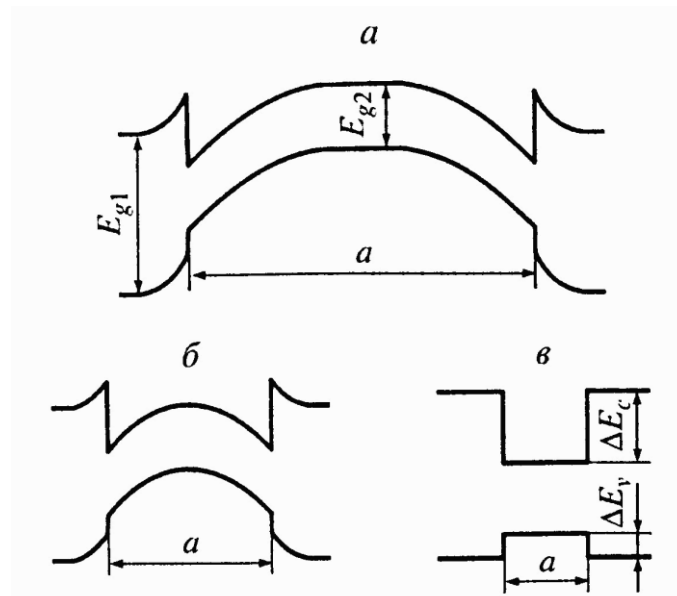
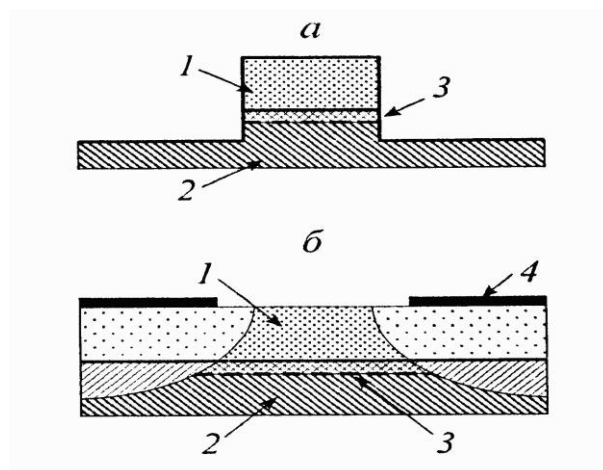


Рисунок 1.5. Зонна діаграма подвійної гетеро структури при різній товщині вузько зонних шарів. [27]

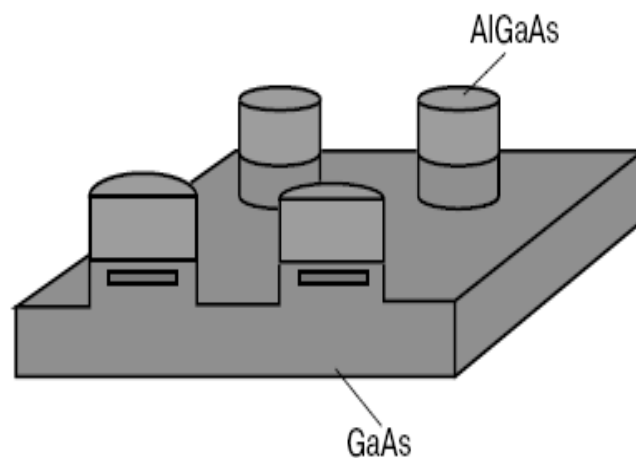
Структури, в яких рух носіїв заряду є вільним тільки уздовж однієї з осей (1D), а вздовж інших двох обмежений двовимірною квантовою ямою, називаються квантовими нитками або дротами (КН). Таким чином, енергетичний спектр, пов'язаний з рухом носіїв заряду поперек квантової нитки є дискретним за рахунок розмірного квантування, а енергетичний спектр пов'язаний з рухом уздовж нитки є безперервним. Носієм заряду в таких структурах є одновимірний електронний газ. Матеріалом для створення квантових ниток служать, в основному, поодинокі гетероструктури. За допомогою літографічної процедури рух двовимірних носіїв заряду в ній обмежується ще в одному напрямку.

Досягається це або «вирізанням» вузької смужки з двовимірним газом (рис. 1.6, а), або нанесенням на поверхню структури шару з металу, що створює з напівпровідником контакт Шоткі і має вузьку щілину (рис. 1.6 б). В останньому випадку поле на контакті виштовхує двовимірні носії заряду в область під щілиною, створюючи таким чином одновимірний газ. Змінюючи це поле за допомогою напруги, що подається на металевий контакт, можна змінювати товщину квантової нитки і концентрацію носіїв заряду в ній.



*Рисунок 1.6 Гетероструктури з квантовими нитками, отримані за допомогою субмикронної літографії за рахунок витравлювання вузької смужки з самої структури (а) або щілини в затворі Шотткі (б) .1 - AlGaAs; 2 - GaAs; 3 - електронний газ; 4 - металевий затвір. [27]*

Квантовими точками (КТ) або квантовими ямами називаються структури, в яких рух носіїв заряду обмежений за всіма трьома координатами (0D), тобто носії заряду знаходяться в тривимірній потенціальній ямі. За рахунок розмірного квантування енергетичний спектр носить атомний характер. Газ носіїв заряду в таких структурах називається нульмірним. Одним із методів створення квантових точок, як і квантових ниток, є метод субмікронної літографії. Для цього на двовимірній структурі потрібно змінити картинку травлення, при якій залишаються недоторканими окремі смуги для ниток, на картину травлення, при якій залишаються окремі гуртки чи інші плоскі фігури. Або навпаки витравляти в металевому покритті гетероструктури окремі плоскі області, відповідні квантовим точкам (рис. 1.7). Недоліком методів субмікронної літографії є те, що вони є досить дорогими і мають природні обмеження по бічним розмірам створюваних точок в порівнянні з їх розмірами вздовж осі росту гетероструктури.



*Рисунок 1.7 Квантові точки, сформовані на кордоні двох напівпровідників.[27]*

Перспективними способами створення квантових точок є методи, які використовують ефекти самоорганізації, в яких наноструктури певних розмірів формуються самі, під впливом внутрішніх сил, що діють в процесі

росту. Одним із прикладів цих методів є вирощування квантових точок з перенасиченого розчину в скляній матриці.

Процес формування зародків кристалів в цьому методі буде визначатися дифузією напівпровідникових атомів до центрів зростання. На початку залежність процесу зростання зародків від часу буде монотонною та їх розміри будуть різними, але потім, коли перенасичення зменшиться, почнеться перерозподіл атомів між зародками, що призводить до вирівнювання їх розмірів. Другим прикладом є метод формування шару квантових точок на підкладці при гетероепітаксії напівпровідників які відрізняються один від одного. Ця різниця структур характеризується таким кількісним параметром, як невідповідність ґраток, яке визначається як відносна різниця їх постійних. Невеликі невідповідності ґраток можуть бути адаптовані за рахунок пружних напружень, тобто за рахунок деформації ґратки таким чином, що напружена ґратка зберігає періодичність підкладки в площині межі розділу, але в перпендикулярному напрямку набуває іншу періодичність, зберігаючи при цьому обсяг елементарної комірки. Цей тип зростання називається псевдоморфним. При великій невідповідності ґраток напруга досягає такої величини, що її релаксація можлива лише через виникнення дислокацій невідповідностей, що виникають на межі розділу. На початковій стадії росту подібної наноструктури, коли кількості атомів напівпровідника які утворилися на підкладці ще недостатньо для її повного покриття, вони утворюють на підкладці окремі острівці. Під впливом пружних напружень на гетеромежах і сил поверхневого натягу на зовнішніх поверхнях острівців, вони мають однакові розміри, зазвичай в кілька нанометрів, і утворюють періодичну ґратку на поверхні підкладки. Якщо ширина забороненої зони напівпровідника цих острівців менше ширини забороненої зони підкладки, острівці є квантові точки (рис. 1.8).

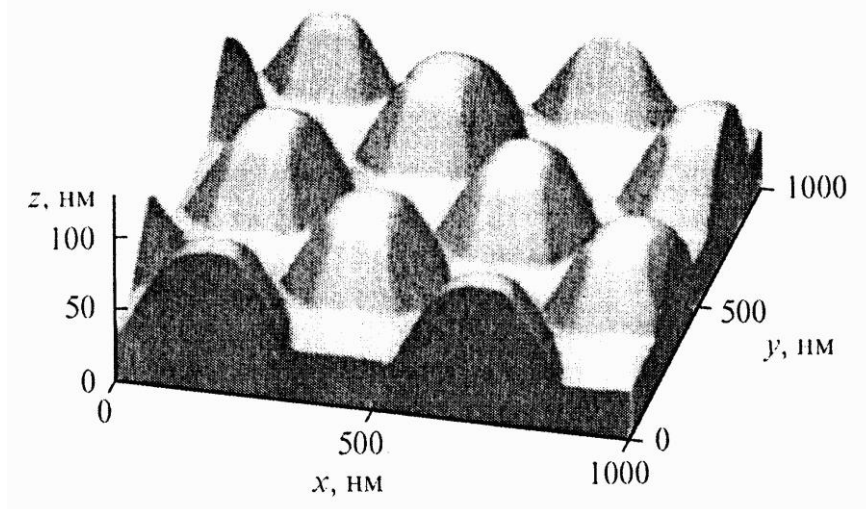


Рисунок 1.8 Система самовпорядкування квантових точок *InAs* на поверхні *GaAs* [27].

Для того щоб розмірне квантування проявилось в квантово - розмірних структурах, необхідно виконання кількох умов. По - перше, відстань між дискретними рівнями енергії  $E_n$  розмірного квантування має перевищувати теплову енергію носіїв заряду. Для невиродженого електронного газу ця величина порядку  $kT$ , для виродженого вона характеризується енергією Фермі  $\zeta$ :

$$E_{n+1} - E_n \gg kT, \zeta. \quad (1.1)$$

По - друге, розширення рівнів енергії за рахунок розсіювання не повинне перевищувати відстані між рівнями. В силу співвідношення невизначеності енергії - цю умову можна представити у вигляді:

$$E_{n+1} - E_n \gg \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar e}{m^* \mu} \quad (1.2)$$

де  $\tau$  - час релаксації імпульсу, близький за величиною до часу вільного пробігу носіїв заряду,  $m^*$  - ефективна маса носіїв заряду,  $\mu$  - рухливість носіїв



заряду. З урахуванням того, що  $\Delta E \sim \frac{\hbar^2}{m^* a^2}$ ,  $\tau = \frac{l}{v} \sim l \frac{am^*}{\hbar}$ , де  $l$  - довжина вільного пробігу,  $v$  - швидкість, умова (1.2) набуває вигляду

$$a \ll l, \quad (1.2')$$

тобто розміри області, обмежуючої рух носіїв заряду, повинні бути набагато менше довжини вільного пробігу.

З урахуванням наведених формул випливає, щоб значення  $\Delta E = E_{n+1} - E_n$  було більшим, необхідні малі розміри наноструктур  $a$ , низькі температури, висока рухливість носіїв заряду, а також не надто висока їх концентрація.

Ще однією важливою умовою, необхідною для спостереження квантування, є висока якість поверхонь, що обмежують рух носіїв заряду в квантових ямах, квантових нитках та квантових точках. Якщо це не так, то при кожному відбитті від межі частка «забуває» про свій стан до відбиття, тобто на межі відбувається ефективне розсіювання. При цьому довжина пробігу стає рівною  $a$  та порушується зазначена вище умова  $l \gg a$ . Для реалізації дзеркального відбиття на кордонах необхідно, щоб розміри шорсткості, неминуче існуючої на будь-якій поверхні, були менше дебройлевської довжини хвилі носіїв заряду. А межі не повинні містити високу щільність заряджених центрів, які призводили б до додаткового розсіювання.

Згідно зонної теорії твердого тіла енергетичний спектр і хвильові функції носіїв заряду в зовнішньому полі є рішенням стаціонарного рівняння Шредінгера в наближенні ефективної маси.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \psi(r) = E\psi(r), \quad (1.3)$$

де  $V(r)$  - енергія носія заряду в зовнішньому полі,  $E$  - енергія, відрахована від краю зони носіїв заряду в відсутності зовнішнього поля,  $m$  - ефективна маса носіїв заряду в околиці краю зони,  $\psi(r)$  - хвильова функція в наближенні ефективної маси носіїв заряду – обвідна.

*Квантові ями*

Для одновимірної ізольованої квантової ями з віссю  $z$  перпендикулярною її шарам рівняння (1.3) набуває вигляду:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(z) \right\} \psi(r) = E\psi(r), \quad (1.4)$$

Це рівняння допускає рішення методом розділення змінних з функцією:

$$\psi_{mk\perp}(r) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{(ixk_{\perp}r_{\perp})} \varphi_m(z), \quad (1.5)$$

де  $S$  - площа перерізу квантової ями, перпендикулярна осі  $z$ :  $k_{\perp} = k_x i + k_y j$  - двовимірний хвильовий вектор, що описує вільний рух уздовж квантової ями. Обвідна функція  $\varphi_m(z)$  з межовими умовами  $\varphi(-\infty) = \varphi(+\infty) = 0$  є рішенням одновимірного рівняння Шредінгера для руху поперек квантової ями.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right\} \varphi_m(z) = E\varphi_m(z), \quad (1.6)$$

У разі прямокутної нескінченно - глибокої квантової ями шириною,  $a$ , де

$$V(z) = \begin{cases} 0, & -\frac{a}{2} < z < \frac{a}{2} \\ \infty, & \frac{a}{2} < |z| \end{cases}$$

рішенням рівняння (1.6) з межовими умовами  $\varphi(-a/2) = \varphi(+a/2) = 0$  є стояча хвиля:

$$\varphi_m(z) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(m \frac{\pi}{a} z\right), & m = 2n + 1 \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(m \frac{\pi}{a} z\right), & m = 2n \end{cases} \quad (1.7)$$

Як відомо, для її утворення необхідно, щоб на довжині поширення хвилі вкладалося ціле число півхвиль.

$$a = m \frac{\lambda_m}{2}, \quad (1.8)$$

З цієї умови випливає, що хвильовий вектор уздовж осі  $z$  може приймати тільки дискретні значення:

$$k_z = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = km = \frac{\pi}{a}m, \quad (1.9)$$

З урахуванням формули (1.9) і вільного руху вздовж квантової ями повна енергія, відповідна обвідній функції (1.3), дорівнює:

$$E_m(k_{\perp}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left( k_{\perp}^2 + \frac{\pi^2}{a^2} m^2 \right) = \frac{\hbar^2}{2m} k_{\perp}^2 + E_m \quad (1.10)$$

З формули (1.8) для дозволених значень енергії, відповідних руху поперек квантової ями, отримуємо:

$$E_m = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.11)$$

Формула (1.11) описує дискретний спектр розмірного квантування в прямокутній нескінченно глибокій квантовій ямі. Дозволені значення енергії при заданих значеннях  $n$  і всіх значень  $k_{\perp}$  є підзони, на які, в результаті розмірного квантування, розщеплюється зона носіїв заряду в відсутності зовнішнього поля. Квантове число  $n$  представляє собою номер підзони.

У разі прямокутної потенціальної ями кінцевої глибини дискретні рівні енергії  $E_m$ , що лежать всередині квантової ями, тобто нижче висоти потенційного бар'єру  $V_b$ , є рішеннями трансцендентного рівняння:

$$\cos(k_z a) + \frac{1}{2} \left( \gamma - \frac{1}{\gamma} \right) \sin(k_z a) = 0, \quad (1.12)$$

де

$$k_z = \frac{\sqrt{2m_a E}}{\hbar}; \quad \gamma = \sqrt{\frac{m_a}{m_b} \left( \frac{V_b}{E} - 1 \right)}; \quad (1.13)$$

$m_a$  та  $m_b$  - ефективні маси носіїв заряду напівпровідників, з яких складаються потенційна яма і бар'єр. Число цих рівнів задовольняє умові:

$$1 \leq m \leq 1 + \frac{\pi \sqrt{2m_a V_b}}{a \hbar} \quad (1.14)$$

У обвідних хвильових функцій  $\varphi_m(z)$  з'являються експоненціальні хвости, характерна глибина проникнення яких в потенційні бар'єри дорівнює зворотній величині коефіцієнту загасання, рівного :

$$\sqrt{\frac{2m_b(V_b - E_m)}{\hbar^2}}$$

У разі трикутної квантової ями, характерної для МДП - структур і одиночних гетеропереходів, потенціальна енергія, що обмежує рух вздовж осі симетрії структури, дорівнює :

$$V(z) = \begin{cases} eFz, & z > 0 \\ \infty, & z = 0 \end{cases} \quad (1.15)$$

де  $F$  - напруженість однорідного електростатичного поля в інверсійному шарі,  $e$  - елементарний заряд. Для такої потенціальної ями дозволені рівні енергії наближено задаються виразом :

$$E_m = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{1/3} \left[\frac{3\pi eF}{2} \left(n - \frac{1}{4}\right)\right]^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.16)$$

Для параболічної квантової ями в легованих симетричних періодичних структурах (Легованою симетричною періодичною структурою називається періодично легований напівпровідник, в якому концентрація легуючої домішки і товщина шарів  $n$  і  $p$  - типу провідності однакові.) Потенціальну енергію носіїв заряду, в такій наноструктурі, можна представити у вигляді :

$$V(z) = \frac{1}{2} m \omega_p^2 z^2, \quad (1.17)$$

де

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*} \quad (1.18)$$

$\omega_p$  - квадрат плазмової частоти вільних носіїв заряду;  $N = N_D = N_A$  - концентрація іонізуючої домішки в шарах  $n$  і  $p$  - типу провідності;  $\varepsilon_0$  - електрична постійна;  $\varepsilon_\infty$  - високочастотна діелектрична проникність. У такій

ямі дозволені рівні енергії спектру розмірного квантування збігаються зі спектром квантового гармонічного осцилятора:

$$E_m = \hbar \omega_p \left( m + \frac{1}{2} \right). \quad m = 0, 1, \dots \infty \quad (1.19)$$

### Квантові нитки

Для квантових ниток, в яких для визначеності рух уздовж осі  $z$  будемо вважати вільним, потенційна енергія є функцією координат  $x$  і  $y$ . Рішенням рівняння (1.3) в цьому випадку є обвідна функція :

$$\psi_{k_z m}(r) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(ik_z z) \varphi_m(x, y) \quad (1.20)$$

де  $k_z$  - компонента хвильового вектору, що відповідає вільному руху вздовж осі  $z$ ;  $L$  - довжина квантової нитки;  $\varphi_m(x, y)$  - обвідна функція, яка описує рух в площині перетину перпендикулярної осі нитки і є рішенням рівняння :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right) + V(x, y) \right\} \varphi_m(x, y) = E_m \varphi_m(x, y) \quad (1.21)$$

з граничними умовами  $\varphi_m = 0$  на нескінченності. Енергетичний спектр носіїв заряду в квантовій нитці, що відповідає обвідній функції (1.20), як і в разі квантової ями, складається з двох частин: енергії вільного руху носіїв заряду, що є безперервною функцією  $k_z$ , та дискретних рівнів енергії розмірного квантування  $E_m$  :

$$E_m(k_z) = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 + E_m. \quad (1.22)$$

Всі рівні енергії при заданих квантових числах  $m$ , як і в разі квантової ями, утворюють підзони.

У найпростішому випадку, коли потенціальну енергію можна представити у вигляді двох прямокутних нескінченно глибоких квантових ям шириною  $a$  уздовж осей  $x$  і  $b$  вздовж осі  $y$  –

$$V(x, y) = V_a(x) + V_b(y), \quad (1.23)$$

рішенням рівняння (1.21) є обвідні функції, що представляють собою добуток функцій виду :

$$\varphi_m(x, y) = \varphi_{m_x m_y}(x, y) = \varphi_{m_x}(x) \varphi_{m_y}(y). \quad (1.24)$$

Енергія рівнів розмірного квантування, що відповідає цим функціям дорівнює :

$$E_m = E_{m_x m_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{m_x}{a} \right)^2 + \left( \frac{m_y}{b} \right)^2 \right]. m_x m_y = 1, 2, 3 \dots \infty \quad (1.25)$$

### *Квантові точки*

У квантовій точці рух носіїв заряду обмежений за всіма трьома координатами. Огинаючи функції носіїв заряду є рішеннями рівняння (1.3), які описують локалізований рух і залежать від трьох квантових чисел. Енергетичний спектр цього руху є дискретним і має атомний вид. Якщо потенціальну енергію носія заряду в квантовій точці можна представити у вигляді суми потенціальних енергій трьох прямокутних нескінченно глибоких ям:

$$V(\mathbf{r}) = V_a(x) + V_b(y) + V_c(z), \quad (1.26)$$

обвідна функція буде мати вигляд добутку трьох функцій виду:

$$\varphi_m(x, y) = \varphi_{m_x m_y m_z}(x, y, z) = \varphi_{m_x}(x) \varphi_{m_y}(y) \varphi_{m_z}(z). \quad (1.27)$$

Цій функції буде відповідати енергія рівнів розмірного квантування що дорівнює сумі енергій руху вздовж кожної з осей:

$$E_m = E_{m_x m_y m_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{m_x}{a} \right)^2 + \left( \frac{m_y}{b} \right)^2 + \left( \frac{m_z}{c} \right)^2 \right] \\ m_x m_y m_z = 1, 2, 3 \dots \infty \quad (1.28)$$

### 1.3.2. Оптичні і люмінесцентні властивості нелегованих нанокристалів.

В роботі [28] описано, що за допомогою технології, заснованої на золь - гель методі, були синтезовані нанокристали сульфід кадмію розміром 4 - 6 нм. В спектрах поглинання і люмінесценції чітко проявляються квантоворозмірні ефекти. Зі зменшенням розміру нанокристалів спектри люмінесценції зміщуються в короткохвильову область спектру, а їх півширина зменшується від 160 нм. до 120 нм. Спектри люмінесценції являються широкими смугами в області спектру від 450 нм. до 800 нм. Застосування водного розчину  $\text{CdBr}_2$  дозволило отримати нанокристали сульфід кадмію, що володіють квантовим виходом люмінесценції, який перевищує квантовий вихід такої добре люмінесцюючої речовини як хлорид срібла. Завдяки високому квантовому виходу люмінесценції вдалося оцінити розподіл щільності електронних станів у забороненій зоні отриманих нанокристалів сульфід кадмію, яка за формою мало відрізняється від такого розподілу для масивних кристалів  $\text{CdS}$ .

Нанокристали сульфід кадмію отримували з використанням золь - гель технології. За допомогою двоканального насосу вливали водні розчини солі кадмію  $\text{CdBr}_2$  і сульфід натрію  $\text{Na}_2\text{S}$  при еквімолярних співвідношеннях в водний желатиновий розчин. Синтез проводився при температурі  $40^\circ\text{C}$  і швидкості без перервного перемішування рівної 300 оборотів на хвилину. Після синтезу готовий розчин охолоджували до кімнатної температури. Одержаний холодець подрібнювали і промивали від залишкових продуктів реакції в холодній, дистильованій воді. Потім отриманий гель розпрямляли при  $40^\circ\text{C}$  і наносили на скляні пластинки.

При синтезі зразків нанокристалів  $\text{CdS}$  з різними концентраціями кристалів відносно желатини варіювалася концентрація реагентів, а отже, кінцева маса нанокристалів сульфід кадмію, диспергованих в желатиновій

матриці. Одержано серія з чотирьох зразків нанокристалів CdS з концентраціями сульфїду кадмію відносно желатину 1,25%, 2,5%, 10% і 20%, які для зручності були позначені №1, №2, №3, №4 відповідно.

На рисунку 1.9 представлені нормовані спектри поглинання зразків нанокристалу CdS (криві 1 - 4) і монокристалу CdS (крива 5). Видно, що край фундаментального поглинання всіх зразків нанокристалів сульфїду кадмію зміщується в короткохвильову область, тобто в область більших енергій, відносно краю поглинання монокристалу CdS. Причому, при зменшенні концентрації сульфїду кадмію відносно желатину від 20% до 1,25% край поглинання також зсувається в короткохвильову сторону, тобто в бік більшої енергії поглинання.

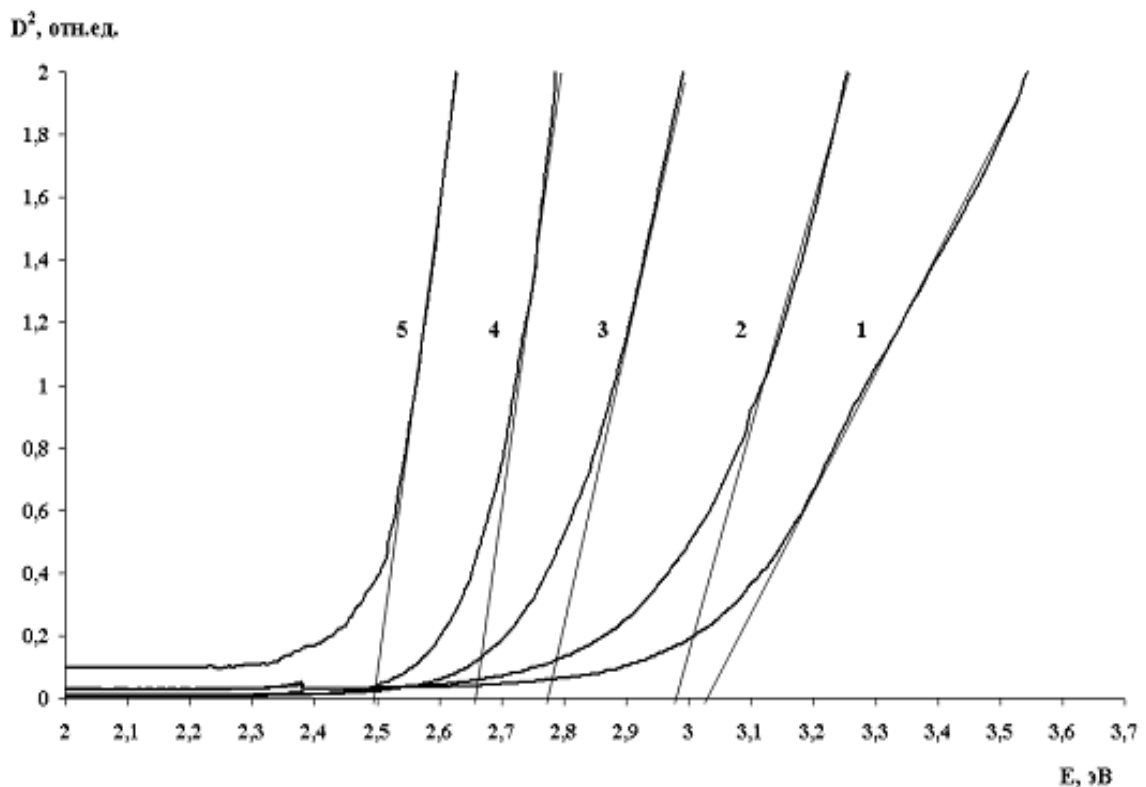


Рисунок 1.9. Спектри поглинання CdS: зразок №1 (крива 1), зразок №2 (крива 2), зразок № 3 (крива 3), зразок №4 (крива 4), монокристал CdS (крива 5) [28]



За спектром поглинання можна оцінити ширину забороненої зони  $E_g$  кристалу CdS. Такі оцінки проведені на основі аналізу залежності квадрату оптичної щільності від енергії квантів що поглинаються  $D^2(E)$ . Перетини продовжень прямолінійних ділянок спектрів поглинання, представлених на рис. 1.9, з віссю енергій (E) визначають величини заборонених зон, відповідних нанокристалів сульфїду кадмію. У таблиці 1.2 представлені отримані значення, розмірів та ширини забороненої зони, зразків нанокристалів CdS. Видно, що ці величини більше ширини забороненої зони масивного кристалу сульфїду кадмію рівної 2,47 eВ. В цьому проявляється ефект розмірного квантування для нанокристалів CdS.

Таблиця 1.2 ширина забороненої зони і розмір наночастинок CdS

Зразки	№1	№2	№3	№4
$E_g$ , eВ	3,02	2,98	2,77	2,66
d, нм	3,9	4,1	5,1	6,1

Середній радіус частинок оцінювався зі спектрів поглинання в наближенні сильного конфайнменту за формулою (1.29):

$$E_g = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (1.29)$$

де  $E_{g0}$  - ширина забороненої зони масивного кристалу CdS,  $E_g$  - ширина забороненої зони нанокристалів CdS,  $\hbar$  - постійна Планка, R - радіус частинки CdS,  $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ ,  $m_e = 0.21m$ , і  $m_h = 0.8m$  - ефективні маси електронів і дірок в CdS [30], m - маса електрону.

Графік залежності ширини забороненої зони від розміру нанокристалу представлено на рисунку 1.10. На якому спостерігається збільшення ширини

забороненої зони при зменшенні розміру нанокристалу, що пояснюється ефектом розмірного квантування.

Оцінки радіусів нанокристалів сульфіду кадмію, проведені за формулами, наведеними в роботі [31], дають аналогічні результати.

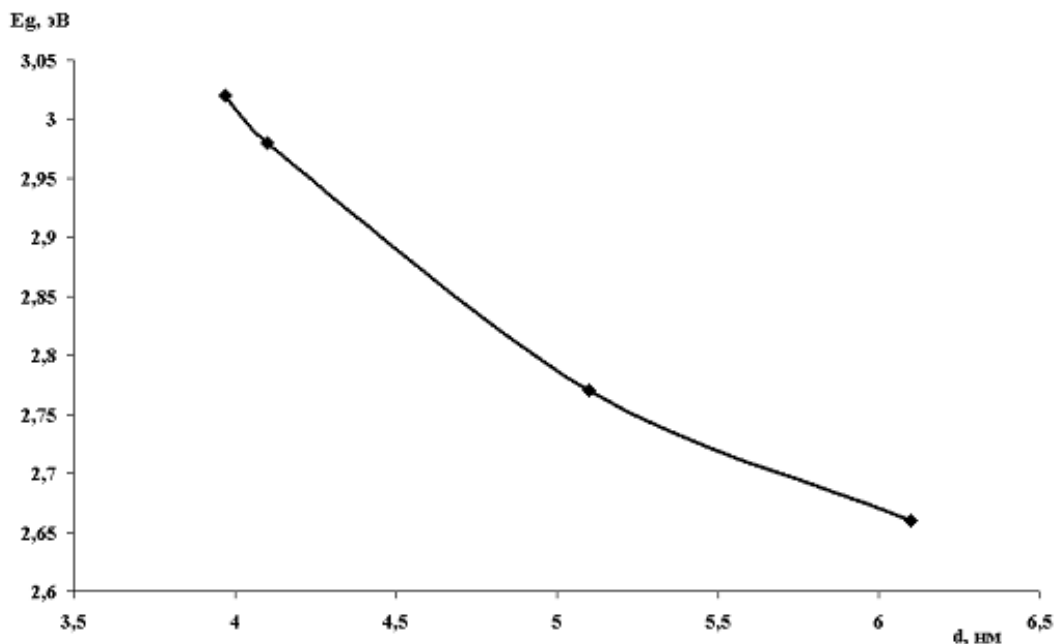
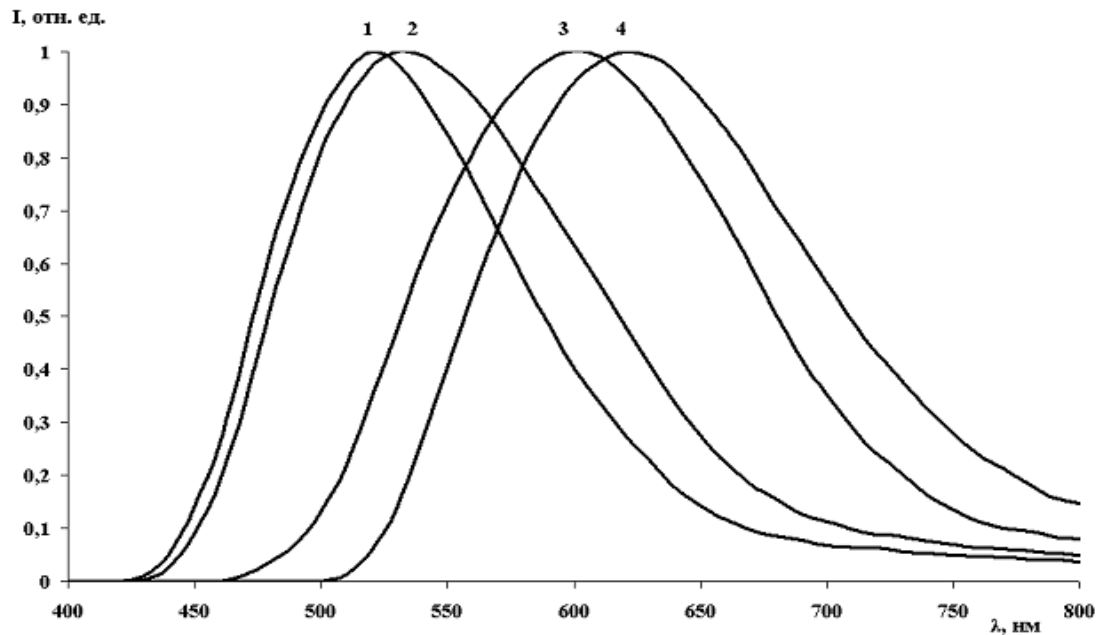


Рисунок 1.10. Залежність ширини забороненої зони наночастинок CdS від їх розміру (зразки № 1 - № 4). [28]

Дослідження фотолюмінесценції НК CdS проводилися за допомогою світлодіоду з довжиною хвилі 380 нм. при температурах 77 К і 300 К. [28]. У спектрах люмінесценції досліджуваних зразків спостерігалися широкі смуги в області спектру від 450 нм. до 800 нм. (рис. 1.11).



*Рисунок 1.11. Нормовані спектри люмінесценції НК CdS при 300 К: зразок №1 (крива 1), зразок №2 (крива 2), зразок №3 (крива 3), зразок №4 (крива 4) [28]*

З рисунку 1.11 видно, що при зменшенні розміру нанокристалів сульфїду кадмію від 6 нм. (крива 4) до 4 нм. (крива 1) спектри люмінесценції зсуваються в короткохвильову область. При цьому півширина спектрів зменшується з 160 нм. до 120 нм. Екситонної смуги люмінесценції, характерної для масивних кристалів сульфїду кадмію, для даних нанокристалів не спостерігається.

При зменшенні температури вимірювань від 300 К до 77 К як форма спектрів, так і положення максимумів майже не змінюються. При цьому інтенсивність люмінесценції збільшується в 5 - 20 разів залежно від розмірів нанокристалів сульфїду кадмію.

У випадку наночастинок одного розміру спектр поглинання складався б з набору ліній, обумовлених переходами між рівнями енергії електронів і дірок, відповідних квантовим числам  $l$  і  $n$ . Коефіцієнт поглинання для кожної лінії був би пропорційний добутку наведеної щільності станів, рівнів енергії, які беруть участь в енергетичних переходах в окремому кристалі, і загального

числа наночастинок. У реальному випадку завжди є розподіл частинок за розмірами і спектр поглинання представляє собою криву, що огинає смуги поглинання наночастинок певних розмірів.

На рисунку 1.12 представлена спектральна залежність оптичної щільності плівок, що містять частинки, які утворилися через 1, 4, 8 і 12 хвилин від початку введення реагентів на 1 - й стадії синтезу (криві 1 - 4), а також через 15 хвилин від початку 2 - ї стадії синтезу (крива 5). У даному випадку концентрація желатинового розчину складала 5%, температура проведення синтезу  $40^{\circ}\text{C}$ . Видно, що край поглинання всіх представлених спектрів розташований в області енергій, більших ширини забороненої зони об'ємного сульфїду кадмію (2.47 eV). Це свідчить про спостереження квантоворозмірного ефекту в синтезованих нанокристалах, кристалічність яких підтверджена даними рентгенівської дифракції. Видно також, що максимальна оптична щільність зростає зі збільшенням кількості солей кадмію і сірки, що вводяться в реакційний об'єм.

Виходячи з вищевикладеного, можна зробити висновок, що вже через 1 хвилину після введення реагентів утворюються наночастинки, число яких обмежено кількістю вихідних реагентів. Зі збільшенням кількості  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{Na}_2\text{S}$  іони атомів Cd і S можуть брати участь або в утворенні нових зародків, або в формуванні раніше утворених зародків, що супроводжується збільшенням їх розмірів. У процесі синтезу в стабілізуючому середовищі відбуваються конкуруючі реакції: взаємодія іонів кадмію або з функціональними групами стабілізатора, або з іонами атомів халькогену. Крім того, буде здійснюватися реакція витіснення функціональних груп стабілізатору іонами сірки. Шлях, по якому піде подальший синтез, визначається рівновагою цих реакцій, що в свою чергу залежать від концентрацій реагуючих компонентів, концентрації желатинового стабілізуючого розчину, температури проведення процесу синтезу.

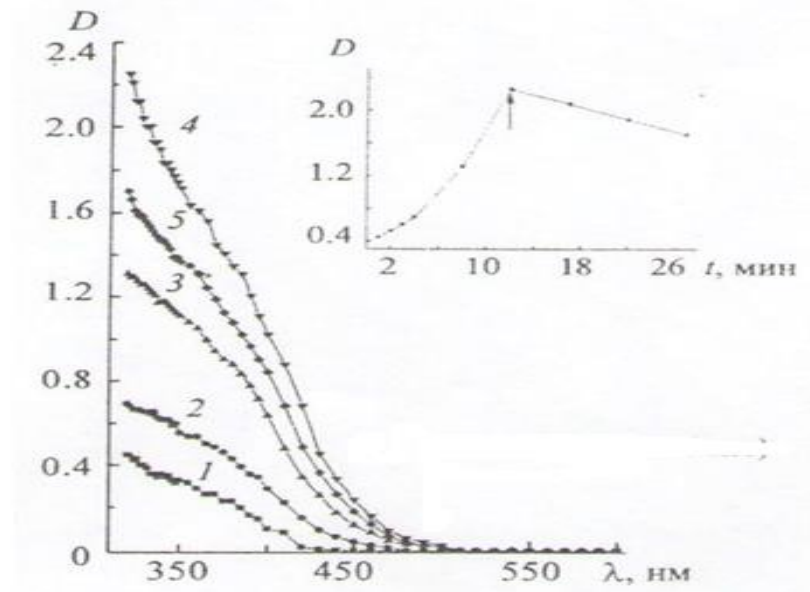


Рисунок 1.12. Спектри поглинання нанокристалів в залежності від часу синтезу: 1 (1), 4 (2), 8 (3), 12 (4), 27 хв. (5); на вставці - залежність максимальної оптичної щільності нанокристалів від часу синтезу, стрілкою вказано момент припинення надходження реагентів в розчин [28].

Отримані результати досліджень показують [28], що при малій концентрації Cd і S процес синтезу супроводжується швидким зародкоутворення і формуванням нанокристалів малих розмірів. Довгохвильовий край смуги поглинання, який визначається внеском нанокристалів з найбільшими розмірами, зміщений відносно енергії ширини забороненої зони об'ємного сульфїду кадмію в область високих енергій на  $\Delta E \sim 0.4$  eV (рис. 1.12, крива 1). З підвищенням концентрації реагентів ця величина зменшується, що свідчить про збільшення розмірів нанокристалів (криві 2 - 4). Дійсно, початкове лінійне зростання залежності, представленої на вставці до рисунку 1.12, яке вказує на збільшення числа частинок без істотної зміни їх розміру, переходить в надлінійне. З цього випливає, що інтенсивність поглинання підвищується як за рахунок збільшення числа нанокристалів, так і за рахунок зростання наведеної щільності енергетичних станів, викликаного збільшенням розмірів нанокристалів.

### 1.3.3. Оптичні і люмінесцентні властивості нанокристалів, легованих домішковими атомами металів.

Легування нанокристалів є одним із способів контрольованого формування спектру світіння в необхідному спектральному діапазоні. При легуванні нанокристалів атомами металів спектр активованої люмінесценції не залежить від їх розміру. В кристалах, легованих такими домішками, яскраво виражені внутрішньо центрові переходи, які є високоефективними.

Формування тонких полімерних плівок з вбудованими комбінованими нанокластерами на основі CdS - ZnS і CdS - CuS проводилося авторами [35] в кілька стадій: На першій стадії готували розчин поліфункціонального кополімеру (ПФК) поле [(Бутилакрилатом) -ко- (5-трет-бутилперокси -5 метил-1-гексен-3-ін) -ко- (малеїновий ангідрид)], модифікованого диметиламіноетанолом, поліетиленгліколю ПЕГ - 200 в кількості 10% від маси ПФК і суміші ацетату кадмію Cd з ацетатом міді Cu або цинку Zn в диметилформаміді при співвідношеннях [Cd]: [Me] = 99: 1 ÷ 90: 10 теоретично вміст MeS в плівці - 20%. З отриманого розчину на скляні пластинки методом спіноатингу наносили тонкі полімерні плівки, що містять іони металів, зв'язані з полімерною матрицею за рахунок сольових і координаційних зв'язків. Структурування отриманих плівок відбувалося при прогріванні ( $T = 363 \div 393 \text{ K}$ ) в результаті реакцій етерифікації між гідроксильними групами біфункціонального ПЕГ - 200 і ланками малеїнового ангідриду ПФК. На завершальній стадії в полімерній плівці формувалися нанокластери сульфідів кадмію в результаті обробки плівок сірководнем ( $\text{H}_2\text{S}$ ) з газової фази. На спектрах поглинання отриманих тонких плівок у видимій області (рис. 1.13, а, б) спостерігаються максимуми поглинання в області 2,6 - 2,85 eV в залежності від природи і концентрації легуючого катіону металу.

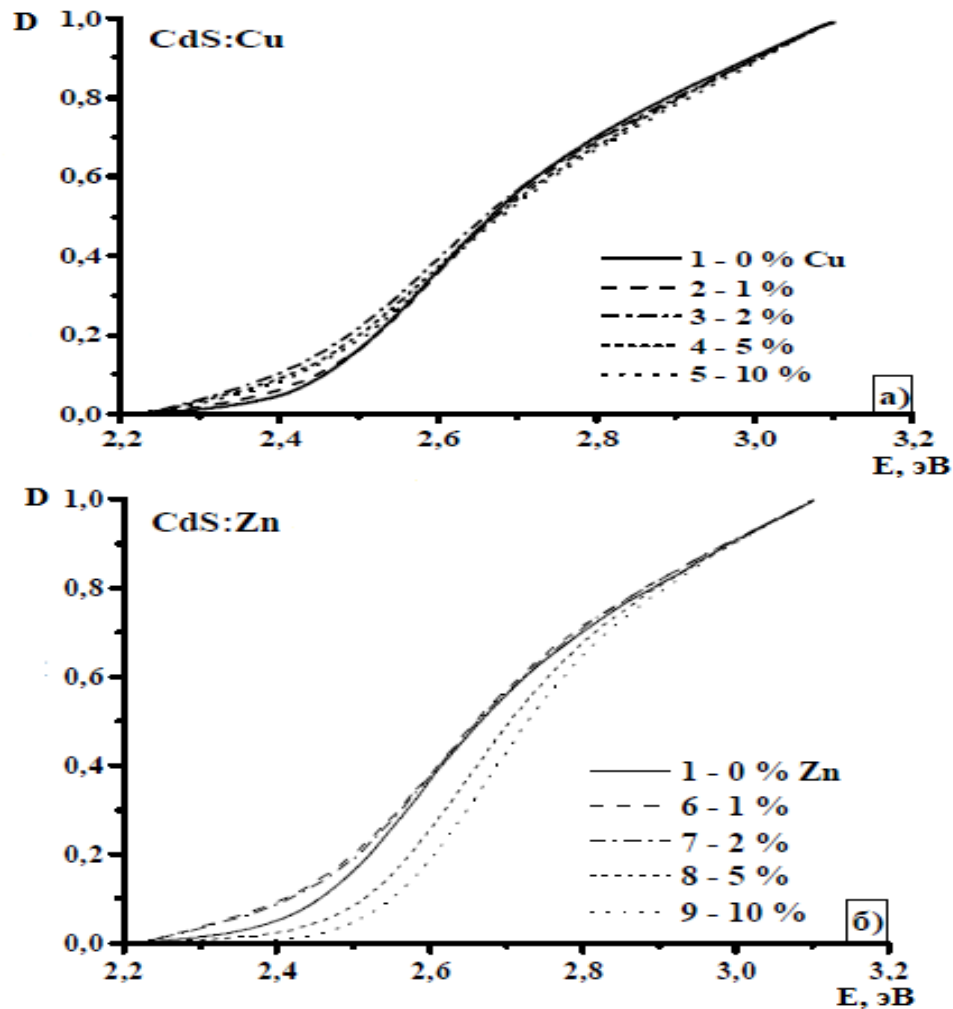


Рис. 1.13. а, б. Спектри поглинання полімерних плівок наноклапнок CdS: а) Cu б) Zn. [35]

Причому, в разі комбінованих нанокластерів CdS - CuS при зміні вмісту Cu в початкових розчинах істотних змін в спектрах у видимій області не спостерігалось, тоді як у разі нанокластерів CdS - ZnS зі збільшенням вмісту Zn спостерігалася зміна положення максимумів поглинання в область більш високих енергій. Це пояснювалося тим, що катіони Zn легше "вбудовуються" в структуру нанокластерів сульфід кадмію при їх зростанні, ніж катіони Cu.

При дослідженнях нанокластерів CdS в умовах збудження He - Cd - лазером при  $T = 300$  К проявляється досить інтенсивне світіння в спектральній області (1.6 , 3.4) eV. Для встановлення впливу легуючих домішок Cu і Zn на спектри фотолюмінесценції нанокластерів сульфід кадмію авторами було

розглянуто окремо "домішкову" (1.6 , 2.3) eВ і "екситонну" (2.3 , 3.4) eВ області.

На рисунку 1.14. а, б зображені спектри фотолюмінесценції (ФЛ) нанокластерів CdS, в домішковій (рис. 1.14, а) і екситонній (рис. 1.14, б) областях спектру нелегованого (крива 1) і легованих домішкою міді (криві 2 - 4) зразків нанокластерів сульфїду кадмію. Характерною особливістю впливу атомів міді на домішкову (ФЛ) нанокластерів CdS є її різке гасіння (рис. 1.14, а) при збільшенні концентрації міді  $N_{Cu}$  так, що при  $N_{Cu} \gg 5\%$  світіння в домішковій області зникає практично повністю. Цей результат вказує на те, що домішка Cu в нанокластері сульфїду кадмію зосереджується головним чином на поверхні нанокристалу, пасивуючи при цьому обірвані зв'язки, які є центрами поверхневої рекомбінації. У екситонній області (рис. 1.14, б) інтенсивність фотолюмінесценції зростає, але тільки при малій концентрації міді ( $N_{Cu} \gg 1\%$ ). При збільшенні  $N_{Cu}$  інтенсивність екситонної фотолюмінесценції падає. Це означає, що при малій концентрації домішки міді, крім пасивації поверхневих дефектів, які є центрами випромінювальної рекомбінації, відбувається пасивація і безвипромінювальних центрів. Оскільки інтенсивність екситонної ФЛ є ознакою структурної досконалості кристалу, то її зростання свідчить про зменшення безвипромінювальних втрат енергії при  $N_{Cu} \gg 1\%$ . Збільшення концентрації міді  $N_{Cu} > 1\%$  призводить до формування безвипромінювальних центрів і відповідного зменшення інтенсивності екситонної фотолюмінесценції.



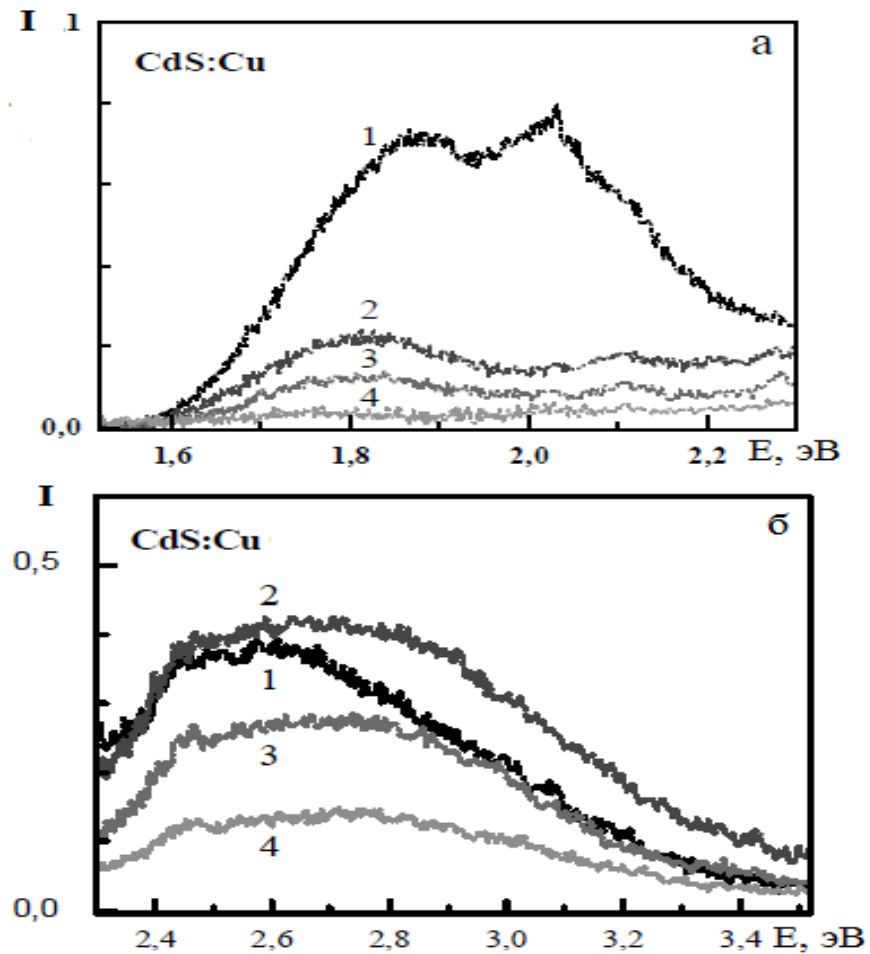


Рисунок 1.14. а, б. Спектри домішкової (а) і екситонної (б) фотолюмінесценції нелегованих (1) і легованих міддю (2 - 4) НК CdS.

$$T = 300 \text{ K. [35]}$$

Істотно інші зміни домішкової фотолюмінесценції нанокластерів сульфїду кадмію спостерігалися при легуванні атомами Zn (рисунок 1.15, а). У цьому випадку інтенсивність ФЛ зростає в усьому інтервалі  $N_{\text{Zn}}$  від 2% до 10% (криві 7 - 9, рис. 1.15, а). При  $N_{\text{Zn}} = 10\%$  інтенсивність домішкової фотолюмінесценції зростає більш ніж удвічі (крива 9, рис. 1.15, а). Такі зміни домішкової ФЛ свідчать про те, що атоми Zn не пасивують обірвані зв'язки на поверхні нанокластеру, а, проникають в його об'єм і створюють додаткові поверхневі дефекти - центри випромінювальної рекомбінації.

Цікаво, що інтенсивність екситонної фотолюмінесценції істотно зростає, але тільки при малих значеннях цинку. При  $N_{Zn} = 1\%$  інтенсивність екситонної ФЛ зростає приблизно втричі при подальшому збільшенні  $N_{Zn}$  інтенсивність екситонної фотолюмінесценції падає і при  $N_{Zn} = 5\%$  вона стає менше, ніж в нелегованому зразку сульфїду кадмію. Таким чином, отримані авторами [35] результати свідчать про те, що атоми цинку проникають всередину нанокластеру сульфїду кадмію, збільшуючи при цьому концентрацію поверхневих випромінюючих центрів дефектного походження.

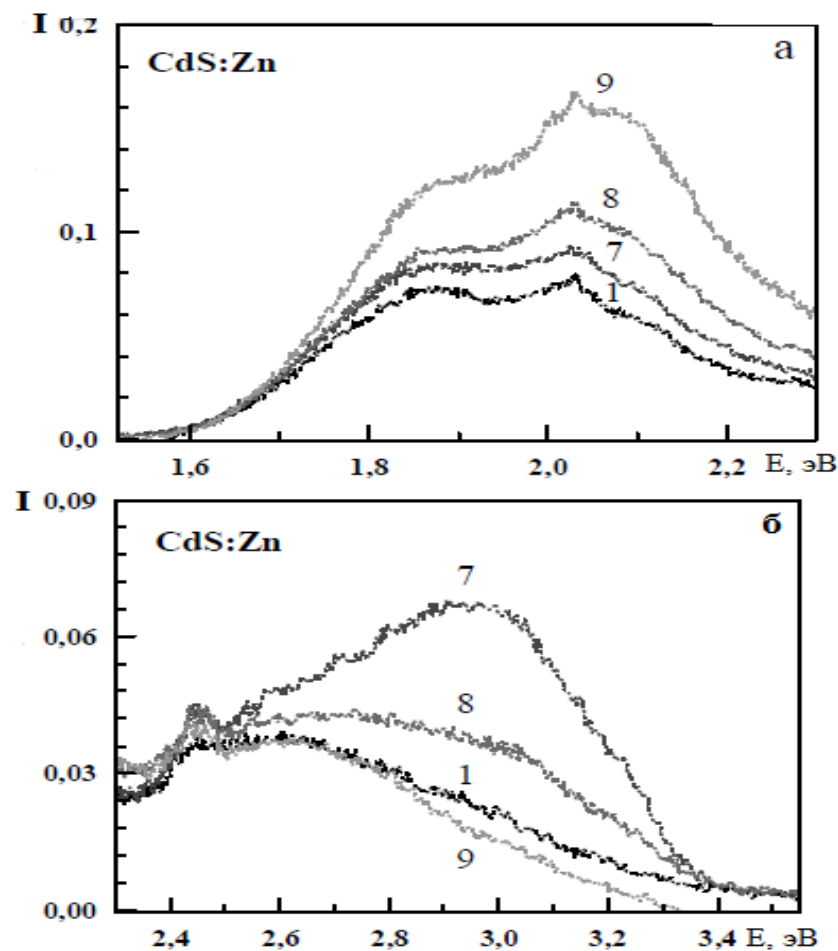


Рисунок 1.15. а, б. Спектри домішкової (а) і екситонної (б) фотолюмінесценції нелегованих (1) і легованих цинком (7 - 9) НК CdS.

$$T = 300 \text{ K.}$$

В роботі [37] нанокристали сульфїду кадмію леговані марганцем були отримані колоїдно - хімічним методом з водних розчинів солей нітрату кадмію

( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), сульфїду натрію ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) та хлориду марганцю ( $\text{MnCl}_2$ ). В 5% водному розчині желатини за технологією [38]. У спектрі оптичного поглинання отриманих зразків не спостерігалось зміщення між легованим і нелегованої зразками. Це свідчить про те, що іони домішки Mn не впливають на ширину забороненої зони нанокристалів. Розмір нанокристалів визначався по енергії першого оптичного переходу на підставі теорії міжзонного поглинання і склав 4 - 5 нм.

У спектрах фотолюмінесценції нанокристалів спостерігалась широка смуга з  $h\nu_{\text{max}} = 1,85 - 1,88$  еВ (рисунок 1.16, крива 1). При введенні домішки смуга люмінесценції змістилася в бік великих енергій. Спостережувана люмінесценція  $\text{CdS: Mn}^{2+}$  складалася з декількох смуг, а саме: власної люмінесценції  $\text{CdS}$ , і люмінесценції іонів  $\text{Mn}^{2+}$ , яка локалізована в області 2,1 еВ ( $\lambda_{\text{max}} = 585$  нм).

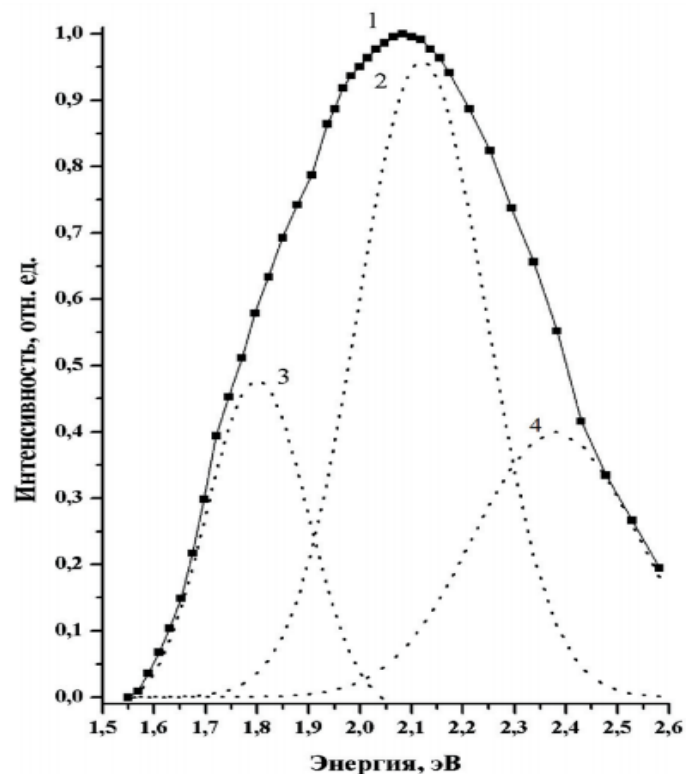


Рисунок 1.16. Спектр фотолюмінесценції нанокристалів  $\text{CdS: Mn}^{2+}$ . [37]

При аналізі складної смуги фотолюмінесценції апроксимували спостережувану смугу трьома смугами гаусовської форми (рис. 1.16, крива 2, 3, 4). В результаті аналізу отриманих авторами [37] експериментальних даних встановлено, що марганцеві центри, відповідальні за смугу люмінесценції  $\lambda_{\max} = 585$  нм, збуджуються за рахунок резонансного механізму передачі енергії від центрів, локалізованих на поверхні нелегованих нанокристалів сульфід кадмію. Це підтверджується наступними встановленими фактами: 1) температурна залежність інтенсивності фотолюмінесценції смуги  $\lambda_{\max} = 580$  і 650 нм. мають однакову енергію активації; 2) розмір синтезованих нанокристалів дорівнює 4 - 5 нм., що забезпечує виконання необхідної умови для резонансної взаємодії центрів; 3) зі збільшенням інтенсивності марганцевої смуги  $\lambda_{\max} = 580$  нм. інтенсивність смуги  $\lambda_{\max} = 650$  нм. зменшується, що є доказом участі в рекомбінаційних процесах донорних центрів однакової природи, а саме, поверхневих станів.

#### **1.3.4. Оптичні і люмінесцентні властивості наноструктур типу ядро-оболонка.**

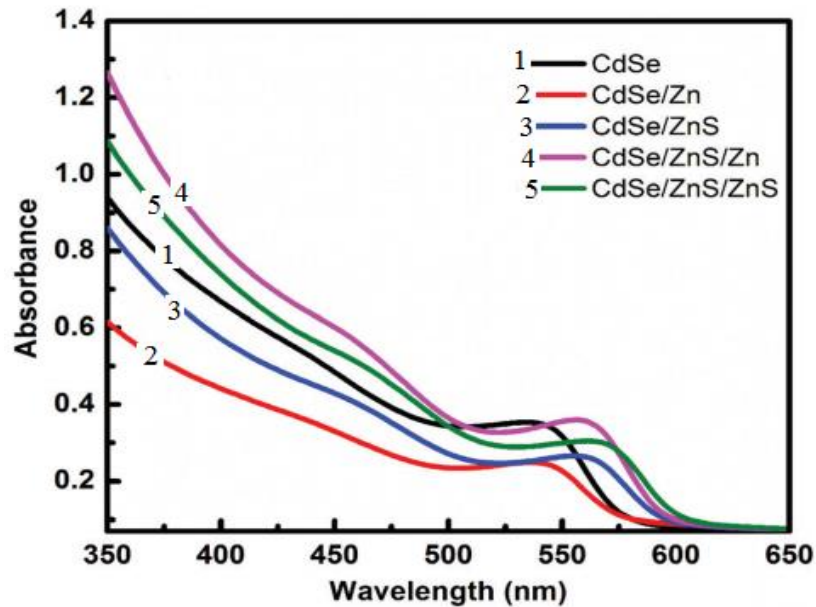
Конфігурація ядро - оболонка, утворена зростанням напівпровідникового верхнього шару поверх напівпровідникової КТ ядра, є досить перспективною для практичного застосування. Такі структури можуть використовуватися як в випромінювальних приладах так і в фотоелектричних. Одним з основних обмежень таких структур являється погіршення їх властивостей, при збільшенні товщини з причини неузгодженості постійних кристалічної ґратки між ядром та оболонкою. Наприклад, [52] досліджували вплив неузгодженості ґраток на зростання і електронні властивості нанокристалу з оболонкою InAs. Були досліджені різні матеріали оболонки з різними значеннями неузгодженості ґраток, від майже нуля для оболонки з селеніду кадмію до 10,7% для оболонки з сульфід цинку. Квантовий вихід фотолюмінесценції

наноструктури InAs / CdSe збільшився до 20% в порівнянні з 8% для наноструктури InAs / ZnS. Це пов'язано з дуже великою неузгодженістю постійних кристалічної ґратки між ZnS і InAs. В такій гетероструктурі можуть утворюватися тріщини на ранній стадії зростання на межі розділу InAs / ZnS через велику деформацію. Аналогічні результати спостерігалися в наноструктурах CdSe / CdS і CdSe / ZnS [53].

Невідповідність кристалічної ґратки серйозно обмежує можливість нарощування на ядрі оболонки значної товщини, без появи дефектів, які погіршують якість фотолюмінесценції. Для усунення цього недоліку синтезується ядро – багато – оболонкова наноструктура, в якій ядро покрито оболонками, що складаються з послідовних шарів двох або трьох напівпровідників з поступово зростаючими невідповідностями параметрів кристалічної ґратки. Шар адаптації параметрів ґратки, розташований між нанокристалом ядра і зовнішньою оболонкою, дозволяє поступово знімати напругу. Таким чином, структурні дефекти можуть бути мінімізовані, а ефективність і стабільність фотолюмінесценції можуть бути значно покращені. Ця стратегія використовувалася в системі CdSe / ZnSe - ZnS ядро - оболонка - оболонка. Для ZnSe і ZnS неузгодженість ґраток відносно CdSe становить 7% і 10,7% відповідно. В гетероструктурі CdSe / ZnSe - ZnS ядро - оболонка - оболонка, проміжний шар селеніду цинку діяв як шар адаптації параметру ґратки, який зменшував структурні дефекти при епітаксимальному нарощуванні оболонки ZnS [54]. Система CdSe / ZnSe - ZnS показала більш високу стабільність в процесі фотоокислення в порівнянні зі структурою CdS / ZnSe ядро - оболонка і більш високу ефективність фотолюмінесценції, ніж наноструктура CdSe / ZnS. Ця стратегія також була використана при створенні гетероструктури CdSe / CdS - ZnS ядро - оболонка - оболонка [55].

Оптичні властивості наноструктур типу ядро - оболонка і ядро - багатошарова оболонка значним чином залежить від складу. Також в таких гетероструктурах має значення товщина оболонки критичне значення якої в

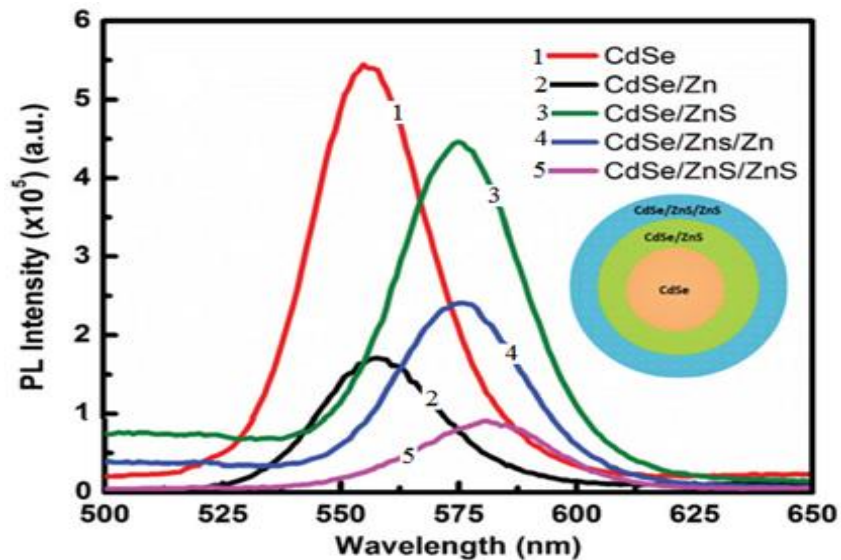
різних джерелах різне, через відмінності параметрів напівпровідників, проте всі вони відзначають падіння фотолюмінесценції при перетині даного критичного значення. На рисунку 1.17 [56] показані спектри поглинання квантових точок CdSe, CdSe / ZnS / ZnS в розчині. Максимум поглинання CdSe / ZnS / ZnS змістився з 540 до 570 нм. відносно ядра CdSe. Ці червоні зсуви поглинання пояснюються збільшенням розміру квантових точок при нарощуванні додаткових слоїв оболонки. Так само повідомлялося, що витік екситонів впливає на енергію утримання носіїв заряду [58]. Край поглинання відносно гострий, що вказує на вузький розподіл КТ CdSe, CdSe / ZnS / ZnS за розмірами.



*Рисунок 1.17 Спектри поглинання КТ CdSe / ZnS / ZnS ядро - багатошарова оболонка, диспергованих в толуолі при кімнатній температурі. [56]*

Як показано на рисунку 1.18, спектр фотолюмінесценції ядра квантової точки досягає максимуму при 555 нм. і зсуваються при додаванні оболонок навколо ядра, аналогічно спектрам поглинання. Для CdSe / ZnS / ZnS з 555 нм. до 582 нм. точно так же повна ширина на напіввисоті (FWHM) і стоксів зсув

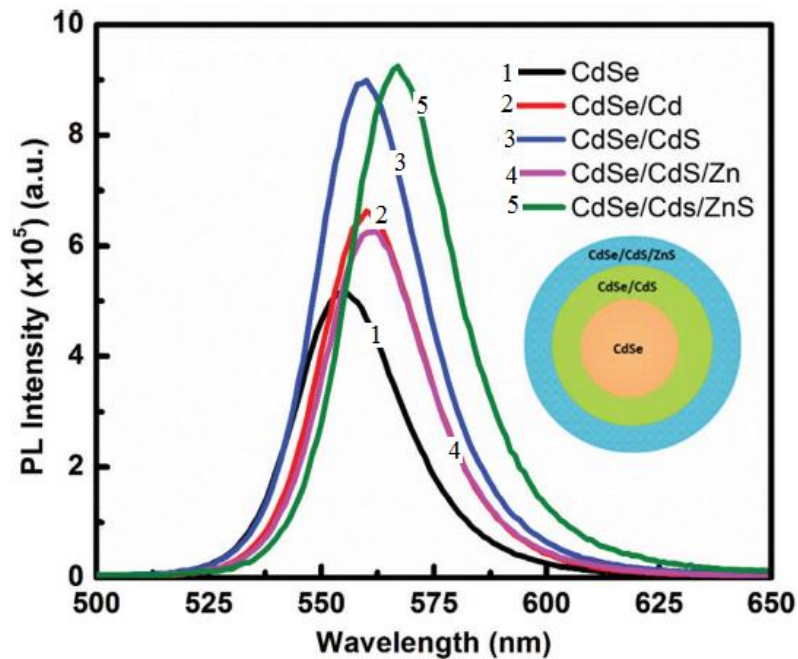
також змінювалися з товщиною оболонки. Розрахункова енергія квантового виходу фотолюмінесценції для квантових точок селеніду кадмію склала приблизно 23%. Додавання оболонок навколо ядра призвело до збільшення енергії квантового виходу випромінювання. Оболонки з ZnS пасивують і ефективно інкапсулюють поверхневі дефекти, тим самим зменшуючи поверхневу рекомбінацію. Таким чином, перехідні шари CdS / ZnS і ZnS / ZnS грають важливу роль в отриманні якісних квантових точок. Розрахункові значення енергії квантового виходу фотолюмінесценції збільшилися з 34% до 38% при отриманні квантових точок CdSe / ZnS / ZnS з наноструктур CdSe / ZnS.



*Рисунок 1.18 ФЛ КТ CdSe / ZnS / ZnS ядро - багатощарова оболонка, диспергованих в толуолі при кімнатній температурі. [56]*

На рисунку 1.19 представлені спектри фотолюмінесценції квантових точок CdSe / CdS / ZnS максимума зміщуються від 555 нм. до 568 нм. При збільшенні пасивуючого шару енергія квантового виходу випромінювання збільшилася з 23% (для CdSe) до 37% (для CdSe / CdS) і, нарешті, до 41% (для CdSe / CdS / ZnS). Це пов'язано з тим що шар оболонки сульфід кадмію

ефективно знижує напругу і усуває дефекти (наприклад, дислокації) і напруги між ядром CdSe і оболонкою ZnS.



*Рисунок 1.20 ФЛ КТ CdSe / CdS / ZnS ядро - багатошарова оболонка, диспергованих в толуолі при кімнатній температурі. [56]*

Отримані наноструктури CdSe / CdS / ZnS також тестувалися в якості перетворювачів кольору для УФ – світлодіоду з довжиною хвилі випромінювання 390 нм. Середній показник ефективності перетворення потужності (ЕПП) чотирьох випробувальних зразків склав 48% при потужності збудження 5 мВт: це досить висока ефективність порівняно з такою у комерційних червоних неорганічних люмінофорів, які зазвичай показують нижче 30% (ЕПП). Також наноструктури ядро – оболонка – оболонка CdSe / CdS / ZnS продемонстрували високий рівень стабільності та інтенсивності випромінювання після тривалого (330 годин) УФ опромінення, в порівнянні з КТ CdSe та наноструктурою CdSe/ZnS. В яких спостерігалися як зміна довжини хвилі випромінювання так і значне падіння яскравості світіння після опромінення ультрафіолетом протягом 144 годин [57].



## Висновки до розділу 1

Аналіз літературних даних пов'язаних з дослідженнями напівпровідникових наноструктур  $A_2B_6$  показав, що значний інтерес до них обумовлений унікальним поєднанням люмінесцентних та оптичних властивостей, які широко застосовуються в різноманітних технологічних процесах, таких як виготовлення світлофільтрів, люмінофорів, напівпровідникових лазерів, фоторезисторів, світлодіодів, точкових транзисторів, детекторів елементарних частинок і біосенсорів. Особливий інтерес викликають наночастинки і наноструктури, так як при переході від макрооб'єктів до нанооб'єктів виникає «квантово - розмірний ефект», який значно змінює оптичні, структурні, адсорбційні та інші характеристики цих матеріалів.

Важливим аспектом розробки технологічних процесів виробництва напівпровідникових приладів, є дослідження способів модифікації квантових точок. Серед цих способів можна виділити легування, як один з найстаріших способів модифікації властивостей матеріалів, але при цьому все ще повністю невивченим. Відносно новим, проте перспективним та що швидко розвивається, способом можна вважати нарощування оболонки поверх наночастинок, як з матеріалу тієї ж напівпровідникової групи, так і з інших груп.

При розгляді літературних джерел, пов'язаних з наноструктурами типу ядро – оболонка в більшості статей використовувався двох стадійний метод синтезу. Тому стало цікавим отримати та дослідити наноструктури типу ядро – оболонка за допомогою одно стадійного методу синтезу.

З огляду на вище викладені факти, вивчення впливу технологічних процесів синтезу і модифікації, на оптичні і люмінесцентні властивості наночастинок є актуальним для науково технічного процесу в цілому, і для виробництва напівпровідникових приладів зокрема.

## Розділ 2. Технологія отримання нанокристалів CdS і наноструктур на його основі.

Колоїдні наночастинки вже довгий час привертають велику увагу через їх нові властивості та потенціал застосування у різноманітних сферах. Раніше зусилля дослідників були спрямовані на розробку методів отримання квантових точок одного розміру. Тепер, з появою нових методів синтезу, можна синтезувати їх не тільки в однорідних розмірах, але і в бажаних формах, таких як стержні, трубки, куби, призми і т. д. [59]. Досягнення в методах синтезу дозволили створити принципово нові структури, такі як частки ядро – оболонка, порожнисті частинки, колоїдні кристали та ін.

Були розроблені численні методи синтезу наночастинок ядро – оболонка. Отримання таких наночастинок включає в себе багатоетапну процедуру синтезу. Для цього потрібні строго контрольовані і чутливі етапи синтезу, щоб гарантувати повне покриття частинок ядра матеріалом оболонки. Існують різні методи виготовлення наноструктур ядро – оболонка, наприклад: осадження, прищеплена полімеризація, мікроемульсія, зворотна міцела, золь – гель конденсація, метод пошарового адсорбції та ін. для контролю товщини і однорідності покриття. Якщо реакція не контролюється належним чином, це в кінцевому підсумку призводить до агрегації частинок ядра, утворення окремих частинок матеріалу оболонки або неповного покриття.

Один з методів отримання наноструктур ядро – оболонка полягає в роздільному синтезі частинок ядра і оболонки. Потім частинки оболонки можуть бути закріплені на ядрах за допомогою спеціальних процедур. У цьому методі поверхню частинок серцевини часто модифікують біфункціональними молекулами, щоб збільшити покриття матеріалом оболонки їх поверхні. Також можливо виготовляти наночастки ядро – оболонка без функціоналізації частинок ядра. У цьому випадку матеріали серечника і оболонки

підбираються таким чином щоб на них утворювалися протилежні заряди, щоб зв'язати їх разом за рахунок електростатичного притягання [60].

У другому підході, відомому як контрольоване осадження, синтез частинок оболонки може здійснюватися в присутності ядер. Наночастинки ядра діють як ядра, і гідролізований матеріал оболонки конденсується на цих ядрах, утворюючи нанооболонку [61]. Концентрації реагенту і кількість доданих частинок ядра відіграють важливу роль у визначенні товщини оболонки. При такому підході наночастинки серцевини синтезуються окремо потім очищуються, розчиняються в воді або іншому стабілізаторі після чого проводиться нарощування оболонки. Можливе також нарощування оболонки одразу після утворення НК ядра без процедури очищення, але такий метод нерозповсюджений.

В даній дисертаційній роботі нанокристали сульфіді кадмію було отримано за методикою золь – гель технології, яка, як показано в параграфі 1.2.1, є оптимальною по співвідношенню простоти та ефективності технологічного процесу отримання, а також, порівняно, низьким витратам на виробництво. Золь - гелевий метод отримання нанокристалів легованих домішками є простим та вельми ефективним для їх отримання, завдяки тому що дозволяє провадити легування нанокристалу безпосередньо при його рості. Це дозволяє отримати вже леговані нанокристали, без необхідності проведення додаткових технологічних процесів легування. Також цей метод зручний та ефективний при необхідності отримання легованих матеріалів нанометрових розмірів.

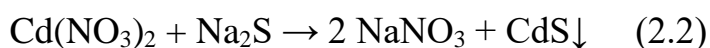
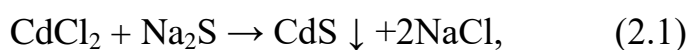
Окрім цього при розгляді літературних джерел, пов'язаних з наноструктурами типу ядро – оболонка в більшості статей використовувався двох стадійний метод синтезу. Тому стало цікавим отримати квантові точки типу ядро – оболонка одно стадійним методом, тобто наростити оболонку без

переривання процесу синтезу. Золь – гель метод якраз дозволяє провести такий синтез наноструктури.

В роботі досліджувалися нанокристали сульфїду кадмію та сульфїду цинку, отримані з комерційних реактивів «Beijing Reagent Company» та «Симеста ваал». Як джерело іонів кадмію виступав хлорид кадмію ( $\text{CdCl}_2$ ) або нітрат кадмію ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), для отримання іонів цинку використовувався хлорид цинку ( $\text{ZnCl}_2$ ), а іонів сірки - сульфід натрію ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Реакції синтезу наночастинок здійснювалися в стабілізуючому розчині желатину.

Використання желатини обумовлено тим що наночастинки володіють високою вільною енергією через їх великі площі поверхні відносно об'єму. Щоб звести її до мінімуму, вони об'єднуються з утворенням більш великих часток. Саме тому потрібен стабілізатор який стримує агрегацію наночастинок.

Синтез квантових точок проводився наступним чином в водний розчин желатину додавався водний розчин  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  або  $\text{CdCl}_2$  з наступним перемішуванням протягом 10 хвилин, після чого додавався по краплях водний розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ . Реакція синтезу відбувалася протягом 20 хвилин при температурі  $40^\circ\text{C}$  при безперервному перемішуванні. У міру протікання реакції колір розчину змінювався від прозорого до рожевого, або світло – жовтого в залежності від реакції синтезу та модифікування нанокристалів. Реакції синтезу мають наступний вигляд:



Для того щоб підтвердити утворення наночастинок було проведено дослідження, виконане за допомогою методу скануючої електронної

мікроскопії. СЕМ - зображення зразка CdS без модифікування представлено на рисунку 2.1, де видно утворення наночастинок розміром 3 - 6 нм. (рис. 2.1).

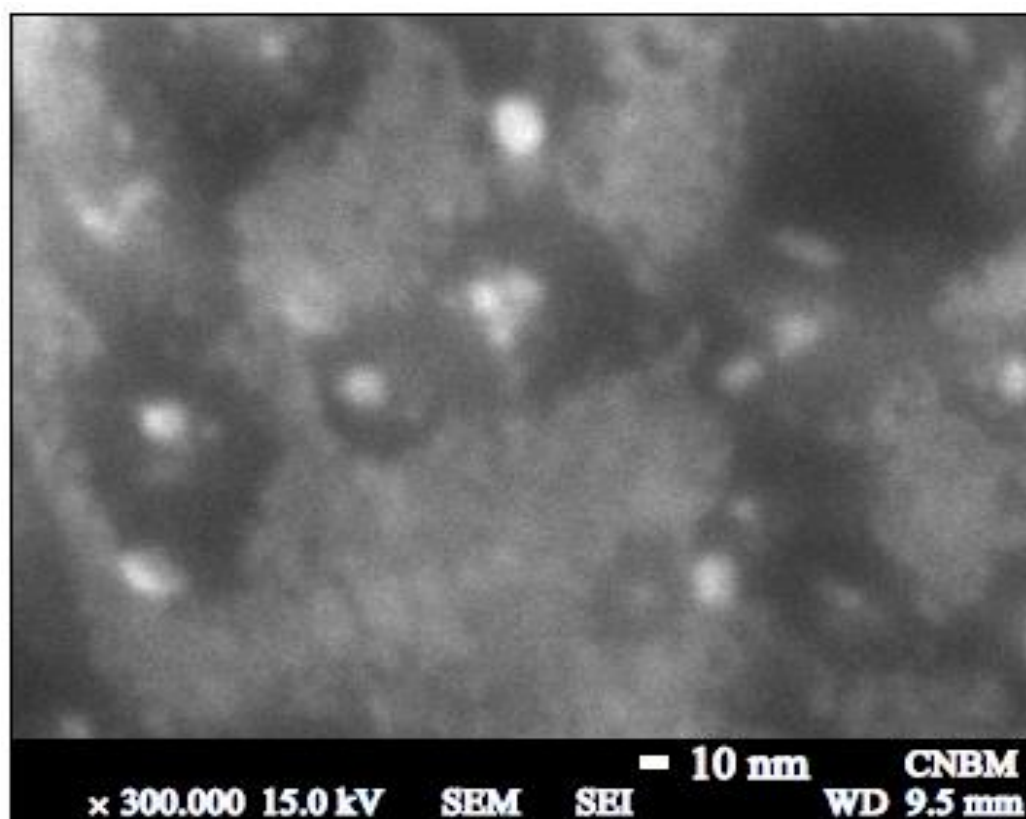
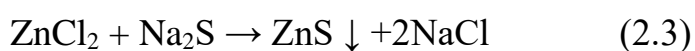


Рисунок 2.1. СЕМ-зображення нанокристалів CdS.

Синтез нанокристалів сульфїду цинку проводився так само як і сульфїду кадмію. У водний розчин желатини додавався водний розчин хлориду цинку ( $ZnCl_2$ ) та перемішувався протягом 10 хвилин, після чого додавався по краплях водний розчину  $Na_2S$ . Реакція синтезу відбувалася протягом 20 хвилин при температурі  $40^\circ C$  при безперервному перемішуванні, хімічне рівняння реакції має наступний вигляд:



На відміну від синтезу нанокристалів сульфїду кадмію, при синтезі сульфїду цинку розчин не змінював свій колір та залишався прозорим.

## 2.1. Вплив технологічних факторів на синтез нанокристалів CdS.

Реакції модифікування квантових точок (легування, нарощування оболонки) проводилися *in situ* тобто модифікація квантових точок проводиться без переривань процесу синтезу, під час (у випадку легування), або відразу після (у випадку нарощування оболонки), закінчення утворення наночастинок сульфід кадмію, про що свідчила характерна зміна колоїдного розчину з прозорого на яскраво жовтий або рожевий.

Також слід відмітити що, на відміну від методів синтезу структур ядро – оболонка описаних у розділі 1.2.2 які включають декілька стадій послідовного синтезу та очищення за допомогою центрифугування, одностадійний метод синтезу використаний нами є більш технічно простим та витрачає менше часу.

Після закінчення процесів синтезу та модифікування колоїдний розчин охолоджувався, розрихлювався та декілька разів промивався дистильованою водою, щоб позбавитись від побічних продуктів реакції. Далі колоїдний розчин наночастинок наносився на кварцову підкладку і поміщався в термостат до висихання полімерної плівки, або поміщався в кварцову кювету для проведення подальших досліджень. Для проведення досліджень методами рентгенівської дифракції та скануючої електронної мікроскопії (SEM) розчин наносився на кремнієві підкладки.

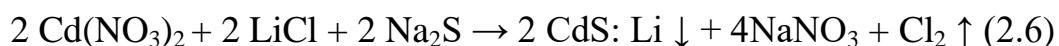
Частина отриманих зразків зберігалася у вигляді колоїдного желатинового розчину в холодильнику, це було зроблено щоб перевірити наявність змін оптичних та люмінесцентних властивостей зразків при тривалому зберіганні.

## 2.2. Легування нанокристалів CdS атомами металів Zn, Cu, Li.

Легування квантових точок міддю, цинком і літієм проводили *in situ* тобто в процесі росту нанокристалу, за рахунок присутності атомів домішки в реакційному об'ємі.

У водний розчин відповідної молярної концентрації хлориду кадмію додавався водний розчин відповідної молярної концентрації хлориду цинку або хлориду міді після чого додавався водний розчин сульфід натрію. Молярні концентрації реагентів підбиралися таким чином щоб всі прекурсори прореагували і їх не залишилося в колоїдному розчині.

Легування нанокристалів сульфід кадмію літієм проводилося таким чином: в розчин 5% желатину додавали водний розчин нітрату кадмію  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (0.2 моль / л) і водний розчин хлориду літію ( $\text{LiCl}$ ) (0.2 моль / л) з наступним перемішуванням протягом 10 хвилин. В отриманий розчин по краплях додавали водний розчин сульфід натрію  $\text{Na}_2\text{S}$  (0.2 моль / л). Процес здійснювався при безперервному перемішуванні протягом 20 хвилин при температурі 40°C. В кінці реакції розчин набував яскраво жовтого кольору. Хімічні рівняння синтезу мають такий вигляд:



На рентгенівських дифрактограмах домінуючими виявлені піки, які відповідають площинам (100), (002), (102), (110), (103) в нанокристалах сульфід кадмію (рисунок 2.2, а). Аналогічні площини були виявлені в нанокристалах сульфід кадмію легуваних цинком (рис. 2.2, б) та нанокристалах сульфід кадмію легуваних міддю (рис. 2.2, с).

Сульфід кадмію кристалізується у двох фазах: кубічній (сфалерит) і гексагональній (вюрцит). Сфалеритна структура CdS є стабільною при низьких температурах і має параметр ґратки  $a = 5,8250 \text{ \AA}$ . Гексагональна високотемпературна структура CdS має параметри  $a = 4,1368 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,7163 \text{ \AA}$ . Враховуючи що на рентгенівських дифрактограмах домінуючими являються піки які відповідають кубічній кристалічній структурі, а також відсутність піків гексагональної структури можна зробити висновок що отримані нанокристали мають гексагональну кристалічну структуру.

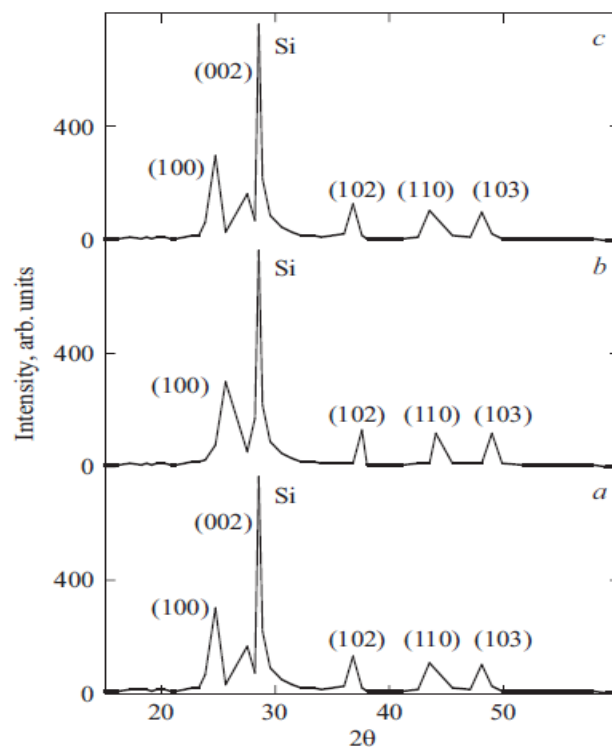


Рисунок 2.2. Рентгенівські дифрактограми нанокристалів CdS (a), CdS: Cu (b) і CdS: Zn (c).

Відсутність змін в розподілі максимумів рентгенівських дифрактограм при порівнянні нелегованих нанокристалів сульфиду кадмію з легованими цинком і міддю пояснюється відсутністю значного впливу атомів домішок на кристалічну структуру нанокристалів. Отже при легуванні атоми домішки займають вакантні місця в кристалічній ґратці, або вбудовуються у міжвузля



не змінюючи структури елементарної комірки НК CdS. Тобто при легуванні нанокристалів сульфїду кадмію цинком та міддю зберігається кубїчна кристалїчна структура.

### 2.3. Синтез нанокристалів CdS і наноструктур типу ядро - оболонка

#### CdS / ZnS методом золь – гель технологїї.

Нарощування оболонки поверх квантової точки сульфїду кадмію проводилося в одно стадїйному технологїчному процесї, без його переривання. Пїсля вирощування нанокристалів CdS процес синтезу яких описаний на початку роздїлу рївняння 2.2, не перериваючи процес, в колоїдний розчин желатину який мїстив наночастинки сульфїду кадмію було додано водний розчин хлориду цинку ( $ZnCl_2$ ) (0,25 моль / л.) Для рїзних зразків додавалася рїзна кїлькїсть (1,5; 2,5; 3,5; 5; 7,5) мл., та 2,5 мл. водного розчину сульфїду натрію ( $Na_2S$ ) (0.25 моль / л) одночасно. При синтезї зразків для перевїрки впливу товщини оболонки на оптичні та фотолюмінісцентні властивостї наноструктур ядро – оболонка, додатково додавалося ще (1; 2; 3; 4; 5) мл., водного розчину сульфїду натрію ( $Na_2S$ ) з молярною концентрацїєю (0.25 моль / л). При безперервному перемїшуванні розчину протягом 10 хвилин колїр розчину змїнився з помаранчевого на яскраво - жовтий. Хїмїчне рївняння синтезу має наступний вигляд:

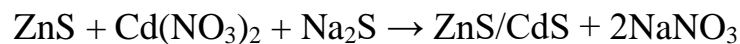


Також було проведено синтез зразків в яких поверх напївпровідника з бїльшою шириною забороненої зони (ZnS) було нарощено оболонку напївпровідника з меншою шириною забороненої зони (CdS).

Нарощування оболонки поверх квантової точки сульфїду цинку проводилося в одно стадїйному технологїчному процесї, без його

переривання. Після вирощування нанокристалів ZnS процес синтезу яких описаний на початку розділу рівняння 2.3, не перериваючи процес, в колоїдний розчин желатину який містив наночастинки сульфїду цинку було додано водний розчин нітрату кадмію ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) (0,25 моль / л.) Для різних зразків додавалася різна кількість (1,5; 2,5; 5) мл., та 2,5 мл. водного розчину сульфїду натрію ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (0.25 моль / л) одночасно. При безперервному перемішуванні розчину протягом 10 хвилин.

При нарощуванні оболонки сульфїду кадмію поверх ядра сульфїду цинку колір колоїдного розчину не змінювався, це свідчить про відсутність утворення НК CdS у вільному вигляді в колоїдному розчині. Хімічне рівняння синтезу має наступний вигляд:



Схематичне зображення установки для синтезу зразків представлено на рисунку 2.3.

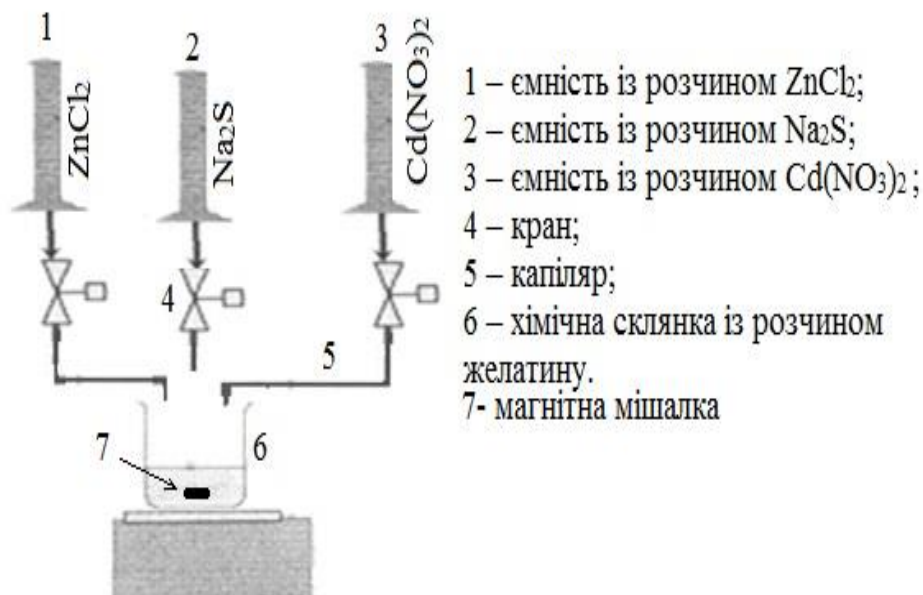


Рисунок 2.3 Схематичне зображення установки для синтезу зразків золь – гель методом.

## Висновки до розділу 2

У цьому розділі представлені методи синтезу квантових точок CdS, з використанням як нітрату кадмію ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), так і хлориду кадмію ( $\text{CdCl}_2$ ). Описано способи модифікації наночастинок CdS, за допомогою легування і нарощування оболонки. Аргументовано причини вибору технологічного методу синтезу та модифікування наночастинок сульфід кадмію. Наведено SEM - знімки, які підтверджують утворення наночастинок CdS (3 - 6 нм.).

Представлено рентгенівські дифрактограми зразків нанокристалів сульфід кадмію легуваних цинком та міддю. Порівняння розподілу максимумів на дифрактограмах, для нанокристалів сульфід кадмію нелегованих та легуваних цинком і міддю демонструє відсутність впливу атомів домішки на кристалічну структуру нанокристалу CdS.

Продемонстровано можливість отримання наноструктур CdS / ZnS, в желатиновій матриці золь – гель методом, в межах одного технологічного процесу без його переривання.

### Розділ 3. Оптичні властивості синтезованих зразків.

Для дослідження нанокристалів і визначення їх фізичних параметрів використовуються методи, які не руйнують структуру та властивості кристалів. Найчастіше це електронно – мікроскопічні, рентгеноструктурні та оптичні методи [62]. У попередньому розділі було представлено результати отримані за допомогою електронно – мікроскопічних та рентгеноструктурних досліджень.

Поглинання світла наночастинками, в порівнянні з макроскопічними твердими тілами, має ряд особливостей . Експериментально найвиразніше вони виявляються при вивченні великого числа частинок. Так, колоїдні розчини і гранульовані плівки можуть мати інтенсивне забарвлення внаслідок специфічних оптичних властивостей наночастинок. При поглинанні світла тонкозернистими плівками металів у видимій частині спектру з'являються піки поглинання, які відсутні у масивних металів, в яких оптичне поглинання електронами провідності відбувається в широкому діапазоні довжин хвиль  $\lambda$ . Ще однією особливістю гранульованих плівок є зменшення їх поглинання при переході з видимої в інфрачервону область спектру на відміну від суцільних металевих плівок, у яких воно росте зі збільшенням довжини хвилі.

У напівпровіднику енергія міжмолекулярних взаємодій велика. Тому при описі електронних властивостей макроскопічний напівпровідниковий кристал можна розглядати як одну велику молекулу [63]. Електронне збудження напівпровідникових кристалів призводить до утворення слабо зв'язаної електронно – діркової пари – екситону. Область локалізації екситону може у багато разів перевершувати період кристалічної решітки напівпровідника. Зменшення напівпровідникового кристалу до розмірів, порівнюваних з розмірами екситону, впливає на його властивості. Для напівпровідників борівський радіус екситону змінюється в широких межах – від 4,5 нм. для ZnSe до 15 нм. для InP, слід відзначити що чим більше

борівський радіус екситону тим менше ширина забороненої зони. Енергія електронного збудження ізольованої молекули зазвичай помітно більше енергії міжзонного переходу (ширини забороненої зони) в макроскопічному напівпровіднику. Звідси випливає, що при переході від кристалу до молекули, тобто при зменшенні частки повинна існувати область розмірів, в якій енергія електронного збудження плавно змінюється від меншого значення до більшого. Інакше кажучи, зменшення розміру напівпровідникових наночастинок має супроводжуватися зміщенням смуги поглинання в високочастотну область. Цей ефект проявляється в блакитному зміщенні екситонної смуги поглинання напівпровідникових наночастинок при зменшенні їх розмірів.

Оптичними методами найчастіше визначається розмір наночастинок за спектрами поглинання. Використання методів визначення параметрів напівпровідникових нанокристалів, вирощених в прозорих діелектричних матрицях, за допомогою поглинання базується на таких основних положеннях [62]:

- Властивості окремо взятого нанокристалу можна досліджувати обмеженим числом методів, таких як метод електронної мікроскопії та оже – спектроскопії . Використання ж оптичних методів в цьому випадку обмежено недостатньою їх чутливістю. Тому, на практиці мають справу з дослідженням структур, які містять велику сукупність нанокристалів. До них належать, наприклад, нанокристали CdS, CdSe, вирощені в матрицях боросилікатного скла, поліметилметакрилату, більш широкозонних напівпровідників.
- У колоїдних розчинах НК існує дисперсія розмірів яка обумовлює можливість визначення тільки середніх значень параметрів, що належить нанокристалом.

- Аналіз спектрів поглинання ґрунтується на використанні теорії Ефроса [63]. При цьому вважається, що при переході від об'ємного матеріалу до нанокристалів константи напівпровідника не змінюються.

Представлені в цьому та наступному розділах результати були опубліковані в [71],[94],[103]. Також вони були представлені на конференціях, в тому числі міжнародних в рамках апробації отриманих експериментальних даних при виконанні дисертаційної роботи.

### **3.1 Оптичні властивості КТ CdS легованих домішковими металами: Zn, Cu, Li.**

Легування напівпровідника вводить в кристал дозволені енергетичні стани в межах забороненої зони, але дуже близько до енергетичної зони, що відповідає типу легуючої домішки. Іншими словами, електронно – донорні домішки створюють енергетичні стани поблизу зони провідності, в той час як електронно – акцепторні домішки створюють стани близько валентної зони. Зазор між цими енергетичними станами і найближчою енергетичною зоною зазвичай називається енергією зв'язку вузла домішки або  $E_B$  та є відносно невеликим. Наприклад,  $E_B$  для бору в об'ємі кремнію становить 0,045 еВ порівняно з шириною забороненої зони кремнію приблизно 1,12 еВ. Оскільки  $E_B$  настільки невелика, кімнатна температура являється досить високою, щоб термічно іонізувати практично всі легуючі атоми і створити вільні носії заряду в зоні провідності або валентній зоні.

Легуючі домішки також володіють важливим ефектом зсуву енергетичних зон відносно рівню Фермі. Енергетична зона, яка відповідає легуючій домішці з найбільшою концентрацією, закінчується ближче до рівня Фермі. Оскільки рівень Фермі повинен залишатися постійним в системі та термодинамічній рівновазі, накладення шарів матеріалів з різними

властивостями призводить до безлічі корисних електричних властивостей, викликаних вигином енергетичних зон, якщо інтерфейси можуть бути виконані досить чисто. Наприклад, властивості  $p - n$  – переходу обумовлені вигином смуги, який відбувається в результаті необхідності вибудовування смуги в контактуючих областях матеріалу  $p$  – типу та  $n$  – типу.

У більшості випадків в отриманому легованому напівпровіднику будуть присутні багато типів домішок. Якщо в напівпровіднику присутня рівна кількість донорів і акцепторів, додаткові утворені електрони, надані донором, будуть використовуватися для заповнення розірваних зв'язків через наявність акцептору, так що легування не дає вільних носіїв будь – якого типу. Це явище відоме як компенсація і виникає на  $p - n$  переході в переважній більшості напівпровідникових пристроїв. Часткова компенсація, коли кількість донорів перевищує кількість акцепторів, або навпаки, дозволяє виробникам пристроїв багаторазово змінювати (інвертувати) тип даної частини матеріалу шляхом послідовного застосування більш високих доз легуючих домішок, так зване контрдопування. Більшість сучасних напівпровідників виготовляються шляхом послідовних етапів селективного контрдопування для створення необхідних областей  $P$  та  $N$  типу.

Враховуючи те що легування вносить зміни в валентну зону та зону провідності напівпровідника, впливаючи на його оптичні і люмінесцентні властивості. Використання легованих напівпровідників у оптичних пристроях потребує вивчення впливу легуючої домішки на властивості поглинання та випромінювання такого напівпровідника. Зокрема, це стосується питання щодо типу створюваних домішкою дефектів та місць їх локалізації, а саме, в об'ємі або на поверхні. Залежність зміни властивостей від легуючого елементу, та механізму його вбудовування в кристалічну ґратку. Також цікавим є те як локалізація дефектів створюваних домішкою, впливає на оптичні властивості напівпровідникового наноматеріалу. Слід зазначити що вплив легування на

квантові точки, нанокристали та інші нанорозмірні об'єкти проявляється більш сильно, за рахунок того що навіть один атом домішки викликає значний рівень легovanості матеріалу.

Спектри оптичної щільності вимірювалися за допомогою монохроматору МДР - 6 с дифракційними ґратками 1200 штр. / мм. для видимої області спектру і 600 штр. / мм. для інфрачервоної області спектру. Як приймач випромінювання для видимої області спектру використовувався фотоелектронний помножувач ФЕП - 100. Реєстрація ІЧ - випромінювання здійснювалася ІЧ - фоторезистором ФР - 1П, яких працює в режимі реєстрації за змінним струмом.

Дослідження оптичної щільності проводилося при кімнатній температурі. У нанокристалах CdS: Cu для з'ясування природи центрів, відповідальних за оптичні властивості, проводилося вимірювання в температурному діапазоні від 293 К до 423 К. В процесі вимірювань температура зазначеного діапазону підтримувалася постійною за допомогою кріостату.

Спектри оптичної щільності нелегованих нанокристалів сульфід кадмію представлені на рисунку 3.1. Встановлено, що зменшення концентрації вихідних хлориду кадмію та сульфід натрію з 0.1% до 0.01% призводить до зміщення ширини забороненої зони в бік великих енергій від 2.46 eV до 3.12 eV, про що свідчить зміна забарвлення колоїдних розчинів від помаранчевого до безбарвного.



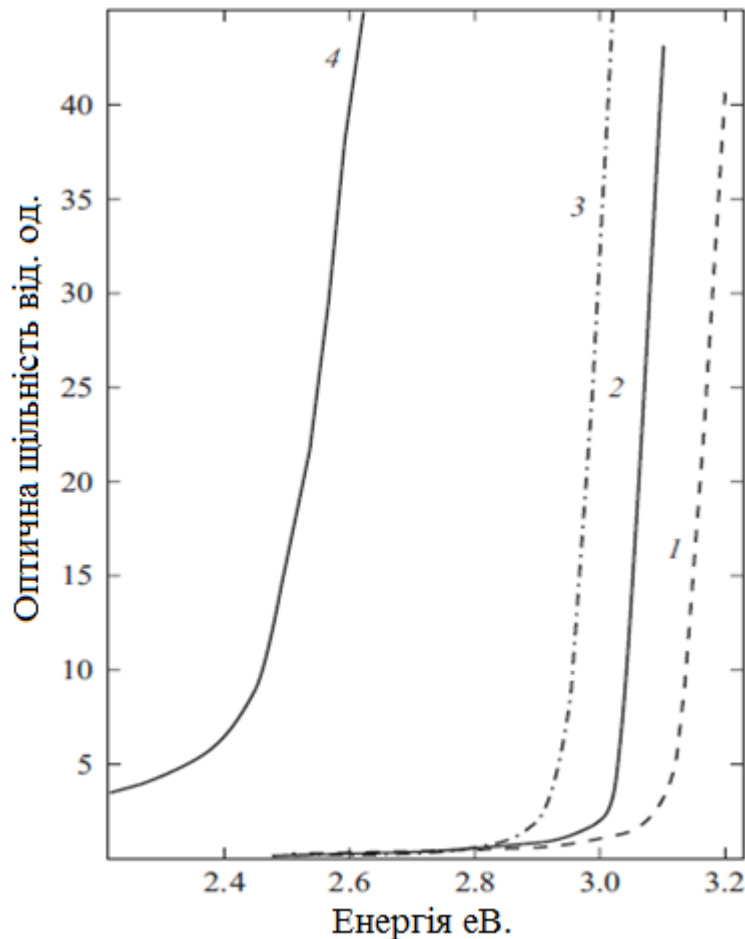


Рисунок 3.1. Спектри оптичної щільності нанокристалів CdS. Зразок 1 (1), зразок 2 (2), зразки 3 (3) і 4 (4).

За величиною зсуву ширини забороненої зони нанокристалу, яка визначалася апроксимацією прямолінійної частини графіку до перетині з віссю енергій, відносно об'ємного кристалу сульфід кадмію з використанням наближення ефективних мас за формулою (3.1) оцінювався середній радіус наночастинок [31]:

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}} \quad (3.1)$$

У цьому рівнянні  $h$  - постійна Планка;  $\mu = ((m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1})^{-1}$ , де  $m_e^* = 0.19 m_e$ ,  $m_h^* = 0.8 m_e$  - відповідно ефективні маси електрону і дірки в сульфіді кадмію,  $m_e$  - маса вільного електрона;  $\Delta E_g$  - різниця між шириною забороненої

зони наночастинки і об'ємного кристалу сульфїду кадмію (2.4 еВ). Результати розрахунків представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 Оптичні характеристики нанокристалів CdS, CdS: Zn, CdS: Cu, CdS: Li в області краю поглинання.

№ Зразку	Тип нанокристалів	$E_g$ , еВ	$\Delta E_g$ , еВ	$R$ , нм
1.	CdS, 0.01% CdCl <sub>2</sub> , + 0.01% Na <sub>2</sub> S	3.12	0.72	4.8
2.	CdS, 0.02% CdCl <sub>2</sub> , + 0.02% Na <sub>2</sub> S	3.02	0.62	5.3
3.	CdS, 0.03 % CdCl <sub>2</sub> , + 0.03 % Na <sub>2</sub> S	2.95	0.55	5.8
4.	CdS, 0.1% CdCl <sub>2</sub> , + 0.1% Na <sub>2</sub> S	2.46	0.06	17
5.	CdS:Zn, 0.02% CdCl <sub>2</sub> + 0.01% ZnCl <sub>2</sub> , + 0.02% Na <sub>2</sub> S	3.19	0.79	4.7
6.	CdS:Zn, 0.02% ZnCl <sub>2</sub> +0.02% CdCl <sub>2</sub> , + 0.02% Na <sub>2</sub> S	3.3	0.9	4.4
7.	CdS:Cu, 0.02% CdCl <sub>2</sub> +0.001% CuCl <sub>2</sub> , + 0.02% Na <sub>2</sub> S	2.89	0.49	6
8.	CdS:Cu, 0.02 % CdCl <sub>2</sub> +0.005 % CuCl <sub>2</sub> , + 0.02 % Na <sub>2</sub> S	2.73	0.33	7.3
9.	CdS:Cu, 0.02% CdCl <sub>2</sub> + 0.01% CuCl <sub>2</sub> , + 0.02% Na <sub>2</sub> S	2.68	0.28	8
10	CdS, 0.03% + Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0.03% Na <sub>2</sub> S	2.95	0.55	5.8
11.	CdS: Li, 0.03% + Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0.001% LiCl, + 0.03% Na <sub>2</sub> S	2.95	0.55	5.8

Спостерігається зменшення розмірів нанокристалів від 17 нм. до 4.8 нм., при зменшенні вихідних концентрацій хлориду кадмію та сульфідну натрію з 0.1% до 0.01%. Ця зміна розміру і викликає зсув ширини забороненої зони в бік великих енергій, через квантово – розмірний ефект, що виникає в нанокристалах.

При легуванні цинком край поглинання зсувається в область високих енергій (рис. 3.2). При цьому величина зміщення зростає зі збільшенням концентрації цинку. Збільшення ширини забороненої зони при легуванні цинком може бути поясненою утворенням потрійного з'єднання  $Cd_xZn_{1-x}S$ , що підтверджується збільшенням періоду ґратки. В області від 2.4 еВ до 1.4 еВ спектрів оптичної щільності нанокристалів CdS і CdS: Zn якихось особливостей не було виявлено.

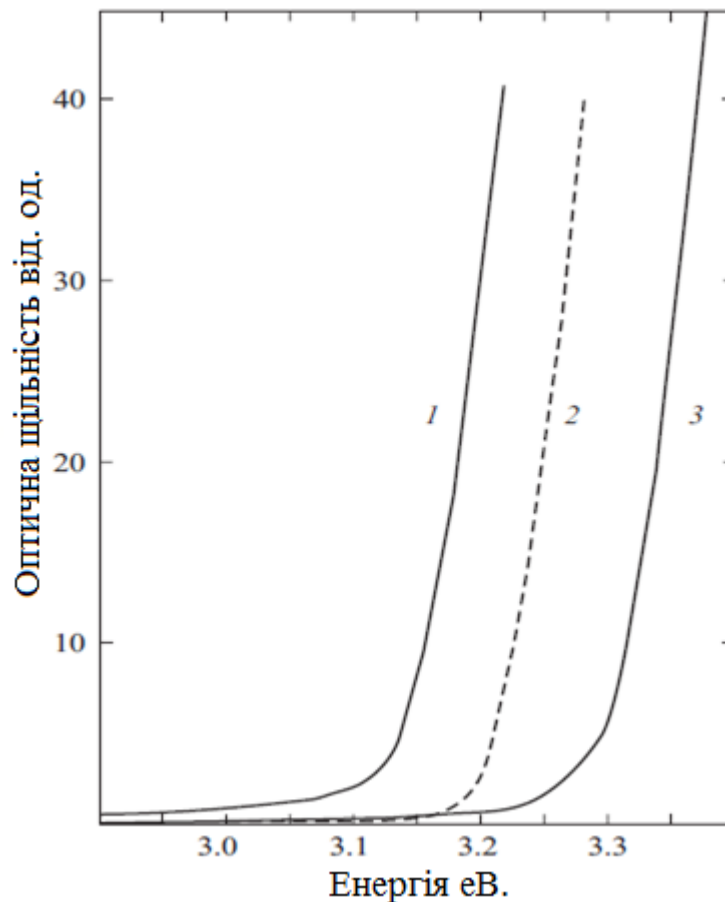


Рисунок 3.2. Спектри оптичної щільності нанокристалів CdS (1) і CdS: Zn (2, 3). Зразки 1 (1), 5 (2) і 6 (3).

У нанокристалах, легованих міддю, спостерігається низькоенергетичне зміщення зі збільшенням концентрації  $\text{CuCl}_2$  (рис. 3.3). Даний зсув можна пояснити, як збільшенням розміру часток, так і міждомішковою кулонівською взаємодією, яка характерна для домішок перехідних елементів [64 - 66] за допомогою співвідношення:

$$\Delta E_g = 2 \cdot 10^5 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{eN^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \quad (3.2)$$

де:  $e$  - заряд електрону,  $N$  - концентрація домішки міді в  $\text{см}^{-3}$ ,  $\epsilon_s = 8.9$  - статична діелектрична проникність сульфїду кадмію. За величиною зміщення ширини забороненої зони між нелегованими наночастинками сульфїду кадмію (зразок № 2 (Таблиця 3.1)) розраховувалася концентрації міді в досліджуваних нанокристалах  $\text{CdS: Cu}$  (зразки № 7, 8, 9 (Таблиця 3.1)). Максимальна концентрація оптично активної домішки міді склала  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  в нанокристалах, що містять 0.01% хлориду міді. При зменшенні концентрації хлориду міді до 0.005% і до 0.001%, концентрація оптично активної домішки міді зменшувалася до  $8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  і  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , відповідно. Високі концентрації оптично активної домішки міді свідчить про ефективне вбудовування атомів міді в підґратці кадмію при використовуваному методі легування.

Також відомо, що легування напівпровідникових з'єднань домішками перехідних елементів призводить до появи ліній поглинання у видимій та ІЧ - області спектра. У досліджуваних нанокристалах  $\text{CdS: Cu}$  у видимій області спостерігається смуга домішкового поглинання (рис. 3.3, вставка). Збільшення концентрації домішки міді призводить до збільшення поглинання в цій області, а максимум поглинання зміщується в низькоенергетичну область з 2.49 еВ. до 2.28 еВ. Величина зміщення корелюється зі зміною ширини забороненої зони нанокристалів сульфїду кадмію легованих міддю. При збільшенні температури нанокристалів від 300 К до 400 К смуга поглинання зміщується в низькоенергетичну область на 0.05 еВ. Таке зміщення відповідає

температурній зміні ширини забороненої зони CdS. Подібна поведінка характерна для ліній поглинання, зумовлених оптичними переходами типу домішковий рівень  $\rightarrow$  зона.

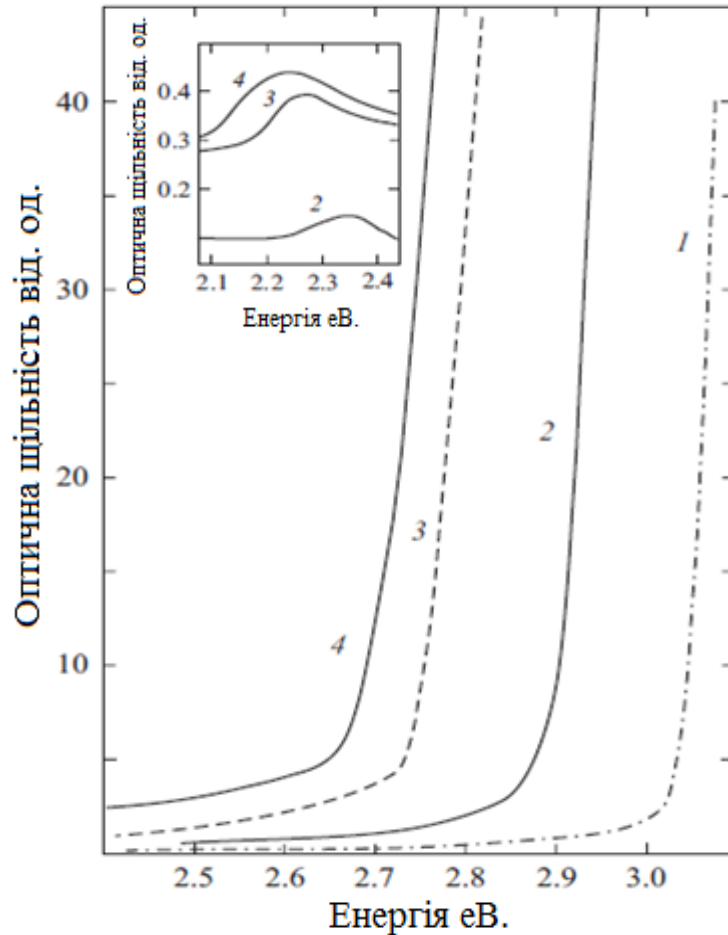


Рисунок 3.3. Спектри оптичної щільності нанокристалів CdS (1) і CdS: Cu (2-4). Зразки 3 (1), 7 (2), 8 (3) і 9 (4). На вставці - спектри оптичної щільності нанокристалів CdS: Cu у видимій області.

За різницею між значеннями ширини забороненої зони в нанокристалах CdS: Cu і максимумом лінії поглинання визначена глибина залягання домішкового рівня міді від стелі валентної зони, яка склала 0.4 еВ. При порівнянні з об'ємними кристалами можна припустити, що така глибина залягання відповідає основному станом  $^2T_2 (D)$  іона  $Cu^{2+}$ .

Інфрачервона область спектру поглинання характеризується лініями, локалізованими на 0.86, 1.12 і 1.32 еВ (рис. 3.4, криві 1 – 3). При збільшенні концентрації легуючої домішки поглинання зростало, а положення даних ліній залишалося незмінним, незмінним воно залишалося і при зміні температури досліджуваних зразків. Така поведінка характерна для ліній всередині центрального поглинання. Для іону  $\text{Cu}^{2+}$  в об'ємних кристалах єдина лінія всередині центрального поглинання обумовлена переходом  ${}^2T^2(D) \rightarrow {}^2E(D)$  [67].

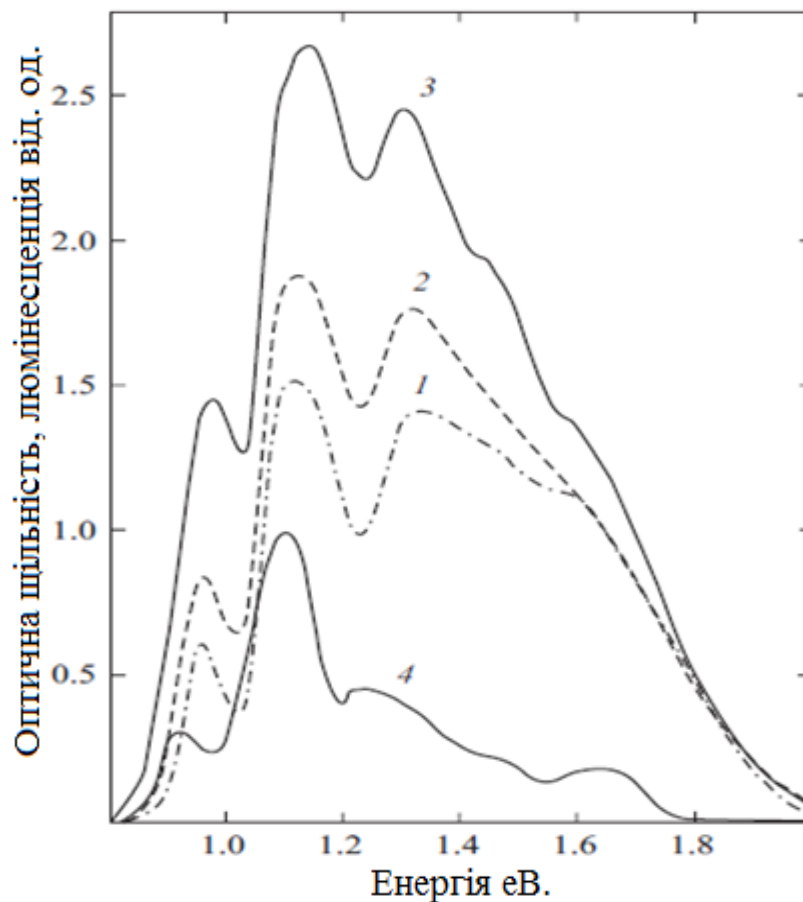


Рисунок 3.4. Спектри оптичної щільності (1-3) і фотолюмінесценції (4) нанокристалів  $\text{CdS}:\text{Cu}$  в ІЧ - області. Зразки 7 (1), 8 (2, 4), 9 (3).

Згідно [68] спостережувані в досліджуваних нанокристалах три лінії поглинання можуть бути пояснені Тригональним спотворенням кристалічного поля, що впливає на величину кристалічного поля  $Dq$ .

Іншою причиною, на думку авторів [69], може бути вплив розмірів кристалітів на величину кристалічного поля  $Dq$ .

Припускається, що існування триплету можна пояснити утворенням в результаті процесу легування наночастинок сульфідів кадмію атомами міді, в яких іони  $Cu^{2+}$  знаходяться в різному оточенні лігандів - тетраедричному, октаедричному, тригональному. Згідно [70], найменше розщеплення має місце в тетраедричному оточенні. І в нашому випадку лінія з мінімальною енергією добре збігається із тетраедрично скоординованими лініями поглинання  $Cu^{2+}$  для об'ємних кристалів сульфідів кадмію. Більш високоенергетичні лінії відповідають октаедричному і тригональному оточенню. Причому тригональне оточення зазнає значних спотворень, що проявляються в наявності серії слабо виражених ліній поглинання в області від 1.4 еВ до 1.6 еВ. У підтвердження нашої гіпотези виступає присутність дифракційних піків, що відповідають різним кристалічним площинам (рис. 2.2).

Як видно з рисунку 3.5, спектри поглинання нелегованих нанокристалів сульфідів кадмію і НК CdS легуваних літієм збігаються, що свідчить про відсутність зміни розмірів нанокристалів та про відсутність утворення сполук літію з сіркою. Це також підтверджується розрахунковими даними (таблиця 3.1 (зразки № 10,11)). Це пов'язано з тим що іони літію здатні дифундувати в кристал, а також вбудовуватися в міжвузля кристалічної решітки.

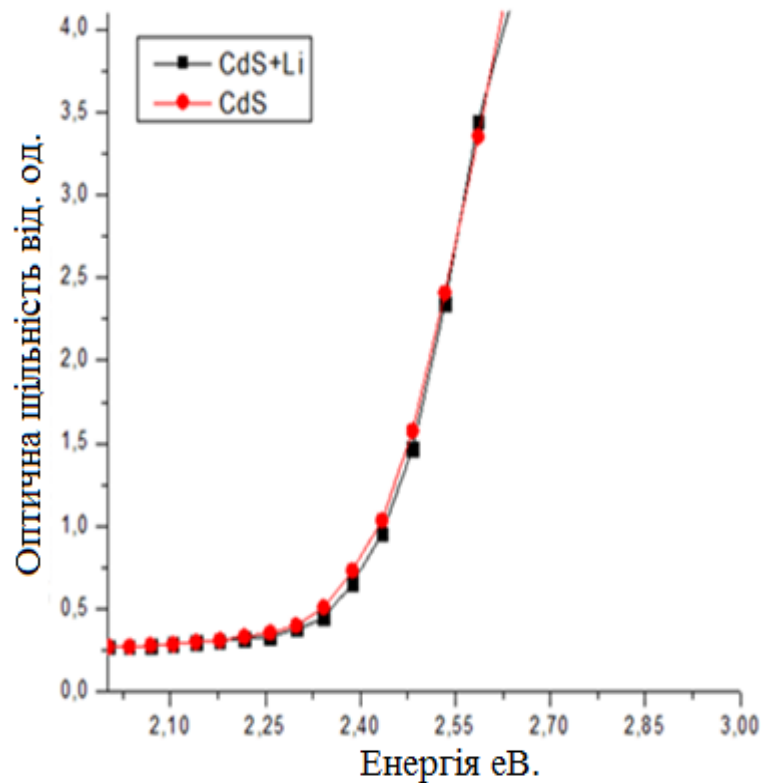


Рисунок 3.5. Спектри оптичної щільності (зразок № 10 таблиця 3.1) і КТ CdS легованих Li (зразок № 11 таблиця 3.1).

### 3.2 Оптичні властивості квантових точок

#### типу ядро - оболонка CdS / ZnS, ZnS/CdS.

Огляд літературних джерел показує, що найбільше число публікацій по створенню і дослідженню наноструктур ядро - оболонка відноситься до структур CdSe / ZnS і відносно мала кількість до CdS / ZnS. Однак, останнім часом з'являються роботи в яких проводиться дослідження двох і тришарових структур CdSe / CdS / ZnS, в яких зустрічається поєднання двох шарів CdS / ZnS, властивості яких будуть впливати на функціонування всієї наноструктури. У зв'язку з цим досить важливим аспектом є вивчення принципів взаємодії складових таких наноструктур.



Спектри оптичного поглинання вимірювалися за допомогою спектрофотометру СФ - 26 зі спектральним діапазоном від 186 нм. до 1100 нм. принципова схема якого представлена на рисунок 3.6.

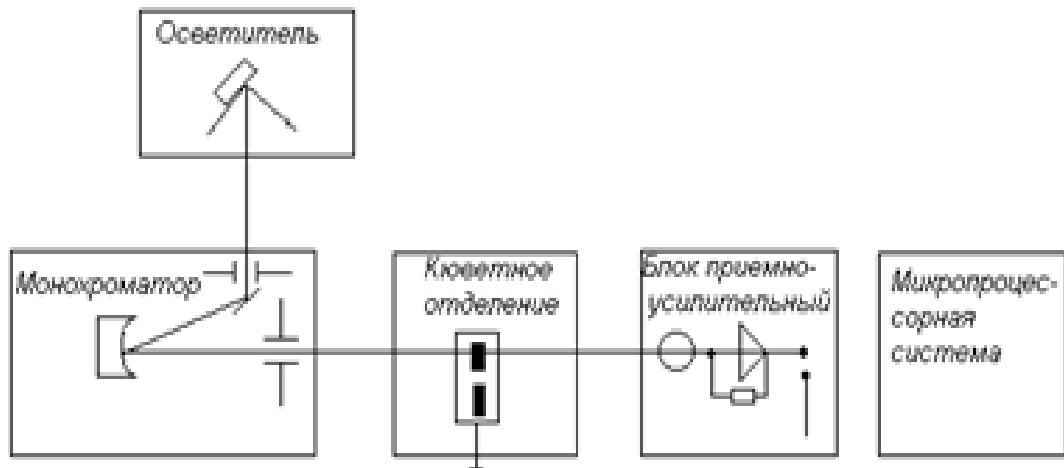
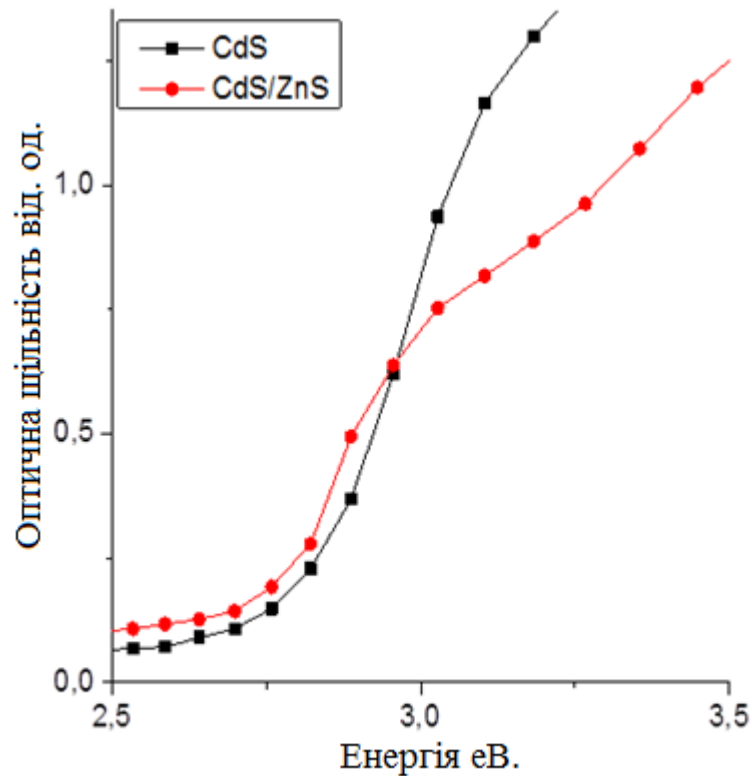


Рисунок 3.6. Принципова схема спектрофотометру

Оптичні характеристики синтезованих зразків вказують на факт нарощування шару ZnS поверх квантової точки CdS. В спектрі поглинання (рис. 3.7) спостерігається червоне зміщення для наноструктур CdS / ZnS в порівнянні з квантовими точками ядра CdS, що вказує на формування структури CdS / ZnS, а не на утворення твердого розчину  $Cd_xZn_{1-x}S_{1-y}$ , як це спостерігалось в роботі [71]. В останньому випадку спектр поглинання був би зміщений в більш короткохвильову область у порівнянні зі спектром вихідних наноструктур через збільшення енергії забороненої зони твердого розчину  $Cd_xZn_{1-x}S_{1-y}$ .



*Рисунок 3.7. Спектри оптичної щільності КТ CdS та наноструктури CdS / ZnS.*

Було встановлено що на спектрах поглинання не проявляються максимуми, відповідні оптичним переходам між дискретними рівнями, це свідчить про досить великий розподілі нанокристалів за розмірами. Тому для більш точного встановлення енергії першого оптичного переходу, спектри поглинання квантових точок та наноструктур ядро – оболонка були продиференційовані.

На рисунку 3.8 представлені продиференційовані спектри поглинання, максимуми яких відповідали першому оптичному переходу в квантових точках CdS та в наноструктурах ядро – оболонка CdS / ZnS. На графіках спостерігається зміщення максимуму наноструктури CdS / ZnS відносно максимуму нанокристалів сульфїду кадмію в бік менших енергій першого

оптичного переходу. Таке зміщення свідчить про збільшення розміру нанокристалу по причині нарощування оболонки сульфїду цинку поверх ядра сульфїду кадмію.

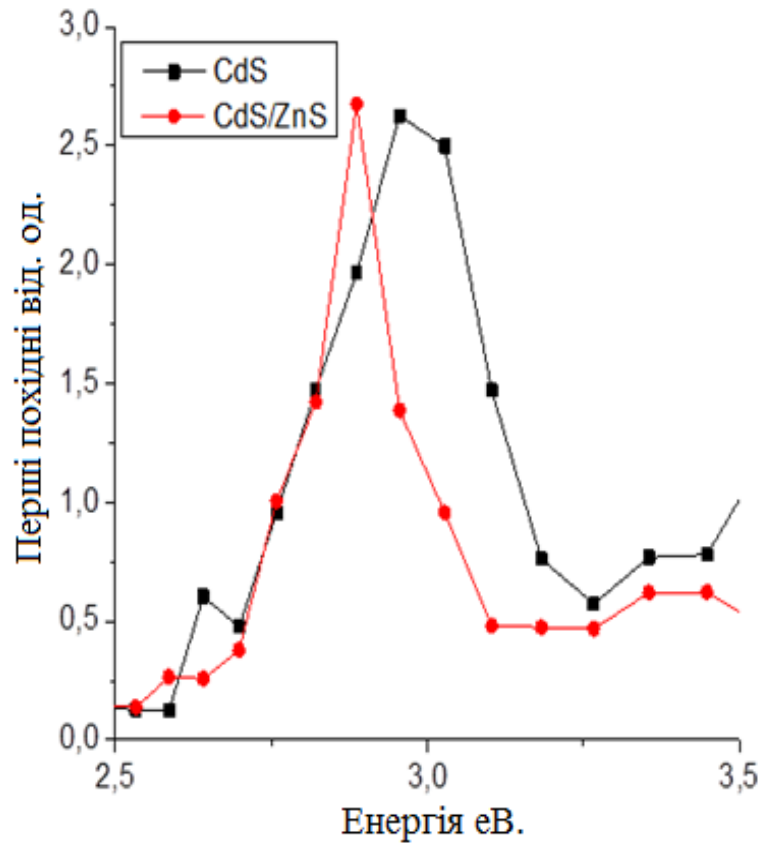


Рисунок 3.8. Диференційовані спектри поглинання КТ CdS, CdS / ZnS.

За величиною зміщення ширини забороненої зони ( $\Delta E_g$ ) щодо ширини забороненої зони об'ємного кристалу сульфїду кадмію з використанням наближення ефективних мас за формулою (3.1) оцінювався середній радіус наночастинок. Результати розрахунків представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Ширина забороненої зони та розмір КТ CdS і наноструктури CdS / ZnS.

КТ	$E_g$ (eV.)	$d$ (nm.)	$R$ (nm.)
CdS	2.95	5.8	2.9
CdS/ZnS	2.88	6,1	3,05

Зміна розміру діаметру наноструктури CdS / ZnS відносно КТ CdS дорівнює  $\Delta d$  (CdS / ZnS - CdS) = 0.15 нм. Відомо, що іонний радіус цинку дорівнює 0,074 нм., це дозволяє зробити припущення про утворення моношару ZnS.

З метою більш детального вивчення впливу товщини оболонки на оптичні властивості наноструктур CdS / ZnS було синтезовано серію зразків з різною кількістю прекурсорів (1,5; 2,5; 3,5; 5; 7,5) мл. водного розчину  $ZnCl_2$  з молярною концентрацією (0,25 моль / л.). Спектри поглинання зазначених зразків, які побудовані в координатах: оптична щільність  $(D \times hv)^2 = f(hv)$  представлені на рисунку 3.9. На графіку спостерігається підвищення інтенсивності поглинання на для зразків з малою кількістю доданого прекурсорю хлориду цинку. Зі збільшенням кількості доданого  $ZnCl_2$  спостерігається падіння інтенсивності поглинання.

На рисунку також представлено спектр поглинання нанокристалів ZnS, які були синтез за технологією аналогічною синтезу квантових точок сульфід кадмію. У дослідженому інтервалі довжин хвиль, не виявлено смуг поглинання сульфід цинку. Що дозволило зробити припущення про відсутність впливу нанокристалів сульфід цинку, які могли утворитися в об'ємі розчину при нарощуванні оболонки, на спектри поглинання наноструктур ядро – оболонка CdS / ZnS.

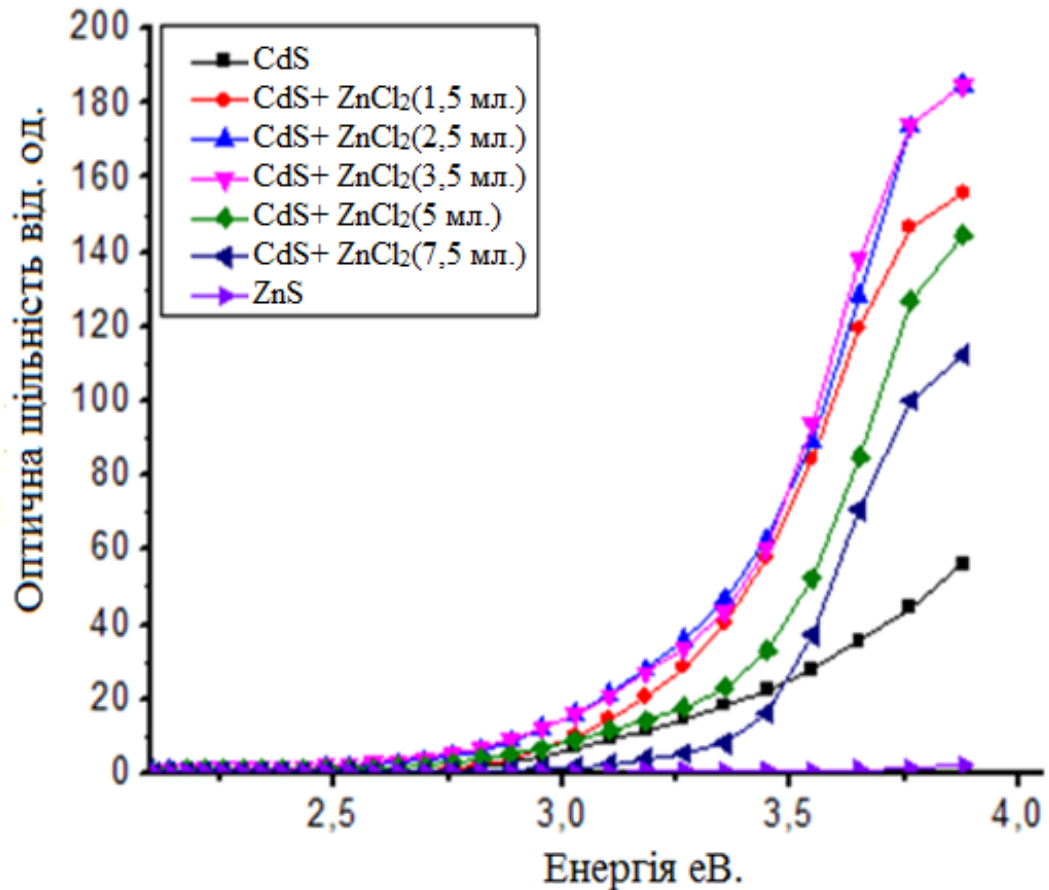


Рисунок 3.9. Спектри поглинання  $KT$  CdS, ZnS та наноструктур CdS / ZnS.

Екстраполяція прямолінійної частини кривої поглинання до осі енергій дає значення величини забороненої зони нанокристалів. За величиною зміщення ширини забороненої зони ( $\Delta E_g$ ) щодо ширини забороненої зони об'ємного кристалу сульфїду кадмію з використанням наближення ефективних мас за формулою (3.1) оцінювався середній радіус наночастинок, як і в попередніх дослідженнях. Розраховані величини були оформлені в таблицю 3.3.

Таблиця 3.3. Розраховані значення ширини забороненої зони і середнього радіусу досліджуваних зразків.

Розраховані параметри	$E_g$ , eV	r, nm.
CdS (без оболонки)	2.75	2.6
CdS+ZnCl <sub>2</sub> (1,5 мл.)	2.75	2.6
CdS+ZnCl <sub>2</sub> (2,5 мл.)	2.75	2.6
CdS+ZnCl <sub>2</sub> (3,5 мл.)	2.68	2.94
CdS+ZnCl <sub>2</sub> (5,0 мл.)	2.66	3.2

При розгляді табличних даних спостерігається, що при малих значеннях доданої концентрації ZnCl<sub>2</sub> ширина забороненої зони та радіус наноструктур CdS/ZnS не змінюються, що може свідчити про малу товщину оболонки, порядку моношару ZnS, ця величина виявляється в межах помилки експерименту. При подальшому збільшенні концентрації хлориду цинку розмір наноструктур ядро – оболонка збільшується, тобто відбувається нарощування наступних шарів оболонки з сульфїду цинку.

При розгляді спектрів оптичної щільності наноструктур ядро – оболонка ZnS/CdS, які представлені на рис. 3.10 було виявлено значний зсув ширини забороненої зони в область менших енергій при нарощуванні оболонки сульфїду кадмію поверх ядра сульфїду цинку. При збільшенні концентрації

реагентів величина зсуву зростала, як і у випадку наноструктури CdS / ZnS, такий зсув свідчить про збільшення товщини оболонки сульфід кадмію.

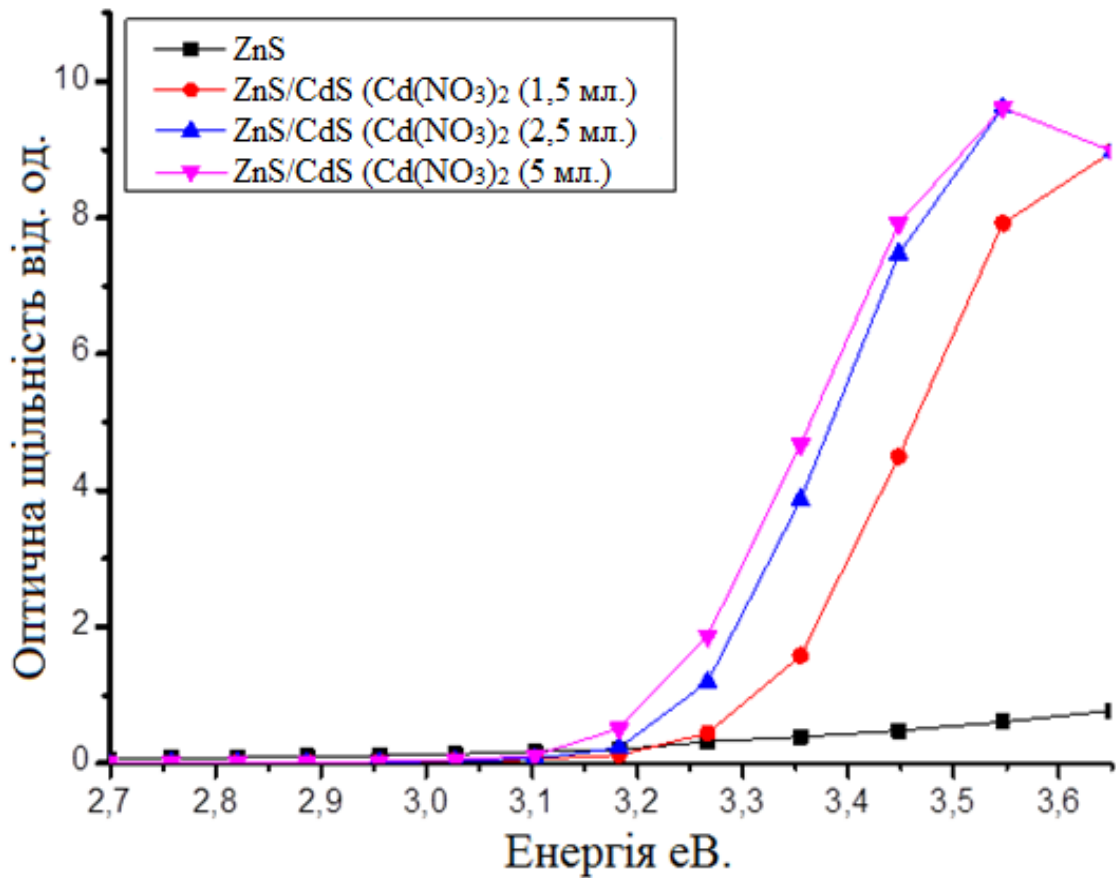


Рисунок 3.10. Спектри поглинання КТ ZnS та наноструктур ZnS/ CdS.

### Висновки до розділу 3

У розділі 3 представлені спектри оптичної щільності зразків способи отримання та модифікування яких описані в розділі 2. При їх аналізі встановлено, що зменшення концентрації вихідних хлориду кадмію та сульфід натрію призводить до зміщення ширини забороненої зони в бік великих енергій.

При додаванні цинку в якості легуючої домішки край поглинання зміщується в область високих енергій, величина зсуву при цьому, зростає зі збільшенням концентрації цинку. При легуванні міддю, спостерігається

низькоенергетичне зміщення зі збільшенням концентрації легуючої домішки міді. Спираючись на спектри оптичної щільності було виявлено високу концентрацію оптично активної домішки міді, в легованих зразках, що свідчить про ефективне вбудовування атомів міді в підґратку кадмію при даному методі легування.

Аналіз спектрів поглинання нелегованих та легованих літієм нанокристалів CdS виявив відсутність змін розміру НК що свідчить про відсутність утворення сполук літію з сіркою. Це пов'язано з тим що іони літію здатні дифундувати в кристал, а також вбудовуються в міжвузля кристалічної ґратки сульфїду кадмію.

Оптичні характеристики синтезованих зразків CdS / ZnS вказують на факт нарощування шару ZnS поверх КТ CdS. При збільшенні концентрації хлориду цинку ( $ZnCl_2$ ) спостерігалось зміщення спектру оптичної щільності, що свідчить про збільшення розміру квантової точки, пов'язаного з зростанням товщини нарощуваної оболонки. На основі спектрів оптичної щільності були розраховані розміри наночастинок, отримані дані представлені в таблицях даного розділу.



#### **Розділ 4 Люмінесцентні властивості синтезованих зразків.**

Однією з найбільш унікальних властивостей напівпровідникових наноматеріалів в плані їх практичного застосування є люмінесценція. В цьому випадку нанокристали або квантові точки повинні володіти ефективною випромінювальною здатністю, контрольованим спектром світіння, стабільними фізичними і оптичними характеристиками. Дослідження, спрямовані на з'ясування фізико - хімічних і оптичних явищ, які визначають отримання високоякісних, з точки зору застосування, зразків наноматеріалів є вельми актуальними.

В першу чергу представляє інтерес питання, як ці явища залежать від умов синтезу нанокристалів. У колоїдно - хімічних методах на фізико - хімічні властивості отриманих нанокристалів впливає багато факторів, серед яких такі як, співвідношення концентрацій вихідних компонентів хімічної реакції, температура і швидкість проведення процесу, тип і концентрація стабілізаторів, що обмежують зростання нанокристалів, легування і введення в розчин неорганічних і органічних речовин, які утворюють оболонки, що покривають поверхню нанокристалів

У літературі описані численні способи отримання нанокристалів та наноструктур, мета яких зводиться до пошуків, як способів пасивації поверхневих дефектів шляхом обробки або легування поверхні квантової точки, так і до розробки способів покриття поверхні оболонкою з шириною забороненої зони, більшою ніж у нанокристалів ядра наноструктури. Це дозволяє сконцентрувати носії заряду в центрі нанокристалів завдяки утворенню потенціального бар'єру через різницю в ширин забороненої зони. У цьому розділі будуть розглянуті результати проведених досліджень фотолюмінесценції синтезованих зразків, які були модифіковані за допомогою легування і нарощування оболонки. На основі експериментальних даних отриманих особисто і спираючись на огляд літератури буде проведено аналіз

природи явищ, що впливають на спектри фотолюмінесценції напівпровідникових нанокристалів отриманих та модифікованих за допомогою золь – гель методу.

#### **4.1 Люмінесцентні властивості КТ CdS легованих**

##### **домішковими металами: Zn, Cu, Li.**

Спектри фотолюмінесценції в видимій області вимірювалися на призмовому спектрографі ІСП - 51. Реєстрація випромінювання проводилася фотоелектронним помножувачем ФЕУ - 100. фотолюмінесценція в інфрачервоній області досліджувалася на монохроматорі МДР - 6 та реєструвалася ІЧ - фоторезистором. Збудження люмінесценції здійснювалося світлодіодами Edison Opto Corporation з максимумами випромінювання на 375 нм., 400 нм., 460 нм., 550 нм. і 640 нм. та азотним імпульсним лазером ІЛГІ - 503 з довжиною хвилі 331.7 нм. Дослідження фотолюмінесценції зразків проводилися при кімнатній температурі.

У нанокристалах сульфід кадмію легованих міддю для з'ясування природи центрів, відповідальних за люмінесцентні властивості, проводилися вимірювання в температурному діапазоні від 293 К до 423 К. В процесі вимірювань температура із зазначеного діапазону підтримувалася постійною за допомогою кріостату.

Нелеговані нанокристали сульфід кадмію при кімнатній температурі характеризуються широкими неелементарними смугами видимого випромінювання, локалізованими в області 1.6 - 2.8 еВ (рис. 4.1). У кристалах з малою концентрацією прекурсорів (0.01% - 0.03%) при розкладанні на елементарні гаусові складові виділяються шість елементарних максимумів випромінювання, локалізованих на 1.6, 1.8, 2.0, 2.13, 2.36 і 2.6 еВ, відповідно (рис. 4.1). Високоенергетичний максимум випромінювання зміщувався в

область високих енергій зі зменшенням концентрації прекурсорів. Встановлено кореляцію положення даної лінії випромінювання з шириною забороненої зони. Це дозволяє зробити припущення про екситонну природу цих максимумів випромінювання. Великий зсув (0.2 eV) дозволяє припустити наявність екситонів, пов'язаних з точковим дефектом нанокристалу. Умови синтезу з малими концентраціями прекурсорів кадмію дозволяють припустити, що такими дефектами можуть бути вакансії кадмію, що виступають акцепторами.

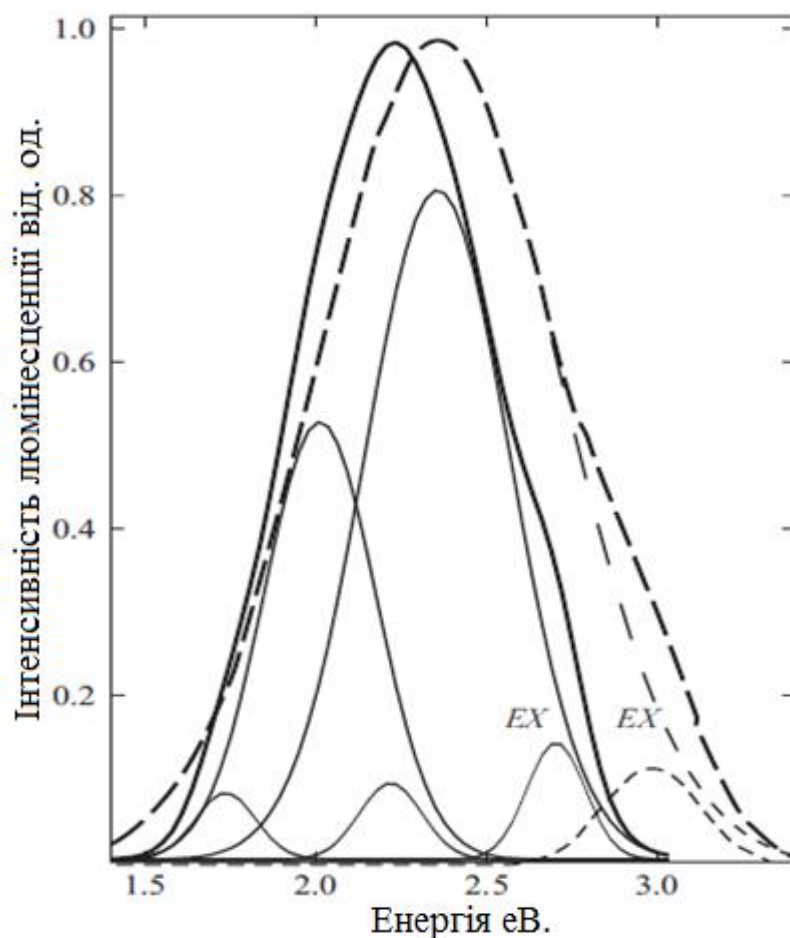


Рисунок 4.1. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів CdS (зразок 3) (суцільна лінія) і CdS: Zn (зразок 6) (пунктирна лінія).

Положення інших п'яти ліній випромінювання не залежало від зміни ширини забороненої зони нанокристалів і збіглося з дослідженими раніше

лініями випромінювання на донорно - акцепторних парах в об'ємних кристалах сульфїду кадмію. Максимуми випромінювання на 1.6 еВ і 1.8 еВ обумовлені переходами з участю ( $V_S^+$ ,  $V_{Cd}^{2-}$ ) - з різною відстанню між парами. Максимуми випромінювання на 2.02 еВ і 2.12 еВ пов'язані з центрами ( $Cd_i^+$ ,  $V_{Cd}^{2-}$ ) - з різною відстанню між парами. Лінія випромінювання на 2.36 еВ пов'язується з нейтральними ( $V_S^+$ ,  $V_{Cd}^-$ )<sup>\*</sup>.

При збільшенні концентрації прекурсорів в нанокристалах збільшується частка міжвузлових атомів кадмію  $Cd_i^+$ . Це підтверджується тим, що в таких зразках присутні тільки максимуми випромінювання на 2.02 еВ і 2.12 еВ.

У кристалах сульфїду кадмію легованих цинком зберігається структура та спектральний склад п'яти максимумів випромінювання на донорно - акцепторних парах. Переважним стає максимум випромінювання на 2.36 еВ, а екситонний максимум випромінювання разом з краєм поглинання зміщується в область високих енергій (рис. 4.1). Подібне зміщення максимумів екситонного випромінювання спостерігали раніше [72].

Легування міддю в процесі вирощування нанокристалів призводить до гасіння ліній випромінювання на донорно - акцепторних парах, а лінія екситонного випромінювання зміщується в область менших енергій в порівнянні з екситонною лінією нелегованих нанокристалів сульфїду кадмію (рисунок 4.2). Встановлено зменшення інтенсивності цієї лінії зі збільшенням концентрації міді, що можна пояснити заміщенням вакансій кадмію атомами міді в процесі синтезу нанокристалів.

У довгохвильовій області в нанокристалах CdS: Cu з'являється смуга випромінювання, інтенсивність випромінювання якої зростає зі збільшенням концентрації легуючої домішки міді. Максимум випромінювання зміщувався з 2 еВ при концентрації міді 0.001% до 1.78 еВ при концентрації 0.01% (рис. 4.2). Величина цього зміщення збігається з концентраційною зміною ширини забороненої зони і смуги поглинання у видимій області спектру приведеного

в попередньому розділі (рисунок 3.4) нанокристалів CdS: Cu. Температурне зміщення даних ліній випромінювання з видимої області спектра в ближню ІЧ - область при нагріванні від 300 К до 400 К (рис. 4.2, вставка) відповідає температурній зміні ширини забороненої зони сульфіду кадмію. Максимальна інтенсивність випромінювання спостерігається при збудженні квантами світла з енергіями 2.6 еВ і 2.25 еВ, що добре перекривається з смугами домішкового поглинання в цих нанокристалах. Це дозволяє припустити, що центри, відповідальні за поглинання і люмінесценцію мають ідентичну природу. Згідно [67], випромінювання в цій області обумовлено переходами електронів із зони провідності на основний стан  $^2T_2 (D)$  іона  $Cu^{2+}$ . Величина стоксового зсуву у всіх досліджуваних зразках склала 0.5 еВ.

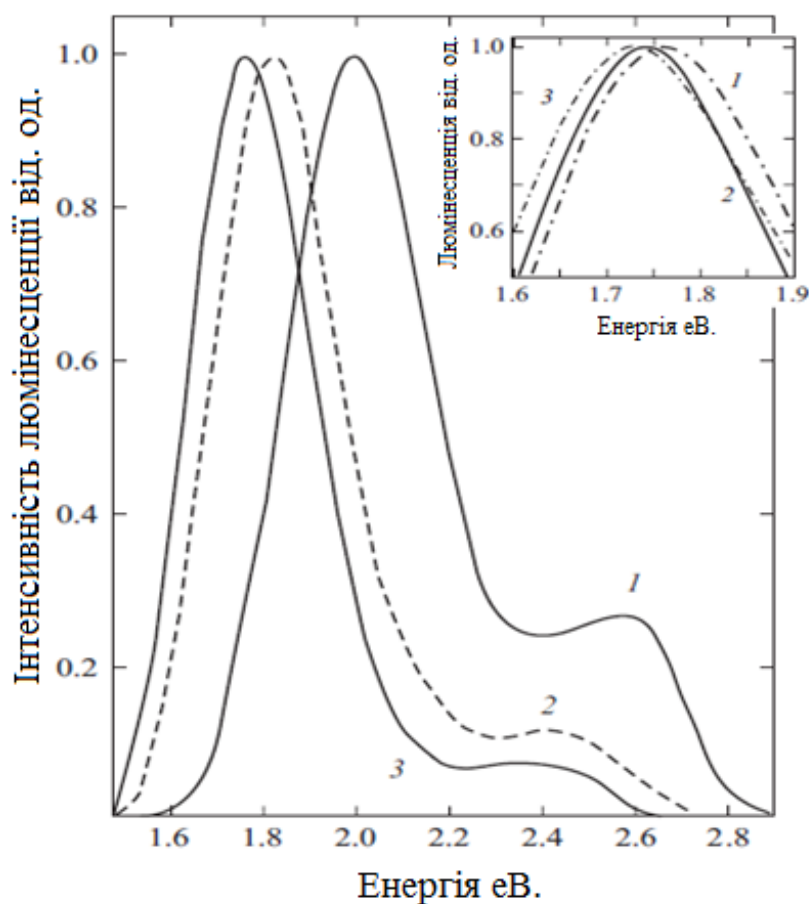


Рисунок 4.2. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів CdS: Cu. Зразки 7 (1), 8 (2), 9 (3). На ставці - спектри фотолюмінесценції зразка 9, виміряні при 293 К (1), 353 К (2) та 423 К (3).

У середній інфрачервоній області спектру нанокристалів CdS: Cu при збудженні квантами світла з  $E_{збуд} = 2.25$  eV спостерігається серія з трьох ліній випромінювання на 0.92 eV, 1.1 eV та 1.24 eV (рисунок 3.4, крива 4). Їхнє положення залишалося незмінним при збільшенні температури зразків і концентрації домішки, а інтенсивність зростала зі збільшенням концентрації хлориду міді  $CuCl_2$  до 0.03%. Така поведінка характерна для ліній внутріцентрального випромінювання. Дані лінії випромінювання корелюють з дослідженими раніше лініями поглинання (рисунок 3.4, криві 1 - 3). Величина стоксового зміщення склала 30 - 60 меВ.

Слід зазначити, що зі збільшенням концентрації  $CuCl_2$  до 0.05% спостерігається концентраційне гасіння ближньої та середньої ІЧ – області фотолюмінесценції.

На рисунку 4.3 представлені спектри люмінесценції квантових точок сульфїду кадмію та КТ CdS легованих літїєм. На них спостерігається значне збільшення інтенсивності фотолюмінесценції при додаванні легуючої домішки літїю.

Підвищення інтенсивності фотолюмінесценції КТ CdS при легуванні літїєм може бути пояснене декількома факторами. По - перше, літїй може пасивувати поверхневі дефекти, зменшуючи кількість поверхневих безвипромінювальних центрів рекомбінації. По - друге, якщо припустити, що впровадження атомів літїю в міжвузля кристалічної решітки сульфїду кадмію призводить до формування дрібних донорних центрів, які можуть бути іонізовані при кімнатній температурі, то збільшення концентрації носіїв заряду в зоні провідності, сприятиме посиленню інтенсивності фотолюмінесценції.

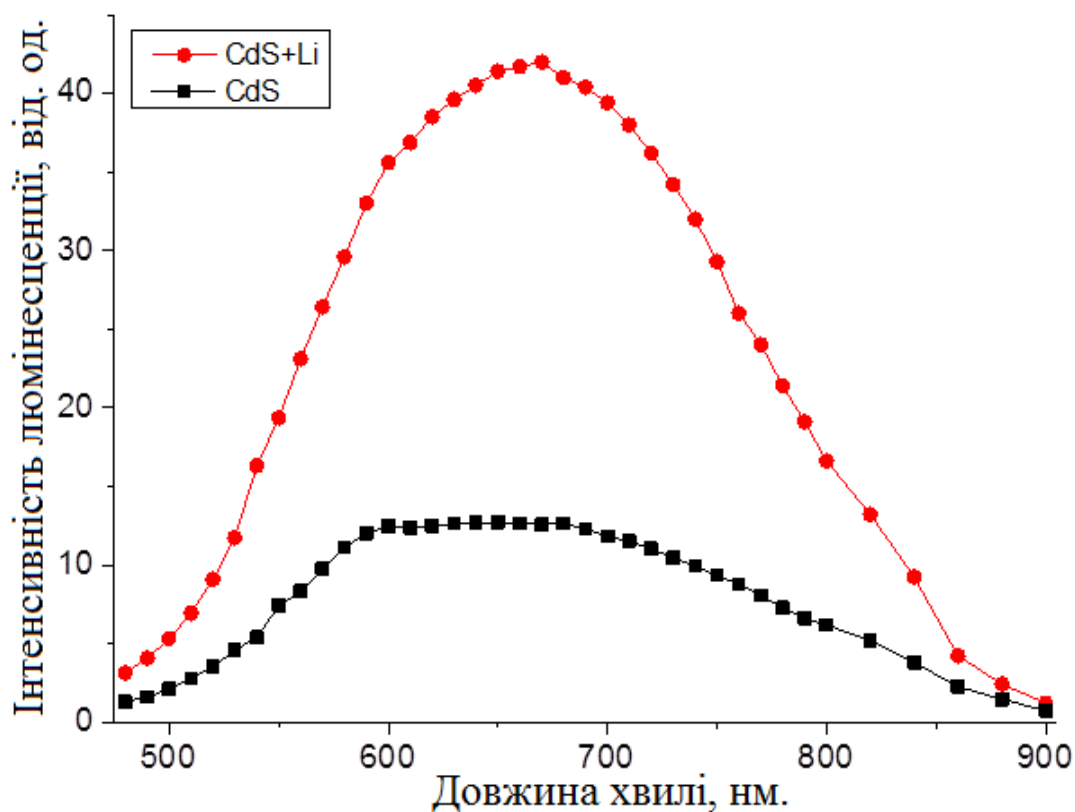


Рисунок 4.3 Люмінесценція КТ CdS (зразок № 10 таблиця 3.1) і КТ CdS легованих Li (зразок № 11 таблиця 3.1).

З огляду на те, що спектр люмінесценції квантових точок сульфїду кадмію, легованих літїєм, представляє широку смугу, то було проведено розкладання цієї смуги на складові (рис. 4.4.). При порівнянні з аналогічно розкладеним спектром випромінювання нелегованих квантових точок CdS (рис. 4.5.), Видно, що в результаті легування літїєм не виникає нових смуг фотолюмінесценції.

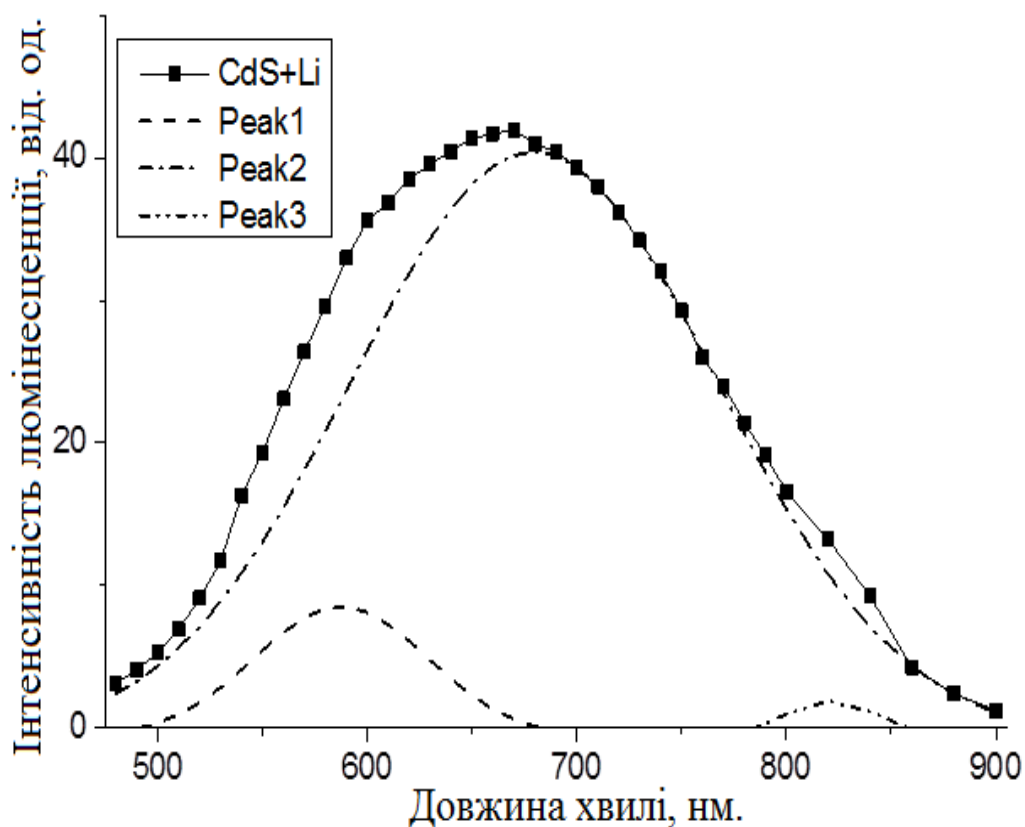


Рисунок 4.4. Розкладання спектрів люмінесценції КТ CdS легованих Li (зразок № 11 таблиця 3.1).

У разі легування квантових точок атомами літію можна було б очікувати люмінесценцію в короткохвильовій області. Звернемо увагу на те, що вирощені нами КТ CdS по золь - гель технології в водному розчині желатини не виявляли люмінесценцію в короткохвильовій області спектра. Це пов'язано з великою концентрацією глибоких центрів, що характерно для даної технології. Превалювання каналів рекомбінації через глибокі центри в порівнянні з каналами екситонної або крайової люмінесценції призводить до реєстрації широких смуг в довгохвильовій області.



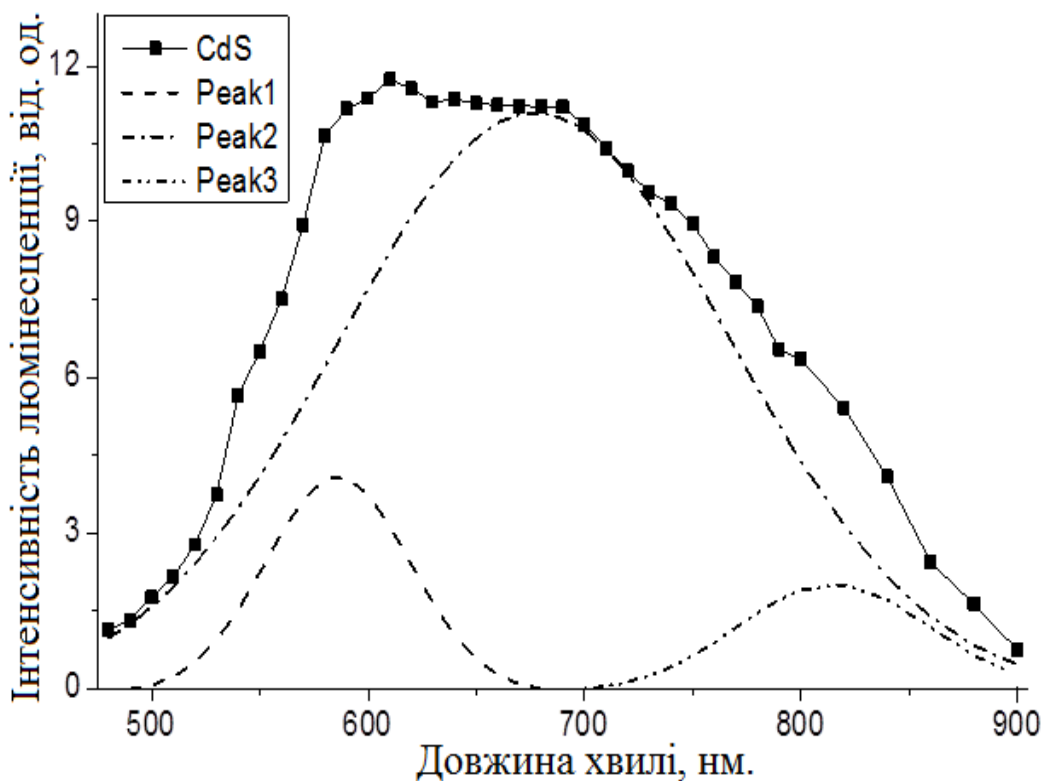


Рис. 4.5. Розкладання спектрів люмінесценції

КТ CdS (зразок № 10 таблиця 3.1).

#### 4.2 Люмінесцентні властивості КТ типу ядро - оболонка CdS / ZnS, ZnS/CdS.

Покриття пасивуючою оболонкою з іншого напівпровідника - це головний підхід для отримання високоефективних, стабільних до фотоокислення та не мерехтливих КТ. Така неорганічна оболонка, що пасивує поверхню, має перевагу перед своїм органічним аналогом через її високу стійкість [77]. Шляхом підбору матеріалів напівпровідників та товщини оболонки можна налаштувати довжину хвилі випромінювання у великому спектральному діапазоні та значно покращити оптичні властивості. Залежно від відносного положення заборонених зон та електронних рівнів енергії напівпровідникові оболонки можуть демонструвати різні оптичні та фотоелектричні властивості.

Залежно від положення валентної зони та зони провідності виділяють такі типи КТ ядро – оболонка: I тип, зворотній I тип, II тип [79].

До I типу відносяться напівпровідники, ядро яких має меншу ширину забороненої зони, ніж оболонка, таким чином, електрони і дірки обмежені в області ядра (рисунок 4.6).

Або навпаки коли ширина забороненої зони напівпровідника ядра більше ніж оболонки, що призводить до часткової локалізації носіїв заряду у оболонці. Такі КТ ядро – оболонка відносяться до зворотного I типу.

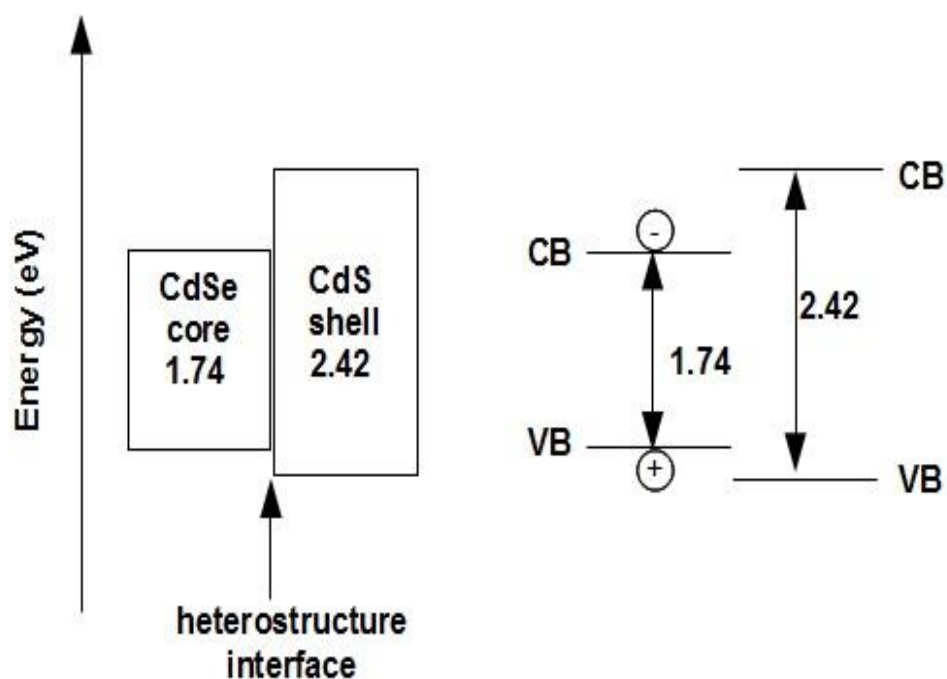


Рисунок 4.6. Приклад КТ ядро – оболонка I типу [79].

У КТ I типу роль оболонки полягає у пасивації поверхні ядра з метою покращення його оптичних властивостей. Оболонка фізично відокремлює поверхню ядра від навколишнього середовища. Таким чином, чутливість оптичних властивостей квантової точки до змін середовища, насамперед, присутності молекул кисню або води, значно зменшується. Покриття

оболонкою зменшує кількість дефектів поверхні, які можуть діяти як пастки для носіїв заряду та призводити до зменшення інтенсивності випромінювання. Крім цього, КТ з оболонкою характеризуються вищою стійкістю до фотодеградації [81].

При спробах отримання КТ із високим квантовим виходом випромінювання, безвипромінювальні процеси мають бути зведені до мінімуму. Таким чином, потрібне нарощування досить товстої оболонки. Однак найчастіше спостерігається невідповідність параметрів кристалічних ґраток ядра та матеріалу оболонки, що сильно обмежує можливість нарощування товстої оболонки без погіршення люмінесцентних властивостей [82]. Рішенням є синтез КТ, що містять оболонки з кількох напівпровідників, що дозволяє зменшити деформацію структури між ядром та захисною оболонкою.

У системах із зворотнім I типом матеріал ядра з ширшою забороненою зоною покриває оболонка із напівпровідника із вузькою забороненою зоною [79]. Носії заряду частково локалізовані всередині оболонки, а довжина хвилі випромінювання може бути налаштована зміною її товщини. Також у таких структурах спостерігається падіння інтенсивності випромінювання з причини розділення носіїв заряду між ядром та оболонкою.

До II типу відносяться КТ у яких, краї зон ядра та оболонки зсунуті одна щодо одної. Фотозбудженим носіям заряду енергетично вигідно перебувати в різних частинах такої квантової точки, наприклад, електрону вигідно перебувати в оболонці, дірці - в ядрі (або навпаки) (рисунок 4.7).

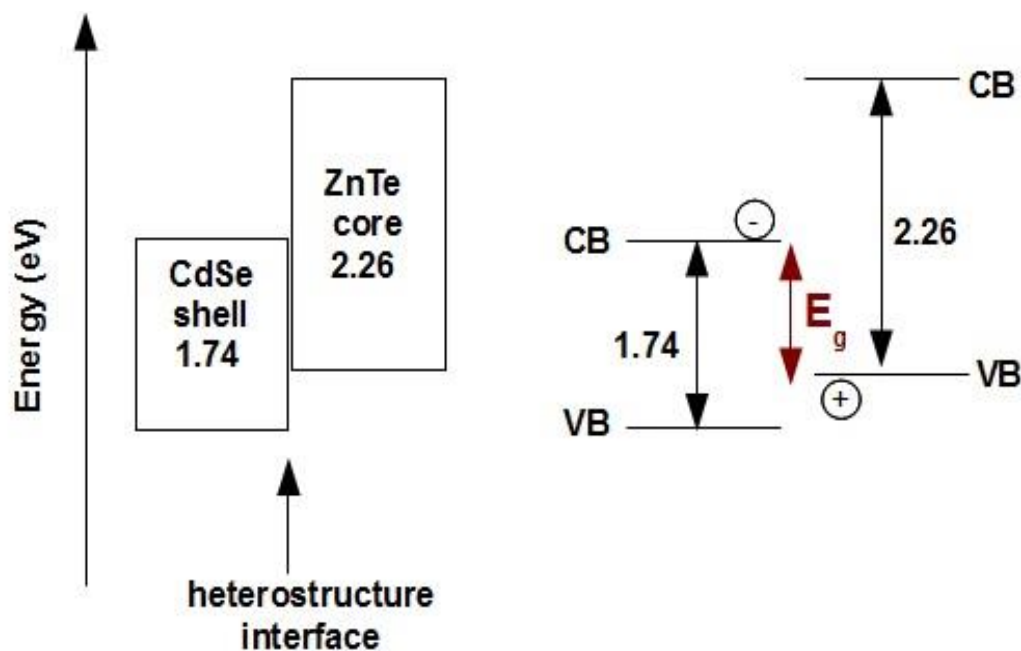


Рисунок 4.7. Приклад КТ ядро – оболонка II типу [79].

Квантові точки ядро – оболонка типу II демонструють просторовий поділ носіїв заряду і можуть бути цікаві для створення систем з великим часом життя фотозбудженої електронно – діркової пари (внаслідок зменшення перекривання хвильових функцій електрону та дірки). Іншим ефектом є зменшення ефективної ширини забороненої зони (ширина забороненої зони визначається різницею енергій краю зони провідності матеріалу оболонки та краю валентної зони матеріалу ядра) та зміщення максимуму люмінесценції в червону область. [79].

#### 4.2.1 Люмінесцентні властивості КТ ядро – оболонка I типу

##### CdS / ZnS.

Вимірювання спектрів люмінесценції проводилось з використанням напівпровідникових діодів, які працюють в режимі оптично - акустичної модуляції та твердотільного лазеру LCS - DTL - 374QT з накачуванням. Які використовувалися для збудження фотолюмінесценції зразків.

На рисунку 4.8 представлені спектри люмінесценції квантових точок сульфїду кадмію та наноструктури типу ядро - оболонка CdS / ZnS. Спостерігається значне збільшення інтенсивності фотолюмінесценції наноструктури CdS / ZnS в порівнянні з квантовими точками сульфїду кадмію.

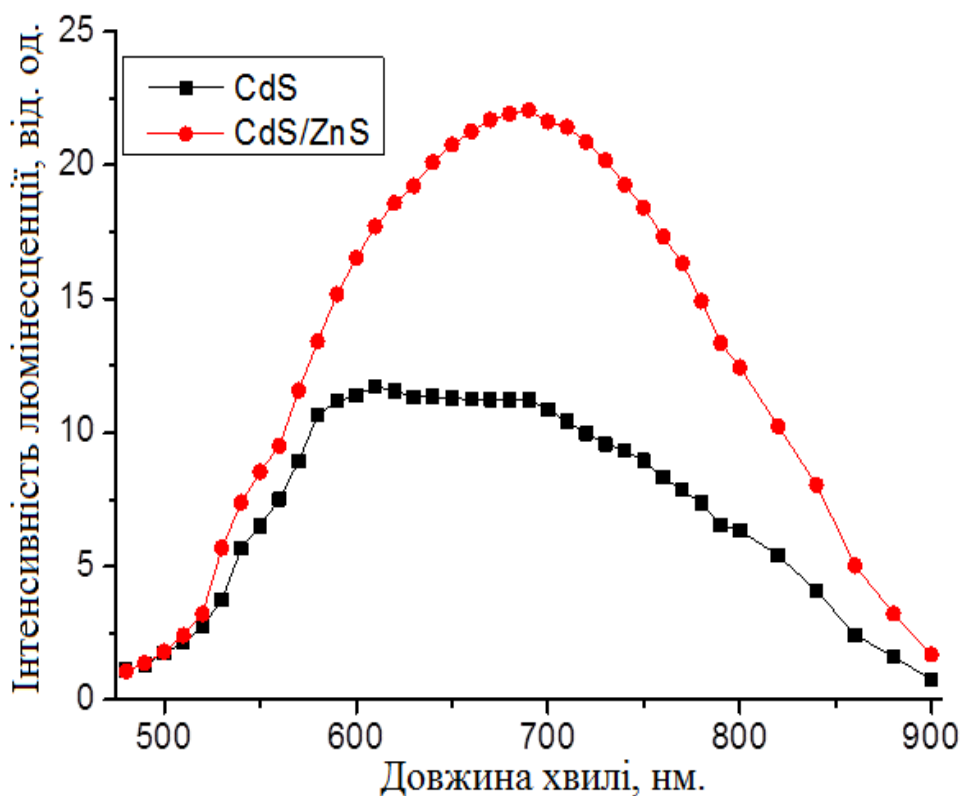


Рисунок 4.8. Спектри фотолюмінісценція КТ CdS (зразок № 10 таблиця 3.1) та наноструктури CdS / ZnS.

Дане явище пов'язане з формуванням оболонки ZnS навколо ядра CdS, в результаті чого носії заряду ефективно обмежені в області ядра за рахунок потенціального бар'єру, утвореного між двома напівпровідниками з різними ширинами заборонених зон ( $E_g = 2,4$  еВ і  $3,7$  еВ, відповідно для, монокристалів сульфїду кадмію та сульфїду цинку), схематичне зображення цього механізму представлено на рис 4.9. Важливу роль також відіграє те що оболонка пасивує обірвані зв'язки на поверхні ядра, зменшуючи кількість поверхневих дефектів. Враховуючи що поверхня КТ більше ніж об'єм, це значною мірою зменшує

кількість безвипромінювальних центрів рекомбінації, підвищуючи тим самим інтенсивність випромінення. Крім того, оболонка ZnS відокремлює поверхню КТ CdS від навколишнього середовища – водного розчину желатини. Це зменшує концентрацію нерадіаційних поверхневих дефектів і покращує квантовий вихід фотолюмінесценції.

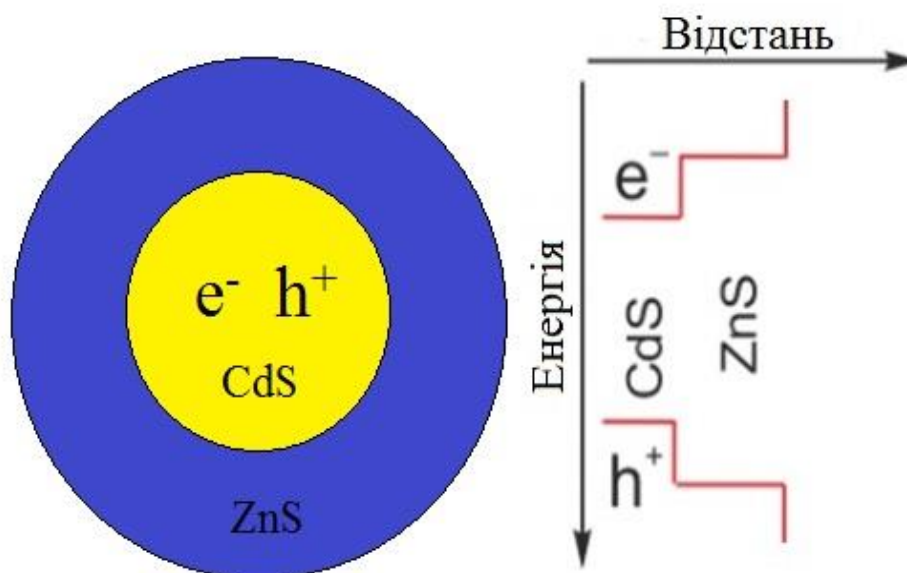


Рисунок 4.9. Схематичне зображення квантової точки CdS/ZnS.

Характерно, що, як показує розкладання спектрів люмінесценції наноструктури CdS/ZnS на елементарні смуги, (рис. 4.10), та порівняння їх з розкладанням спектрів люмінесценції CdS без оболонки (рис. 4.5), в спектрах CdS / ZnS не спостерігається появи нових спектральних смуг, що доводить відсутність легування цинком квантових точок CdS. Однак, не виключено, що іони цинку можуть займати вакантні місця  $V_{Cd}$  на поверхні нанокристалу, зменшуючи кількість центрів конкуруючої рекомбінації. Також спостерігається збільшення інтенсивності смуг поверхневого випромінювання.

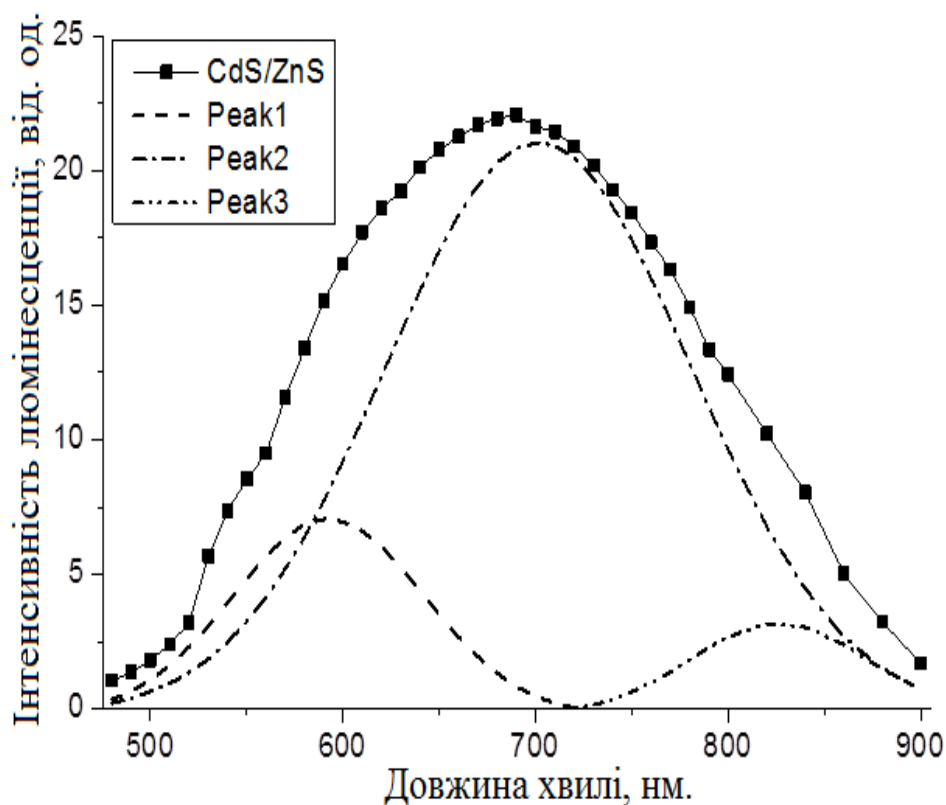


Рисунок 4.10. Розкладання спектрів люмінесценції

наноструктури КТ CdS / ZnS.

З метою визначення впливу товщини оболонки на люмінесцентні властивості наноструктур CdS/ZnS, були розглянуті спектри люмінесценції серії зразків отриманої при додаванні різної кількості прекурсор (1,5; 2,5; 3,5; 5; 7,5) мл. водного розчину  $ZnCl_2$  з молярною концентрацією (0,25 моль / л.). Спектр люмінесценції квантових точок сульфід кадмію без оболонки містить широку смугу люмінесценції з максимумом  $\lambda_{\text{макс}} = 630$  нм. Інтенсивність цієї смуги змінювалася при додаванні в розчин хлориду цинку. Виявлено, що при малій концентрації інтенсивність фотолюмінесценції отриманої наноструктури зростає, а при збільшенні кількості доданого  $ZnCl_2$  інтенсивність люмінесценції зменшується (рис. 4.11).

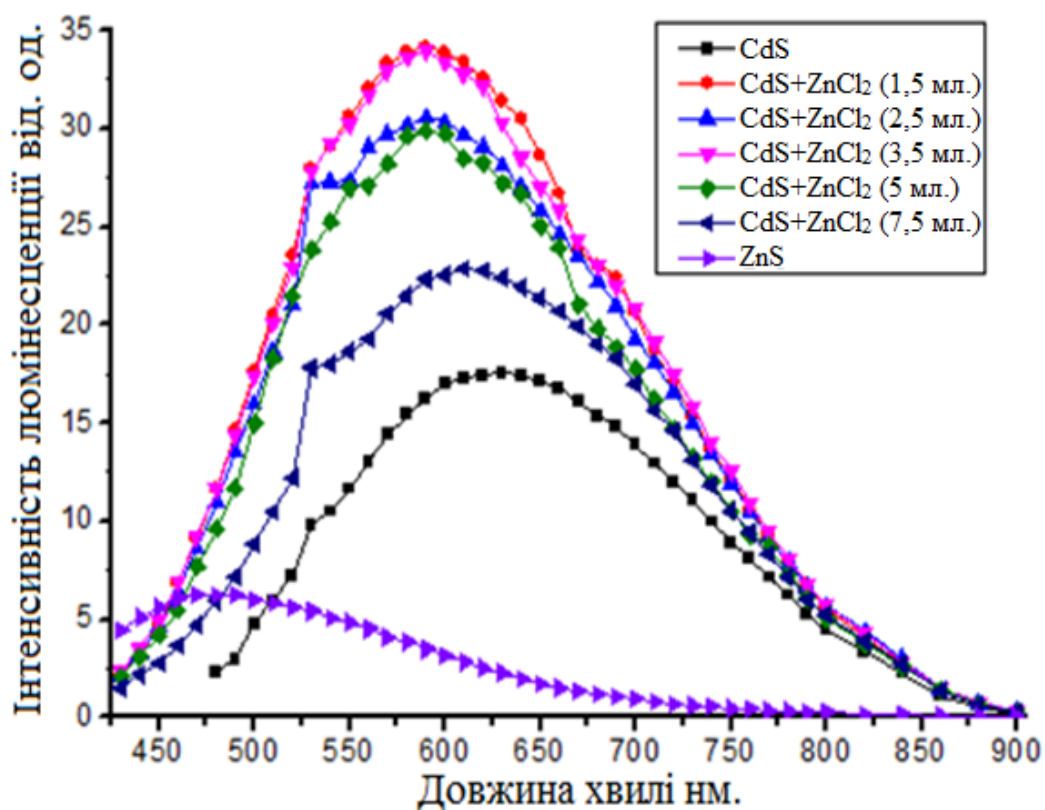


Рисунок 4.11 Спектри фотолюмінесценції КТ CdS, ZnS

та наноструктур CdS / ZnS.

Зростання інтенсивності світіння наноструктур CdS/ZnS може бути пояснене утворенням оболонки сульфїду цинку, що підтверджується розрахунковими даними розмірів нанокристалів представленими в таблиці 3.3. Факт зменшення інтенсивності світіння наноструктур CdS/ZnS зі збільшенням товщини оболонки пояснюється появою дефектів на границі ядра та оболонки в результаті невідповідності постійних ґраток CdS і ZnS.

Для того, щоб виключити вплив НК ZnS, які могли б утворитися в об'ємі розчину, був проведений їх синтез за технологією аналогічною синтезу НК CdS. На (рис. 4.11) показаний спектр світіння НК ZnS. Видно, що збуджується домішкова смуга люмінесценції сульфїду цинку з максимумом  $\lambda = 470$  нм. Щодо природи дефектів, що обумовлюють цю смугу свідчать результати



досліджень, які опубліковані в роботі [93]. Автори свідчать, що у наночастинках ZnS спостерігається широка смуга поглинання близько 500 нм. Поглинання стає більш інтенсивним і зміщується у синій колір у міру зменшення розміру частинок. Енергія поглинання нижча, ніж ширина забороненої зони частинок, і вважається, що вона спричинена поверхневими станами. Це припущення підтверджується результатами флуоресценції та термомінесценції поверхневих станів. Як поглинання, і флуоресценція показують, що поверхневий стану залежить від розміру. Ця домішкова смуга ZnS має малу інтенсивність випромінювання і не впливає на інтенсивність світіння наноструктур з оболонкою.

Виходячи з вище зазначеного та враховуючи результати аналізу спектру поглинання нанокристалів ZnS слідує, що наночастинки ZnS які могли утворитися в колоїдному розчині при нарощуванні оболонки, не впливають на оптичні властивості наноструктур CdS / ZnS.

#### **4.2.2 Люмінесцентні властивості КТ ядро – оболонка зворотного**

##### **I типу ZnS/ CdS.**

Вимірювання спектрів люмінесценції, як і у випадку КТ I типу проводилось з використанням напівпровідникових діодів, які працюють в режимі оптично - акустичної модуляції та твердотільного лазера LCS - DTL - 374QT з накачуванням. Які використовувалися для збудження фотолюмінесценції зразків. Це дозволяє порівняти результати та визначити відмінності у спектрах випромінювання КТ першого та зворотного першого типу.

На рисунку 4.12 представлено спектри випромінювання наноструктури ядро – оболонка ZnS/CdS. На них спостерігається значне збільшення інтенсивності випромінювання, а також зсув максимуму в область більших

довжин хвилі відносно максимуму нанокристалу сульфїду цинку при нарощуванні оболонки з сульфїду кадмію. При збільшенні концентрації реагентів спостерігається спочатку збільшення інтенсивності випромінювання, а потім зменшення. Це явище спостерігалось також при вивченні наноструктур ядро – оболонка CdS / ZnS, воно пов'язано зі збільшенням невідповідностей кристалічних ґраток при збільшенні товщини оболонки.

Також при збільшенні товщини оболонки спостерігається незначний зсув максимумів випромінювання наноструктур ZnS/ CdS в короткохвильову область. Такий поступовий зсув при збільшенні товщини оболонки являється характерним для КТ ядро – оболонка зворотного I типу.

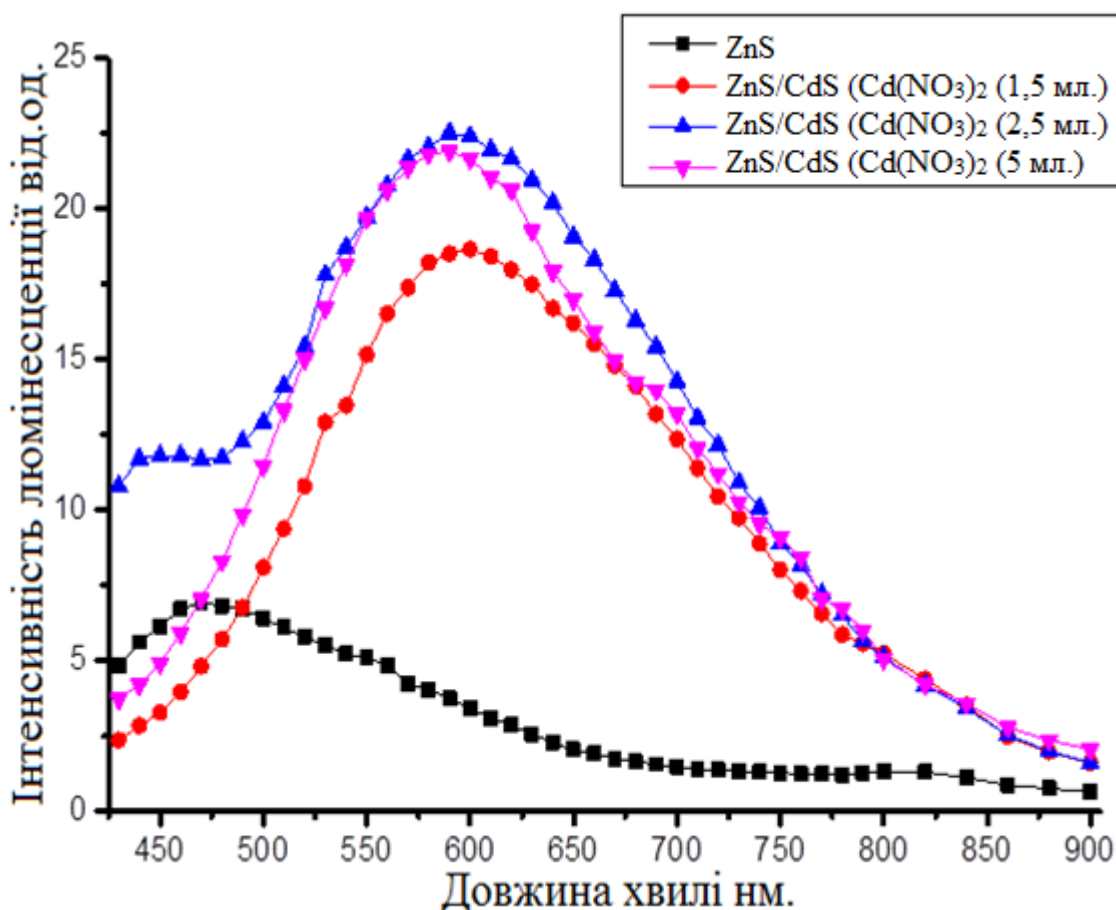


Рисунок 4.12 Спектри фотолюмінесценції КТ ZnS

та наноструктур ZnS/CdS.

На рисунках 4.13 – 4.15 представлено порівняння інтенсивностей випромінювання наноструктур ядро – оболонка CdS / ZnS та ZnS/ CdS які були отримані при однакових кількостях реагентів, однакових умовах синтезу та вимірювання фотолюмінесценції. На графіках наноструктур сульфїду кадмію покритих оболонкою з сульфїду цинку спостерігається більша інтенсивність випромінювання ніж у наноструктури сульфїду цинку покритого оболонкою з сульфїду кадмію. Це явище можна пояснити тим що у наноструктурах ядро – оболонка в яких ширина забороненої зони напівпровідника оболонки менше ніж ширина забороненої зони напівпровідника ядра, відбувається часткова локалізація носіїв заряду в області оболонки що призводить до падіння інтенсивності випромінювання. Це свідчить що наноструктура ядро – оболонка ZnS/ CdS відноситься до зворотного I типу.

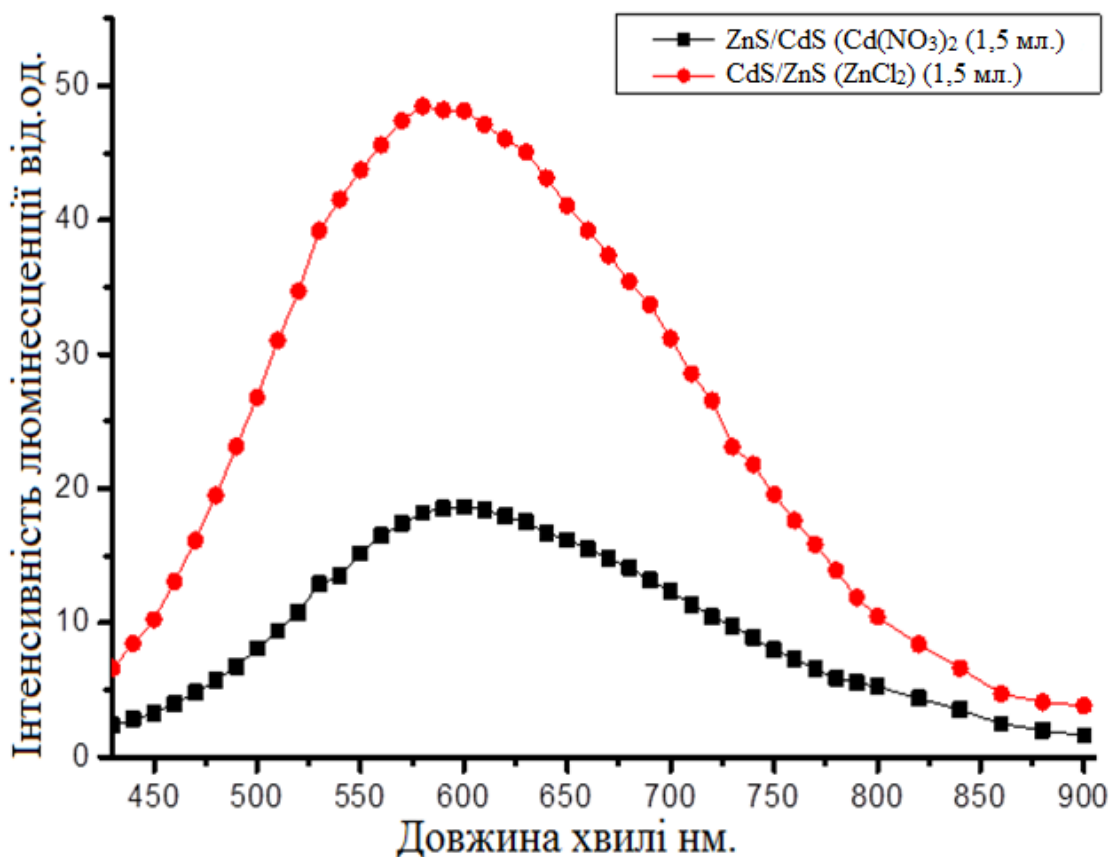


Рисунок 4.13 Спектри фотолюмінесценції

наноструктур CdS / ZnS та ZnS/ CdS.

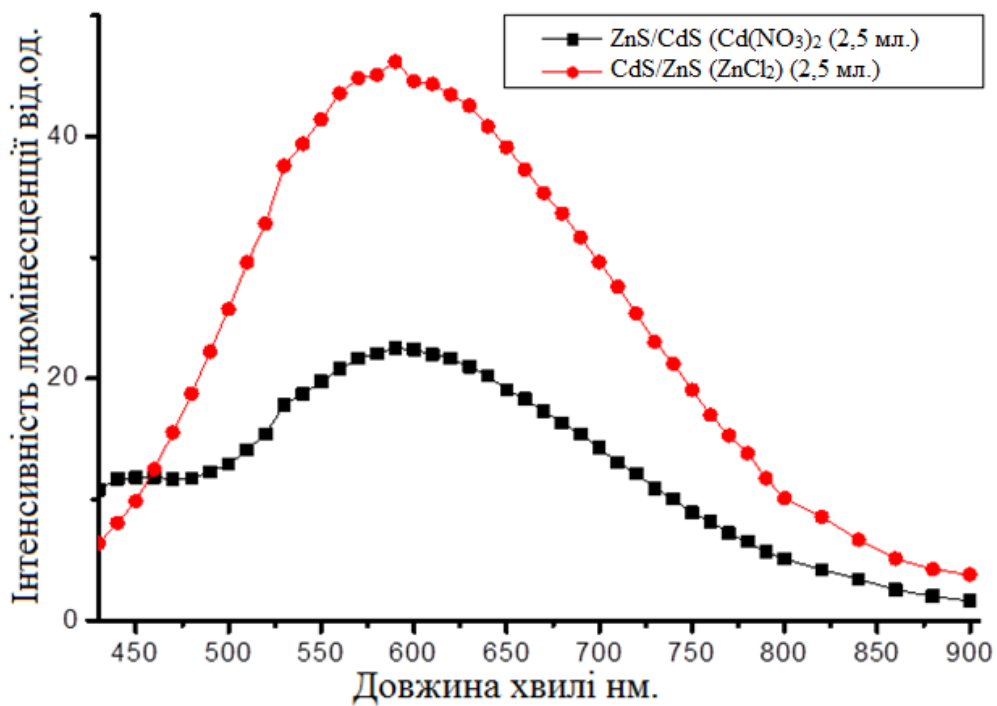


Рисунок 4.14 Спектри фотолюмінесценції

наноструктур CdS / ZnS та ZnS / CdS.

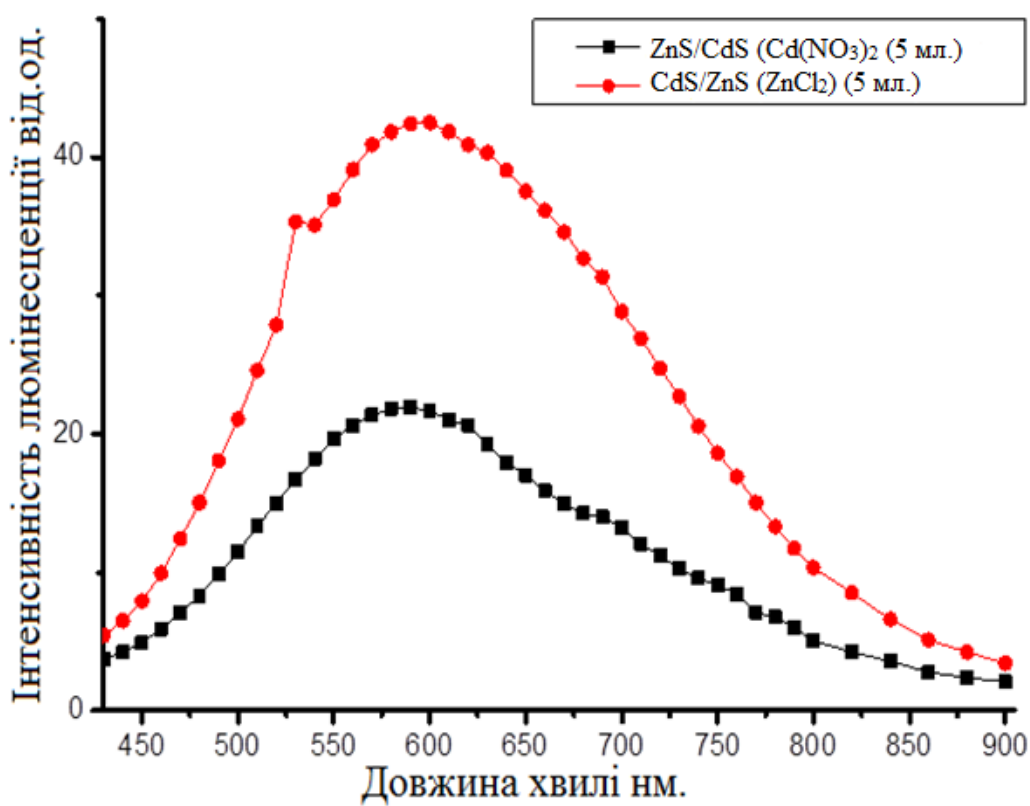


Рисунок 4.15 Спектри фотолюмінесценції

наноструктур CdS / ZnS та ZnS / CdS.

В наноструктурах ядро – оболонка зворотного першого типу, на відміну від наноструктур першого типу носії заряду не концентруються у ядрі, а частково концентруються в оболонці. Через те що оболонка контактує з зовнішнім середовищем, а також містить велику кількість обірваних зв'язків, в ній багато центрів безвипромінювальної рекомбінації, що призводить до падіння інтенсивності випромінювання. Схематичне зображення наноструктури ядро – оболонка зворотного I типу представлено на рисунку 4.16. Такі наноструктури дозволяють налаштовувати довжину хвилі випромінювання зміною товщини оболонки, а падіння інтенсивності можна підвищити нарощуванням додаткового шару оболонки з іншого напівпровідника.

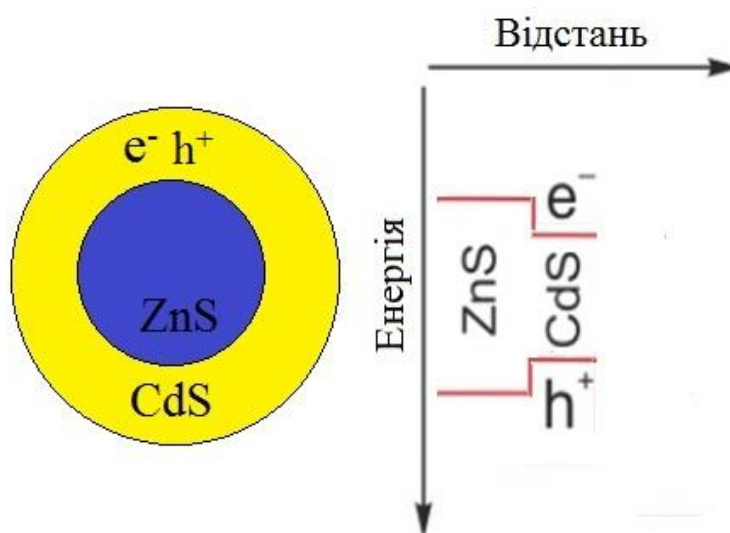


Рисунок 4.16 Схематичне зображення КТ ядро – оболонка зворотного I типу ZnS/ CdS.

### 4.3. Еволюція люмінесцентних властивостей КТ CdS та наноструктур CdS / ZnS при зберіганні у повітрі.

При розгляді можливостей використання квантових точок CdS / ZnS в якості матеріалів для приладів різного призначення, становить інтерес питання

про стабільність електро - фізичних і оптичних властивостей квантових точок під час їх зберігання на повітрі.

У даній роботі для дослідження впливу зберігання на повітрі було обрано такі зразки: квантові точки сульфїду кадмію без покриття оболонкою і КТ CdS, вкриті оболонкою ZnS з додаванням в ростовий реактор водного розчину сульфїду натрію від 1 мл. до 5 мл. 3 молярною концентрацією (0.25 моль / л). Останній експеримент по додаванню сульфїду натрій був запланований з метою збільшення товщини шару оболонки.

Виявлено, що зберігання зразків КТ CdS та наноструктур CdS / ZnS протягом від одного до п'яти місяців на повітрі призвело до збільшення інтенсивності люмінесценції. На рисунку 4.17 представлені спектри фотолюмінесценції нанокристалів сульфїду кадмію без оболонки, виміряні одразу після синтезу та після п'яти місяців зберігання на повітрі. В них спостерігається значне зростання інтенсивності фотолюмінесценції виміряної після зберігання.

Для пояснення змін люмінесцентних властивостей в досліджуваних зразках під час тривалого зберігання на повітрі розглянуті механізми, які пов'язані з особливостями їх структури. Нанокристали, дисперговані в матрицях, є структурами, що містять органічне (молекули полімерів, органічні середовища, ДНК) або неорганічне оточення (оболонки напівпровідникових з'єднань). Відмінною особливістю зразків, досліджуваних в даній роботі є те, що вони були синтезовані в желатиновій матриці, на відміну від робіт по синтезу з іншими матрицями - стабілізаторами зростання нанокристалів.

Наведемо деякі відомості щодо використовуваного стабілізатора - желатини. Желатинова молекула - типовий представник білків. Властивості білків визначаються: їх первинною структурою послідовність амінокислотних залишків у поліпептидному ланцюгу, вторинною структурою - конформацією ( $\alpha$ -спіраль Полінга,  $\beta$ -шари), третинною структурою - Глобулярна або клубічна, четвертинною структурою - асоціативністю. Вторинна структура білка представлена спіраллю, в яку закручується поліпептидний ланцюг.

Третинна структура білка представляє собою складну тривимірну просторову упаковку  $\alpha$ -спіралей і  $\beta$ -шарів. У нашому випадку желатина має також четвертинну структуру, представлену асоціатом, що складається з декількох поліпептидних ланцюгів. При полімеризації желатину поліпептидні ланцюги згортаються, утворюючи в просторі четвертинну структуру.

Іони кадмію на поверхні нанокристалів є комплексоутворювачами в металоасоціаті декількох желатинових молекул, які оточують нанокристал. У первинному субстраті (до початку синтезу) присутні іони  $\text{Cd}^{2+}$  і витягнуті лінійні ланцюги желатинових молекул. Іони кадмію мігрують до аміногруп желатинових молекул і приєднуються до них, утворюючи досить стійкий, але не досить стабільний комплексоіон. При введенні в розчин іонів  $\text{S}^{2-}$  вони приєднуються до атомів кадмію цих комплексоіонів силами електростатичного притягання і до них далі можуть приєднатися іони кадмію, знову іони сірки і т.д., утворюючи стійку кристалічну структуру [112], [113]. На поверхневі іонів сірки нанокристалів можуть осідати інші комплексоіони кадмію з желатином. В результаті НК стає оточеним з багатьох сторін ланцюгами желатинових молекул.

У міру охолодження і висушування субстрату желатинові ланцюги згортаються в спіралі, а потім в клубки. В кінці зростання нанокристали виявляються затиснутими з усіх боків клубками желатинових молекул. В результаті виникаючих в желатиновій матриці напруженостей між нанокристалом і молекулами желатину можливі зміни міжмолекулярної взаємодії желатини з поверхневими атомами НК CdS. Про силу створюваних желатиною напруженостей свідчить експеримент, описаний в роботі [114]. При висиханні полімеризованої желатинової плівки на склі, в результаті стиснення желатину, скло руйнувалося, утворюючи на поверхні вирвані осколки.

Не має оцінки, на яку величину при цьому може змінитися розмір нанокристалів, але інтенсивність їх довгохвильової люмінесценції може змінитися. Це пояснюється тим, що природа спостережуваної довгохвильової

люмінесценції пов'язана з поверхневими дефектами. Ці дефекти являються центрами, які обумовлюють донорно – акцепторну рекомбінацію.

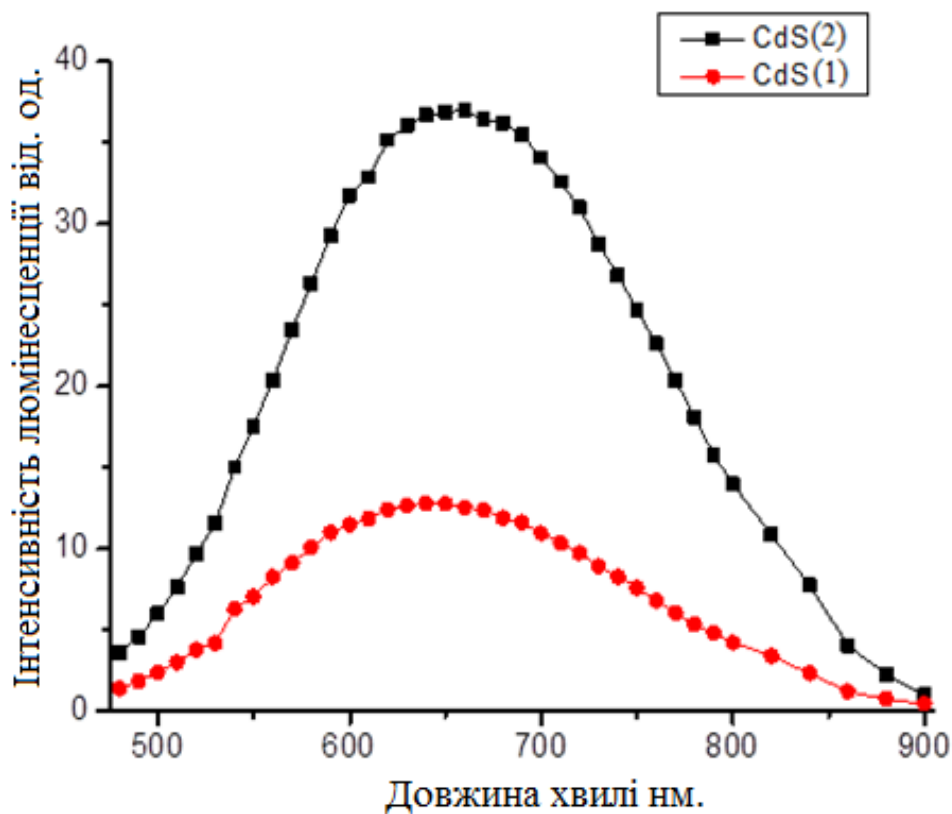


Рисунок 4.17. Спектри фотолюмінесценції КТ CdS: свіжовирощений (1), через 5 місяців зберігання (2).

Аналогічний факт впливу зберігання на повітрі на інтенсивність люмінесценції був виявлений у зразку КТ CdS з оболонкою ZnS (рис. 4.18). На графіках представлено спектр КТ CdS / ZnS після їх синтезу крива (1), потім до зразку було додатково додано  $ZnCl_2$  (3 мл) з молярною концентрацією (0.25 моль / л) та знову виміряно фотолюмінесценцію крива (2), після одного місяця зберігання було проведено повторне вимірювання крива (3). Спостерігається падіння інтенсивності люмінесценції одразу після додавання додаткового прекурсор хлориду цинку, а потім її посилення після зберігання на повітрі. Падіння інтенсивності випромінювання може бути пов'язано зі зростанням товщини оболонки сульфід цинку, яка як зазначалось вище призводить до



падіння інтенсивності люмінесценції. Зростання світіння після зберігання можна пояснити зменшенням товщини оболонки ZnS, з причини впливу з боку желатинової матриці.

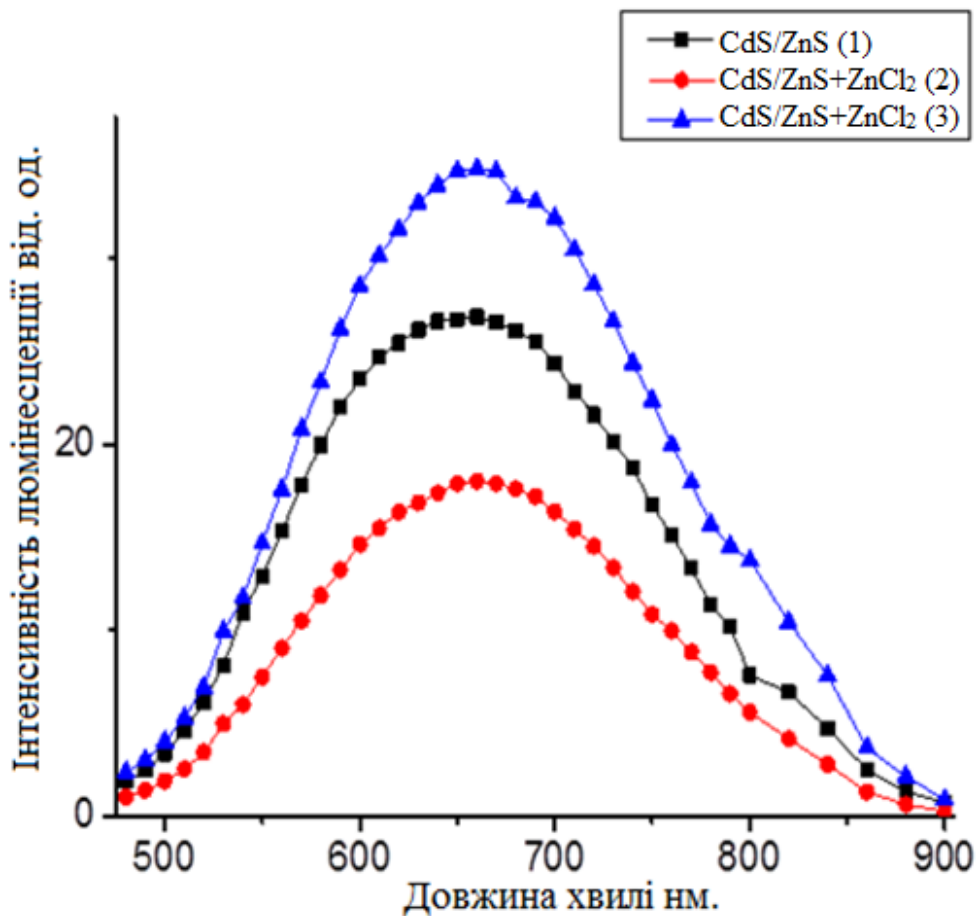


Рисунок 4.18. Спектри фотолюмінесценції CdS / ZnS: свіжовирощений (1), відразу після додавання ( $ZnCl_2$  (3 мл.)) (2) та через 1 місяць зберігання (3).

З метою більш детального вивчення впливу товщини оболонки та кількості доданих реагентів на стабільність люмінесцентних властивостей КТ було досліджено серію зразків з додатково доданими сульфідом натрію та хлоридом цинку. На рисунках 4.19 – 4.21 представлено спектри люмінесценції зразків CdS / ZnS, виготовлених з різною концентрацією додатково доданого  $Na_2S$ , без додавання додаткової кількості хлориду цинку.

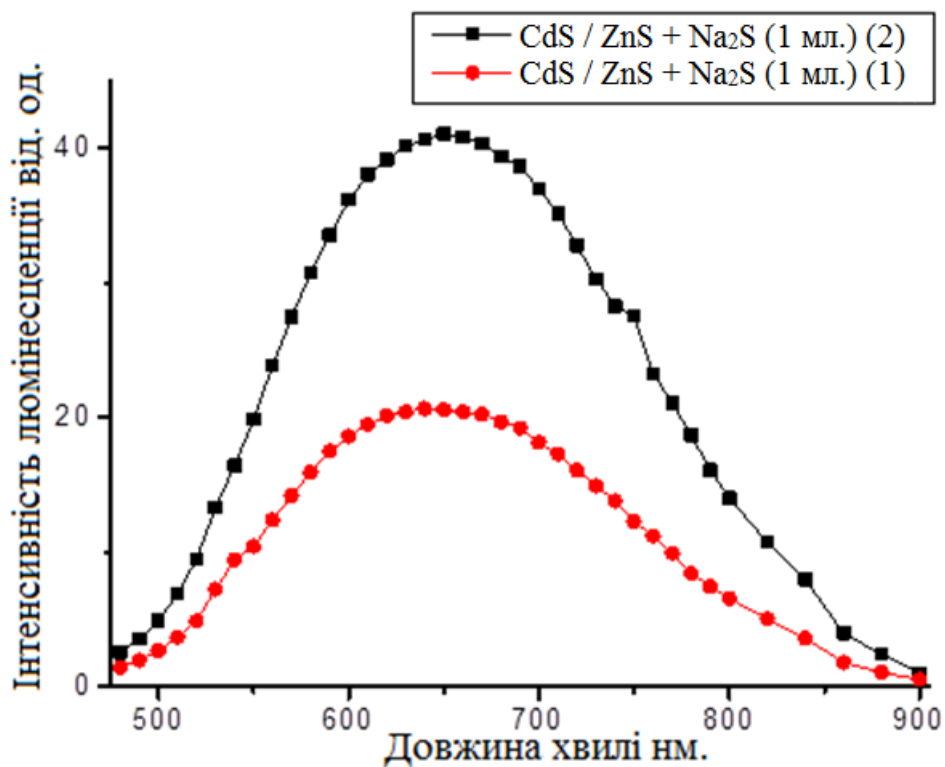


Рисунок. 4.19. Спектри фотолюмінесценції  $\text{CdS} / \text{ZnS} + \text{Na}_2\text{S}$  (1 мл.): свіжовирощений (1), через 5 місяців зберігання (2).

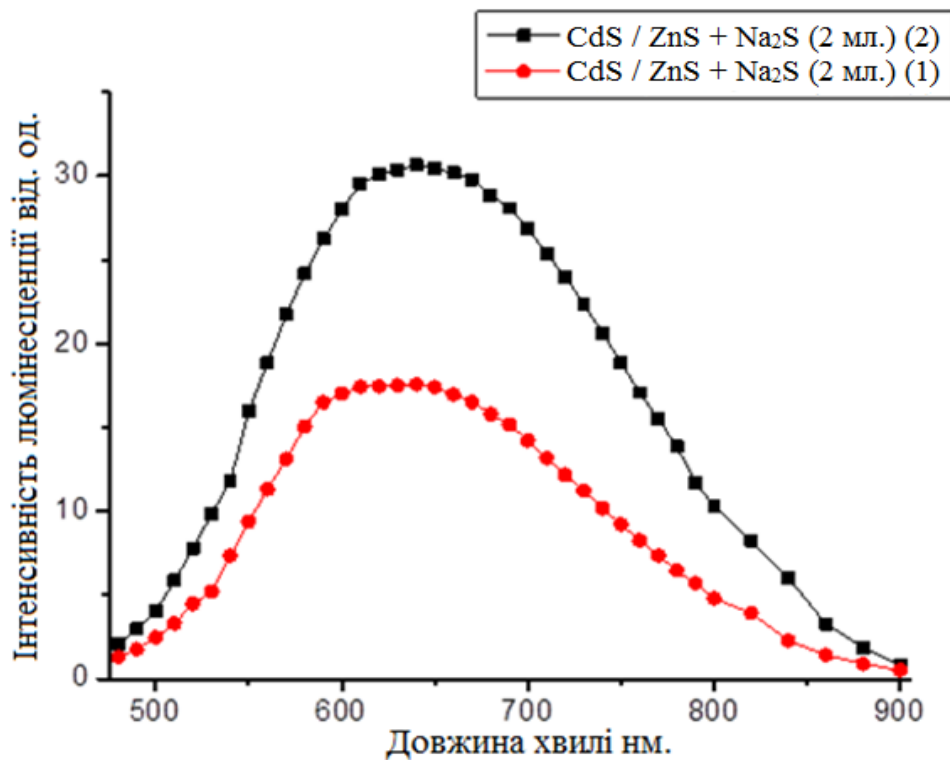


Рисунок. 4.20. Спектри фотолюмінесценції  $\text{CdS} / \text{ZnS} + \text{Na}_2\text{S}$  (2 мл.): свіжовирощений (1), через 5 місяців зберігання (2).

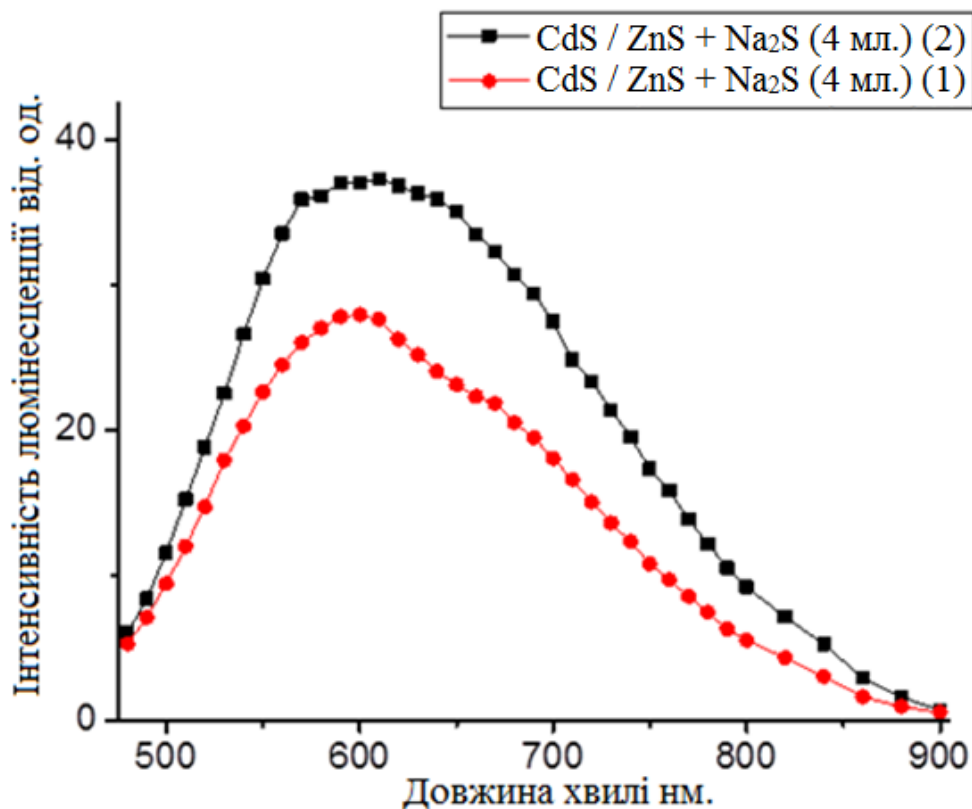


Рисунок. 4.21. Спектри фотолюмінесценції CdS / ZnS + Na<sub>2</sub>S (4 мл.): свіжовирощений (1), через 5 місяців зберігання (2).

У спектрах спостерігається зменшення посилення інтенсивності фотолюмінесценції після зберігання, зі збільшенням кількості додатково доданого сульфиду натрію. Причиною чого може бути підвищення концентрації іонів S<sup>2-</sup> що призводить до зменшення кількості комплексоіонів утворених Cd<sup>2+</sup> та ланцюгами желатинових молекул. Це може послаблювати вплив висихання желатини на нанокристали.

Інший механізм посилення люмінесценції КТ при зберіганні може бути пов'язаний з окислювальною природою явищ, які спостерігаються в нанокристалах. Так, в роботі [115] описані результати спостереження підвищення інтенсивності НК CdSe у результаті опромінювання їх УФ світлом. Автори пояснюють дію окислювального механізму наступним чином: вода, проникаючи крізь желатинову оболонку, якою оточені НК CdS,

призводить до заміщення желатинових ланцюгів, приєднаних аміногрупами до поверхневих атомів кадмію, на гідроксогрупи. Самі ж НК фактично втрачають поверхневий шар атомів кадмію, які тепер з'єднані з гідроксогрупами. В результаті створюються умови для утворення сполуки гідроксиду кадмію  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , який може виконувати покриваючу роль для нанокристалів сульфїду кадмію.

Вплив кисню на люмінесценцію нанокристалів  $\text{CdSe}$  був виявлений у роботі. [116]. Автори спостерігали збільшення інтенсивності люмінесценції нанокристалів після перебування зразків на повітрі без зміни положення максимуму смуги випромінювання та напівширини смуги. Фотоефект не враховувався, оскільки всі розчини перебували у темряві, крім виміру фотолюмінесценції. Факт посилення люмінесценції автори пояснюють реакцією нанокристалів із розчиненим киснем, що призводить до пасивації поверхні. Як описано у роботі, [117] кисень реагує з НК  $\text{CdSe}$  з можливим утворенням поверхневих  $\text{CdO}$  та  $\text{SeO}_2$ . Крім того НК  $\text{CdSe}$ , що знаходяться в ростовому розчині з речовинами (TOP/TOPRO), не показали збільшення фотолюмінесценції, що підтверджує взаємодію кисню з «голою» поверхнею нанокристалів.

В нашому експерименті синтез КТ  $\text{CdS}$  відбувався на повітрі, без виконання умов для дегазування ростового розчину. У цьому процесі аналогічно до робіт [116, 117] відбуватиметься насичення розчину киснем. Кисень у желатиновому середовищі може взаємодіяти з кадмієм, утворюючи оксид кадмію ( $\text{CdO}$ ). Утворений оксид кадмію виконуватиме роль зовнішнього покриваючого шару. Люмінесценція нанокристалів сульфїду кадмію, в результаті цього процесу посилюватиметься.

На рисунках 4.22 та 4.23 представлені результати дослідження зразків з додатково доданим  $\text{ZnCl}_2$ , які проводилися так само як і дослідження зразку представлені на (рис. 4.18).

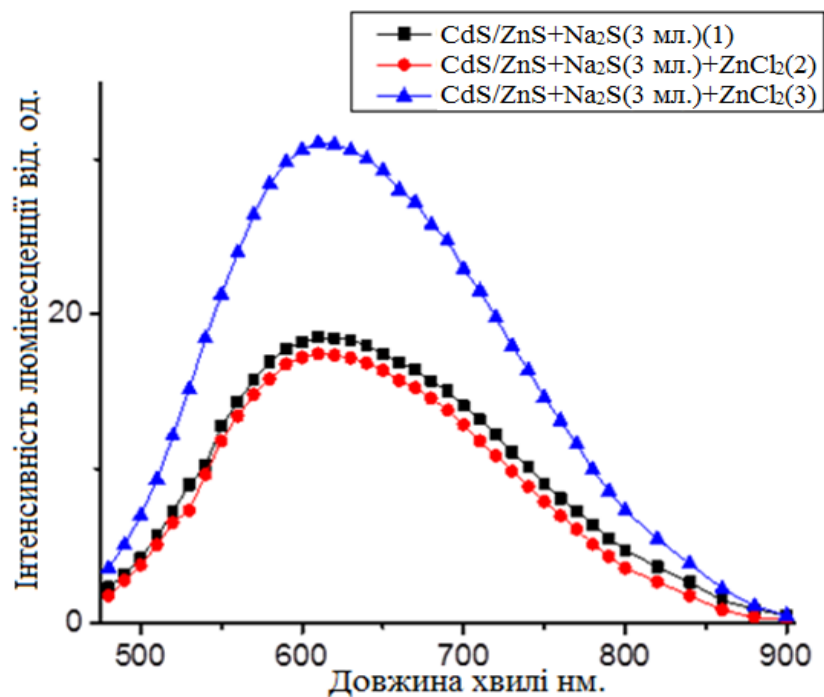


Рисунок 4.22. Спектри фотолюмінесценції  $CdS / ZnS + Na_2S$  (3 мл.): свіжовирощений (1), відразу після додавання ( $ZnCl_2$  (3 мл.)) (2) та через 1 місяць зберігання (3).

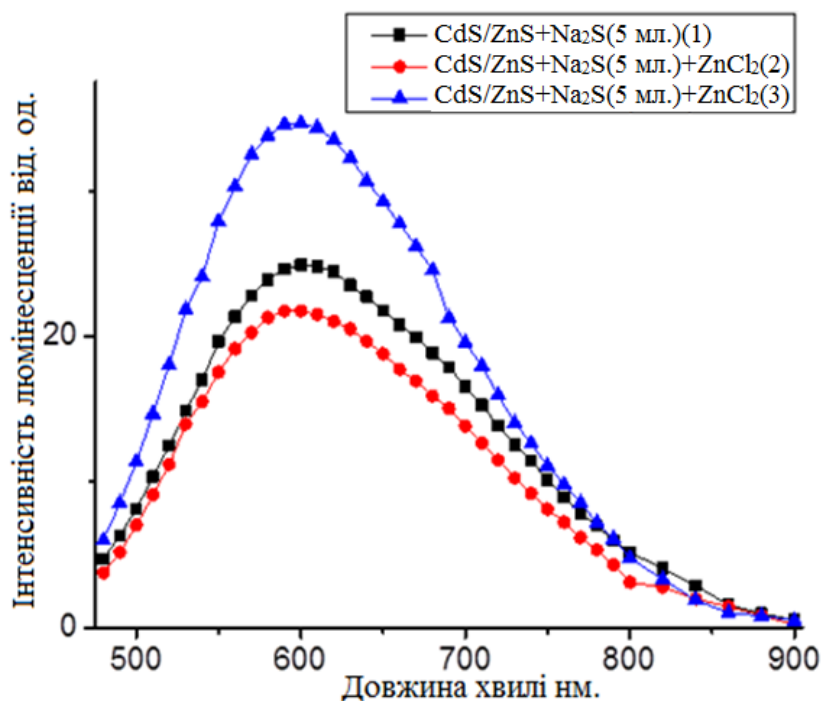


Рисунок 4.23. Спектри фотолюмінесценції  $CdS / ZnS + Na_2S$  (5 мл.): свіжовирощений (1), відразу після додавання ( $ZnCl_2$  (3 мл.)) (2) та через 1 місяць зберігання (3).

На них спостерігається падіння інтенсивності люмінесценції після додавання хлориду цинку як і у зразку спектри якого представлені на рис. 4.18. При цьому збільшення додатково доданого сульфиду натрію, зменшує це падіння інтенсивності. Дані про коефіцієнт підсилення інтенсивності люмінесценції КТ CdS і CdS / ZnS представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 Дані, щодо зміни інтенсивності смуг люмінесценції КТ CdS та CdS / ZnS при зберіганні в повітрі

Свіжовирощені зразки			Після зберігання на повітрі		Коефіцієнт підсилення
Типи зразків	$\lambda$ , нм	I, а.у.	$\lambda$ , нм	I, а.у.	
CdS	640	12.7	654	37	2.9
CdS / ZnS + ZnCl <sub>2</sub> (3 мл)	657	17.7	661	34.7	1.96
CdS / ZnS + Na <sub>2</sub> S (1 мл)	645	21	650	41	1.95
CdS / ZnS + Na <sub>2</sub> S (2 мл)	625	18	640	31	1.7
CdS / ZnS + Na <sub>2</sub> S (4 мл)	596	27	589	37	1.3
CdS / ZnS + Na <sub>2</sub> S (3 мл) + ZnCl <sub>2</sub> (3 мл)	611	19	612	31	1.6
CdS / ZnS + Na <sub>2</sub> S (5 мл) + ZnCl <sub>2</sub> (3 мл)	601	25	598	35	1.4

Помітно, що найбільше підсилення люмінесценції спостерігалось для зразка КТ CdS без оболонки. У зразках з оболонкою помітно падіння коефіцієнту підсилення інтенсивності люмінесценції після зберігання. Збільшення товщини оболонки, викликає зменшення зміни інтенсивності випромінювання при зберіганні. Це явище пов'язано з тим що оболонка захищає поверхню квантової точка CdS від впливу желатини, утворення гідроксиду або оксиду кадмію.

Таким чином, отримані результати щодо еволюції властивостей колоїдних нанокристалів CdS, свідчать про складність протікаючих фізико - хімічних процесів і необхідності врахування взаємодії між поверхнею нанокристалів і навколишнім середовищем (неорганічною оболонкою, речовиною стабілізатора, повітряною атмосферою). Фактором, який поєднує наведені механізми покращення довгохвильової люмінесценції є пасивація поверхні нанокристалів сульфїду кадмію.

#### **Висновки до розділу 4**

У розділі 4 представлені спектри фотолюмінесценції зразків способи отримання і модифікації яких описані в розділі 2. У спектрах фотолюмінесценції нанокристалів CdS легованих міддю, спостерігається гасіння ліній випромінювання на донорно - акцепторних парах, а лінія екситонного випромінювання зміщується в область менших енергій в порівнянні з екситонною лінією нелегованих нанокристалів CdS. При збільшенні концентрації міді спостерігається зменшення інтенсивності цієї лінії, що можна пояснити заміщенням вакансій кадмію атомами міді в процесі синтезу. При розгляд довгохвильової області спектрів фотолюмінесценції нанокристалів CdS: Си виявлено смугу випромінювання, інтенсивність випромінювання якої зростає зі збільшенням концентрації домішки міді. Зі

збільшенням концентрації  $\text{CuCl}_2$  до 0.05% спостерігається концентраційне гасіння ближньої та середньої ІЧ - фотолюмінесценції.

У кристалах сульфїду кадмію легованих цинком зберігається структура та спектральний склад п'яти максимумів випромінювання на донорно - акцепторних парах, які спостерігалися в нелегованих квантових точках CdS. Переважним стає максимум випромінювання на 2.36 eV, а екситонний максимум випромінювання разом з краєм поглинання зміщується в область високих енергій

Спектри люмінесценції квантових точок, легованих літієм, демонструють збільшення інтенсивності люмінесценції. При розкладанні смуги люмінесценції КТ CdS, легованих Li на складові і порівняння з аналогічним поданням для нелегованих КТ CdS, видно, що в результаті легування не виникло нових смуг фотолюмінесценції.

У спектрах люмінесценції наноструктур типу ядро – оболонка CdS / ZnS, спостерігається значне збільшення інтенсивності фотолюмінесценції наноструктури CdS / ZnS в порівнянні зі спектром КТ CdS. Так само помічено спершу зростання інтенсивності світіння при збільшенні кількості доданого хлориду цинку, а потім падіння інтенсивності, пов'язане з появою дефектів на межі ядра та оболонки в результаті невідповідності постійних ґраток CdS і ZnS. Вивчення спектрів фотолюмінесценції чистих НК ZnS дозволило зробити висновок про відсутність впливу нанокристалів сульфїду цинку (який міг утворитися в процесі нарощування оболонки), на оптичні властивості наноструктури CdS / ZnS.



## Висновки

Проведені експериментальні дослідження при роботі над дисертацією дозволили сформулювати наступні висновки:

1. Зміною концентрації прекурсорів можна впливати на розмір наночастинок та спектральний склад довгохвильової само активованої люмінесценції нанокристалів сульфїду кадмію.

2. Додавання домішки цинку призводить до високоенергетичних зміщень екситонної люмінесценції CdS. У само активованому випромінюванні домінуючим стає зелене світіння.

3. Легування міддю призводить до низькоенергетичного зміщення краю фундаментального поглинання та ліній екситонного випромінювання CdS. За величиною зміщення визначена максимальна концентрація оптично активної домішки міді в нанокристалах CdS, яка склала від  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в нанокристалах CdS, що містять 0,001%  $\text{CuCl}_2$  до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  в нанокристалах CdS, що містять 0.01%  $\text{CuCl}_2$ .

4. Видиме випромінювання нанокристалів CdS: Cu характеризується смугою домішкового випромінювання, зумовленою випромінювальними переходами з основного стану  $^2T_2 (D)$  іона  $\text{Cu}^{2+}$  в зону провідності.

5. Поглинання та фотолюмінесценція в інфрачервоній області спектру нанокристалів CdS: Cu обумовлені внутрішньоцентровими оптичними переходами в межах іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , що знаходяться в різних типах оточення.

6. Дослідження результатів впливу домішки літію на спектр та інтенсивність люмінесценції КТ CdS показало відсутність смуг люмінесценції, пов'язаних з літієм та збільшення інтенсивності світіння КТ, що пов'язано з пасивацією поверхневих станів.

7. Показано, що нарощування оболонки сульфїду цинку поверх нанокристалів CdS сприяє збільшенню інтенсивності фотолюмінесценції.

8. Встановлено що зі збільшенням товщини оболонки інтенсивність світіння наноструктури CdS / ZnS знижується за рахунок утворення дефектів, викликаних невідповідністю постійних ґраток CdS та ZnS.

9. Результати оптичних і люмінесцентних досліджень нанокристалів ZnS, вирощених за технологією, аналогічною синтезу НК CdS і при ідентичних умовах збудження люмінесценції, вказують на відсутність впливу НК ZnS на оптичні та люмінесцентні властивості наноструктури типу ядро – оболонка CdS / ZnS.

10. Дослідження впливу зберігання на фотолюмінесценцію нанокристалів CdS та наноструктур CdS/ZnS, виявило значне зростання інтенсивності випромінювання після п'яти місяців зберігання, було запропоновано, та описано декілька механізмів які викликають це явище.

### Список літератури

- [1] Ю. К. Ежовский, О.В. Денисова. Физико-химические основы. технологии полупроводниковых материалов. Учеб. пособие. // СПб.: СЗТУ , 2005. – 80 с.
- [2] Горелик С. С., Дашевский В. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. // М.: МИСИС, 2003. — 480 с.
- [3] Д. В. Величко, В. Г. Рубанов. Полупроводниковые приборы и устройства: Учеб. пособие // Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова, 2006. – 184 с.
- [4] Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь - гель технологии нанокompозитов. // Изд-во «Элмор», 2008. 255 с.
- [5] El-Toni A.M. et al. Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 8, № 5. P. 2510–2531.
- [6] Cao Y. Et al. Polymer-controlled core-shell nanoparticles: A novel strategy for sequential drug release // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 4, № 57. P. 30430–30439.
- [7] Wang L. et al. Monodispersed core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society , 2005. Vol. 109, № 46. P. 21593– 21601.
- [8] Phadtare S. Et al. Direct assembly of gold nanoparticle “shells” on polyurethane microsphere “cores” and their application as enzyme immobilization templates // *Chem. Mater*. American Chemical Society , 2003. Vol. 15, № 10. P. 1944– 1949.
- [9] Prozialeck W.C., Lamar P.C. Comparison of the cytotoxic effects of cadmium (Cd<sup>2+</sup>) in high and low resistance strains of MDCK cells that express different levels of E-cadherin // *Toxicol. Vitr*. Elsevier, 1998. Vol. 12, № 6. P. 633–647.

- [10] Davydov V. et al. Solid state synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles and their interaction with living cells // *J. Mater. Chem. B. The Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 2, № 27. P. 4250–4261.
- [11] Mitsudome T., Kaneda K. Advanced core-shell nanoparticle catalysts for efficient organic transformations // *ChemCatChem. Wiley-Blackwell*, 2013. Vol. 5, № 7. P. 1681–1691.
- [12] Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2012. Vol. 112, № 4. P. 2373–2433.
- [13] Bonghwan Chon, Sung Jun Lim, Wonjung Kim, Jongcheol Seo, Hyeonggon Kang, Taiha Joo, Jeeseong Hwangb and Seung Koo Shin. Shell and ligand-dependent blinking of CdSe-based core/shell nanocrystals // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 9312–9319
- [14] S. J. Lim, B. Chon, T. Joo and S. K. Shin. Synthesis and Characterization of Zinc-Blende CdSe-Based Core/Shell Nanocrystals and Their Luminescence in Water // *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 1744–1747.
- [15] By Yao He, Hao-Ting Lu, Li-Man Sai, Yuan-Yuan Su, Mei Hu, Chun-Hai Fan, Wei Huang, and Lian-Hui Wang. Microwave Synthesis of Water-Dispersed CdTe/CdS/ZnS Core-Shell-Shell Quantum Dots with Excellent Photostability and Biocompatibility. // *Adv. Mater.* 2008, 1–6
- [16] Mocatta D., Cohen G., Schattner J., Millo O., Rabani E., Banin U. Heavily Doped Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots // *Science*. — 2011. — Vol. 332. — P. 77-81.
- [17] Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. — М.: Физматлит, 2004. — 432 с

- [18] Erwin S.C., Zu L.J., Haftel M.I., Efros A.L., Kennedy T.A., Norris D.J. Doping semiconductor nanocrystals // *Nature*. — 2005. — Vol. 436. — P. 91–94.
- [19] *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Application* / ed. Rogach A.L. — Wien: SpringerWienNewYork, 2008. — 372 p.
- [20] Xie R.G., Peng X.G. Synthetic scheme for high-quality InAs nanocrystals based on self-focusing and one-pot synthesis of InAs-based core-shell nanocrystals // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2008. — Vol. 47. — P. 7677–7680.
- [21] Mocatta D., Cohen G., Schattner J., Millo O., Rabani E., Banin U. Heavily Doped Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots // *Science*. — 2011. — Vol. 332. — P. 77-81.
- [22] Norris D.J., Efros A.L., Erwin S.C. Doped Nanocrystals // *Science*. — 2008. — Vol. 319. — P. 1776-1779.
- [23] Pradhan N., Peng X.G. Efficient and color-tunable Mn-doped ZnSe nanocrystal emitters: control of optical performance via greener synthetic chemistry // *Journal of American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129. — P. 3339–3347.
- [24] Pradhan N., Goorskey D., Thessing J., Peng X.G. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: Pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals // *Journal of American Chemical Society*. — 2005. — Vol. 127. — P. 17586–17587.
- [25] Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика низкоразмерных систем // Под ред. А.Я. Шика. –СПб.: Наука, 2001. 160 с.
- [26] С.И. Борисенко Физика полупроводниковых наноструктур: учебное пособие //Б739– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. –115 с.
- [27] Демиховский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое. // СОЖ. 1997. №5. С. 80-86.

- [28] Воронцова М.М., Малущин Н.В., Скобеева В.М., Смынтына В.А. Оптические и люминесцентные свойства нанокристаллов сульфида кадмия. // Научный сборник Фотоэлектроника.-2002.-№11.-С.106.
- [29] Л. Ченг, К. Плог. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры // Ред. М.: Мир, 1989. 584 с.
- [30] Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Коломийчук В.Н., Пармон В.Н. Фотолюминесценция и морфологические особенности строения малых частиц сульфида кадмия, внедренных в сульфированный фторопласт. // Химическая физика. -1998. -Т.7, №9. -С. 1222-1230.
- [31] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы // М., Физматлит, 2000, с. 224.
- [32] Фам Тхи Хаи Мьен, Клюев В. Г., Нгуен Тхи Ким Чунг. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т.13, №4. – С. 515—519.
- [33] А.П. Шпак, С.И. Покутний, В.А. Смынтына, В. Н. Уваров. Межзонное поглощение света полупроводниковыми нанокристаллами// Журнал «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии». -2008. - т.6. - № 1. - С. 83—95.
- [34] Salata O. V., Dobson P. J., Sabesan S., Hull P.J. Preparation of nanoparticulate CdS films suitable for opto-electronic device applications. // Hutchison. Thin Solid Films. - 2000. – P. 235-238.
- [35] Д.В. Корбутяк, С.В. Токарев, С.І. Будзуляк, А.О. Курик, В.П. Кладько, Ю.О. Поліщук, О.М. Шевчук, Г.А. Ільчук, В.С. Токарев. Оптичні та структурно-дефектні характеристики нанокристалів CdS:Cu і CdS:Zn, синтезованих в полімерних матрицях. // ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА Т. 14, №1 (2013) С. 222-227

- [36] Д.В. Корбутяк, О.В. Коваленко, С.І. Будзуляк, С.М. Калитчук, І.М. Купчак. Світловипромінюючі властивості квантових точок напівпровідникових сполук  $A_2B_6$  // УФЖ. Огляди. 7(1), сс. 48-95 (2012).
- [37] В.А. Смынтына, В.М. Скобеева, Н.В. Малущин, Д.А. Струц. Влияние примеси марганца на люминесценцию нанокристаллов CdS // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* Т. 3(9), 2/2012
- [38] Скобеева В.М., Смынтына В.А., Свиридова О.И., Струц Д.А., Тюрин А.В. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине // *Журнал прикл. спектроскопии*. – 2008. – Т.75. №4. – С. 590–597.
- [39] Васильев, Р. Б. Квантовые точки: синтез, свойства, применение: методические материалы // Р. Б. Васильев, Д. Н. Дишин. – М.: Московский Государственный Университет, 2007. – 50 с.
- [40] O. Chen, J. Zhao, V.P. Chauhan, J. Cui, C. Wong et al., Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. // *Nat. Mater.* 12(5), 445–451 (2013).
- [41] J. Zhou, C. Pu, T. Jiao, X. Hou, X. Peng, A two-step synthetic strategy toward monodisperse colloidal CdSe and CdSe/CdS core/shell nanocrystals. // *J. Am. Chem. Soc.* 138(20), 6475 – 6483 (2016).
- [42] Y. Niu, C. Pu, R. Lai, R. Meng, W. Lin, H. Qin, X. Peng, One-pot/ three-step synthesis of zinc-blende CdSe/CdS core/shell nanocrystals with thick shells. // *Nano Res.* 10(4), 1149–1162 (2017).
- [43] H. Qin, Y. Niu, R. Meng, X. Lin, R. Lai, W. Fang, X. Peng, Single-dot spectroscopy of zinc-blende CdSe/CdS core/shell nanocrystals: nonblinking and correlation with ensemble measurements. // *J. Am. Chem. Soc.* 136(1), 179–187 (2013).

- [44] D. Chen, F. Zhao, H. Qi, M. Rutherford, X. Peng, Bright and stable purple/blue emitting CdS/ZnS core/shell nanocrystals grown by thermal cycling using a single-source precursor. // *Chem. Mater.* 22(4), 1437–1444 (2010).
- [45] M. Ethayaraja, C. Ravikumar, D. Muthukumaran, K. Dutta, R. Bandyopadhyaya, CdS - ZnS core-shell nanoparticle formation: experiment, mechanism, and simulation. // *J. Phys. Chem. C* 111(8), 3246–3252 (2007).
- [46] S. Jiao, Q. Shen, I.N. Mora-Seró, J. Wang, Z. Pan et al., Band engineering in core/shell ZnTe/CdSe for photovoltage and efficiency enhancement in exciplex quantum dot sensitized solar cells. // *ACS Nano* 9(1), 908–915 (2015).
- [47] R. Xie, X. Zhong, T. Basché, Synthesis, characterization, and spectroscopy of type-II core/shell semiconductor nanocrystals with ZnTe cores. // *Adv. Mater.* 17(22), 2741–2745 (2005).
- [48] E. Groeneveld, L. Witteman, M. Lefferts, X. Ke, S. Bals, G. Van Tendeloo, C. de Mello Donega, Tailoring ZnSe-CdSe colloidal quantum dots via cation exchange: from core/shell to alloy nanocrystals. // *ACS Nano* 7(9), 7913–7930 (2013).
- [49] C.-T. Cheng, C.-Y. Chen, C.-W. Lai, W.-H. Liu, S.-C. Pu, P.-T. Chou, Y.-H. Chou, H.-T. Chiu, Syntheses and photophysical properties of type-II CdSe/ZnTe/ZnS (core/shell/shell) quantum dots. // *J. Mater. Chem.* 15(33), 3409–3414 (2005).
- [50] W. Zhang, G. Chen, J. Wang, B.-C. Ye, X. Zhong, Design and synthesis of highly luminescent near-infrared-emitting watersoluble CdTe/CdSe/ZnS core/shell/shell quantum dots. // *Inorg. Chem.* 48(20), 9723–9731 (2009).
- [51] Y.-S. Liu, Y. Sun, P.T. Vernier, C.-H. Liang, S.Y.C. Chong, M.A. Gundersen, pH-sensitive photoluminescence of CdSe/ZnSe/ZnS quantum dots in human ovarian cancer cells. // *J. Phys. Chem. C* 111(7), 2872–2878 (2007).



- [52] Y. Cao, U. Banin, Growth and properties of semiconductor core/shell nanocrystals with InAs cores. // *J. Am. Chem. Soc.* 122(40), 9692–9702 (2000).
- [53] D.V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core - shell- shell nanocrystals. // *J. Phys. Chem. B* 108(49), 18826–18831 (2004).
- [54] J. Bleuse, S. Carayon, P. Reiss, Optical properties of core/ multishell CdSe/Zn (S, Se) nanocrystals. // *Physica E: Low Dimen. Syst. Nanostruct.* 21(2), 331–335 (2004).
- [55] L. Manna, E.C. Scher, L.-S. Li, A.P. Alivisatos, Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods. // *J. Am. Chem. Soc.* 124(24), 7136–7145 (2002).
- [56] Mohan Singh Mehata and R. K. Ratnesh. Luminescence properties and exciton dynamics of core – multi - shell semiconductor quantum dots leading to QLEDs // *Dalton Trans.*, 2019, 48, 7619.
- [57] Jungeun Lim, Shinae Jun, Eunjoo Jang, Hionsuck Baik, Hyungkun Kim, and Jaehee Cho, Preparation of Highly Luminescent Nanocrystals and Their Application to Light-Emitting Diodes, *Adv. // Mater.* 2007, 19, 1927 – 1932.
- [58] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez, F. Mikulec, J. R. V. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, (CdSe)ZnS Core - Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. // *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(97), 9463– 9475.
- [59] R. K. Ratnesh and M. S. Mehata, Controlled Synthesis and Optical Properties of Tunable CdSe Quantum Dots and Effect of pH. // *AIP Adv.*, 2015, 5, 097114.
- [60] Zhang, J., Liu, J., Wang, S., Zhan, P., Wang, Z. and Ming, N., Facile methods to coat polystyrene and silica colloids with metal. // *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14, 1089–1095.

- [61] G. Kaur and S. K. Tripathi, Probing Photoluminescence Dynamics of Colloidal CdSe/ZnS Core/Shell Nanoparticles. // *J. Lumin.*, 2014, 155.
- [62] М.Р. Кулиш, Б.П. Кунец, М.П. Лисица. Оптические методы определения параметров нанокристаллов в квазиразмерных полупроводниковых структурах // *УФЖ* - 1996 - Т.41, №11-12, с.982-1081.
- [63] Л. Эфрос, А. Л. Эфрос Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре, // *Физика и техника полупроводников* – 1984 - Т. 16, №76, с.1209-1214.
- [64] Yu.F. Vaksman, V.V. Pavlov, Yu.A. Nitsuk, Yu.N. Purtov, A.S. Nasibov, P.V. Shapkin. // *Func. Mater.*, 14 (4), 426 (2007).
- [65] Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Яцун, А.С. Насибов, П.В. Шапкин. Оптическое поглощение и диффузия железа в монокристаллах ZnSe // *ФТП*, 44 (4), 463 (2010).
- [66] I. Radevici, N. Nedeoglo, K. Sushkevich, D. Nedeoglo, H. Huhtinen, P. Paturi. Magnetic and luminescent properties of vanadium-doped ZnSe crystals // *Physica B: Condens. Matter*, 503, 11 – 17 (2016).
- [67] T. Telahun, U. Scherz, P. Thurian, R. Heitz, A. Hoffmann, I. Broser. Nonlinear Zeeman behavior of Cu<sup>2+</sup> centers in ZnS and CdS explained by a Jahn-Teller effect // *Phys. Rev. B*, 53(3), 1274 (1996).
- [68] S. Y. Wu, H. M. Zhang, H. N. Dong, X. F. Wang, Y. X. Hu. Theoretical investigations of the local structures and the g factors for 3d<sup>9</sup> ions in CdS // *Phys Chem Min-erals*, 36, 483 (2009).
- [69] Р. Шимкив, С. Свелеба, И. Карпа, И. Катеринчук, И. Куньо, О. Фицич. // Тез. докладов конф. по физике полупроводников «Лашкаревские чтения» (Киев, Украина, 2011), с.59.

[70] Дж. Маррелл, С. Кеттл, Дж. Теддер, Химическая связь. // (М., Мир, 1980), гл.12, с.249. [Пер. с англ. J.N. Murrell, S. F.-A. Kettle, J. M. Tedder, The Chemical Bond (Wiley, 1978), p. 249.].

[71] Yu. A. Nitsuka, M. I. Kioseva, Yu. F. Vaksmana, V. A. Smyntyna, and I. R. Yatsunskyi. Optical Properties of CdS Nanocrystals Doped with Zinc and Copper // Semiconductors, 2019, Vol. 53, No. 3, pp. 361–367. DOI: 10.1134/S1063782619030138

[72] D.V. Korbutyak, S.V. Tokarev, S.I. Budzulyak, A.O. Kuryk, V.P. Kladko, Yu.O. Polishchuk, O.M. Shevchuk, H.A. Ilchuk, V.S. Tokarev. // Physics and Chemistry of Solid State, 14(1), 222 (2013).

[73] S. Kar, S.K. Panda, B. Satpati, P.V. Satyam, S. Chaudhuri J. Morphology and Size Dependent Optical Properties of CdS // Nanostructures Nanosci. Nanotechnol, 6, pp. 771-776 (2006).

[74] C. Unni, D. Philip, S.L. Smitha, K.M. Nissamudeen, K.G. Gopchandran. Aqueous synthesis and characterization of CdS, CdS:Zn<sup>2+</sup> and CdS:Cu<sup>2+</sup> quantum dots // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 72, pp. 827-832 (2009).

[75] L. Li, P. Reiss and M. Protie, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. // J. Small, 2009, 2, 154–168.

[76] U. Kaiser, J. D. Aberasturi, R. Malinowski, F. Amin, W. J. Parak and W. Heimbrod, Multiplexed Measurements by Time Resolved Spectroscopy Using Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots. // Appl. Phys. Lett., 2014, 104(4), 1–3.

[77] Gawande M.B. et al. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 44, № 21. P. 7540–7590.

- [78] Pustovalov V.K., Astafyeva L.G., Fritzsche W. Optical Properties of Core-Shell Gold-Silver and Silver-Gold Nanoparticles for Near UV and Visible Radiation Wavelengths // *Plasmonics*. Springer US, 2012. Vol. 7, № 3. P. 469–474.
- [79] Reiss P., Protière M., Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // *Small*. 2009. Vol. 5, № 2. P. 154–168.
- [80] A. L. Rogach, N. Gaponik, J. M. Lupton, C. Bertoni, D. E. Gallardo, S. Dunn, N. Li Pira, M. Paderi, P. Repetto, S. G. Ramanov, C. O'Dwyer, C. M. Sotomayor Torres and A. Eychmuller, *Angew. // Chem., Int. Ed.*, 2008, 47, 6538–6549.
- [81] Zhu H., Song N., Lian T. Controlling Charge Separation and Recombination Rates in CdSe/ZnS Type I Core–Shell Quantum Dots by Shell Thicknesses // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 42. P. 15038–15045.
- [82] Reid K.R., McBride J.R., Freymeyer N.J., Thal L.B., Rosenthal S.J. Chemical Structure, Ensemble and Single-Particle Spectroscopy of Thick-Shell InP–ZnSe Quantum Dots // *Nano Lett.* 2018. Vol. 18, № 2. P. 709–716.
- [83] Karen Khachatryan, Gohar Khachatryan, Maciej Fiedorowicz. Synthesis of ZnS, CdS and Core-Shell Mixed CdS/ZnS, ZnS/CdS Nanocrystals in Tapioca Starch Matrix // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2015, 3, 30-38
- [84] Gao, X., Chung, L.W. and Nie, S. Quantum Dots for in Vivo Molecular and Cellular Imaging. // *Methods in Molecular Biology*, 374, 135-145. (2007).
- [85] Manzoor, K., Johny, S., Thomas, D., Setua, S., Menon, D. and Nair, S. Bio-Conjugated Luminescent Quantum Dots of Doped ZnS: A Cyto-Friendly System for Targeted Cancer Imaging. // *Nanotechnology*, 20, Article ID: 065102. (2009).
- [86] Bardelang, D., Zaman, M.B., Moudrakovski, I.L., Pawsey, S., Margeson, J.C., Wang, D.S., Wu, X.H., Ripmeester, J.A., Ratcliffe, C.I. and Yu, K. Interfacing Supramolecular Gels and Quantum Dots with Ultrasound: Smart Photoluminescent Dipeptide Gels. // *Advanced Materials*, 20, 4517-4520. (2008)

- [87] Rebilly, J.N., Gardner, P.W., Darling, G.R., Bacsa, J. and Rosseinsky, M.J. Chiral II-VI Semiconductor Nanostructure Superlattices Based on an Amino Acid Ligand. // *Inorganic Chemistry*, 47, 9390-9399. (2008)
- [88] Khachatryan, G., Khachatryan, K., Stobinski, L., Tomasik, P., Fiedorowicz, M. and Lin, H.M. CdS and ZnS Quantum Dots Embedded in Hyaluronic Acid Films. // *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 402-406. (2009)
- [89] Kim S., Park J., Kim T., Jang E., Jun S., Jang H., Kim B., Kim S.W. Reverse Type-I ZnSe/InP/ZnS Core/Shell/Shell nanocrystals: Cadmium-free quantum dots for visible luminescence // *Small*. 2011. Vol. 7, № 1. P. 70–73.
- [90] Loukanov, A.R., Dushkin, C.D., Papazova, K.I., Kirov, A.V., Abrashev, M.V. and Adachi, E. (2004) Photoluminescence Depending on the ZnS Shell Thickness of CdS/ZnS Core-Shell Semiconductor Nanoparticles. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 245, 9-14.
- [91] Kalyuzhny G., W. Murray R. Ligand Effects on Optical Properties of CdSe Nanocrystals // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109, № 15. P. 7012–7021.
- [92] Mocatta D., Cohen G., Schattner J., Millo O., Rabani E., Banin U. Heavily Doped Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots // *Science*. — 2011. — Vol. 332. — P. 77-81.
- [93] Chen W., Wang Z., Lin Z., Lin L. Absorption and luminescence of the surface states in ZnS nanoparticles // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82, N 6. – P. 3111–3115. <https://doi.org/10.1063/1.366152>
- [94] . V.M. Skobeeva, V.A. Smyntyna, M. I.Kiose, N.V. Malushin. Effect of Zinc on CdS QD surface modification // *Collection of scientific papers XII International scientific conference «Functional Basis of Nanoelectronics»*. c. 59 – 61.

- [95] Thuy U.T.D., Maurice A., Liem N.Q., Reiss P. Europium doped In(Zn)P/ZnS colloidal quantum dots // Dalton Transactions. — 2013. — Vol. 42. — P. 12606–12610
- [96] Yu W.W., Chang E., Drezek R., Colvin V.L. Water-soluble quantum dots for biomedical applications // Biochemical and Biophysical Research Communications. — 2006. — Vol. 348. — P. 781-786.
- [97] Xia Y., Zhu C. Aqueous synthesis of type-II core/shell CdTe/CdSe quantum dots for nearinfrared fluorescent sensing of copper(II) // Analyst. – 2008. – V. 133, № 7. – P. 928-32.
- [98] Chan W. C. W., Maxwell D. J., Gao X., Bailey R. E., Han M., Nie S. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging // Current Opinion in Biotechnology. – 2002. – V. 13, № 1. – P. 40-46.
- [99] Tselikov G. I., Shandryuk G. A., Kutergina I. Y., Shatalova A. M., Merekalov A. S., Timoshenko V. Y., Talroze R. V. Photoluminescence of nanocomposites of liquid-crystalline polymers and cadmium selenide quantum dots // Polymer Science Series A. – 2014. – V. 56, № 6. – P. 781-785.
- [100] Jonathan S. Steckel, John P. Zimmer, Seth Coe-Sullivan, Nathan E. Stott, Vladimir Bulovic, and Mounqi G. Bawendi. Blue Luminescence from (CdS)ZnS Core–Shell Nanocrystals. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2154 –2158. DOI: 10.1002/anie.200453728.
- [101] Mazur T. M., Slyotov M. M., Kinzerska O. V., Prokopiv V. V. Optical properties of CdTe doped Li. // Abstract book International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2020). 26-29 August 2020. Lviv, Ukraine, p.392. <https://virtual-nano-2020.b2match.io/>.
- [102] Adolfas K. Gaigalas, Paul DeRose, Lili Wang, and Yu-Zhong Zhang. Optical Properties of CdSe/ZnS Nanocrystals. // Journal of Research of the National

Institute of Standards and Technology. Volume 119 (2014). P. 609-628.  
<http://dx.doi.org/10.6028/jres.119.026>.

[103] В. М. Скобєєва, В. А. Сминтина, М. І. Кіосе, Н. В. Малущин. Підвищення ефективності фотолюмінесценції нк CdS, вирощених в желатиновому середовищі // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* 2021 – Т. 18, № 1. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2021.1.227406>

[104] James Cassidy, Mikhail Zamkov. Nanoshell quantum dots: Quantum confinement beyond the exciton Bohr radius. // *J. Chem. Phys.* 152, 110902 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5126423>.

[105] Agarwal R. Semiconductors nanowires: optics and optoelectronics // *Applied Physics A* – 2006. – Т. 85 – № 3 – С.209–215.

[106] See, K. H., Mullins, M. E., Mills, O. P. and Heiden, P. A., A reactive core-shell nanoparticle approach to prepare hybrid nanocomposites: Effects of processing variables. // *Nanotechnology*, 2005, 16, 1950–1959.

[107] O. Chen, J. Zhao, V.P. Chauhan, J. Cui, C. Wong et al., Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking. // *Nat. Mater.* 12(5), 445–451 (2013).

[108] L. Carbone, P.D. Cozzoli, Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms. // *Nano Today* 5(5), 449–493 (2010).

[109] Kim, H., Achermann, M., Balet, L. P., Hollingsworth, J. A. and Klimov, V. I., Synthesis and characterization of Co/CdSe core – shell nanocomposites: Bifunctional magnetic – optical nanocrystals. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 544–546.

[110] M. Ethayaraja, C. Ravikumar, D. Muthukumaran, K. Dutta, R. Bandyopadhyaya, CdS-ZnS core – shell nanoparticle formation: experiment, mechanism, and simulation. // *J. Phys. Chem. C* 111(8), 3246–3252 (2007).

- [111] R.S. Selinsky, Q. Ding, S.M.J.C. Faber, S.Jin Wright, Quantum dot nanoscale heterostructures for solar energy conversion. // *Chem. Soc. Rev.* 42(7), 2963–2985 (2013).
- [112] Чибисов К.В. Химия фотографических эмульсий // «Наука» М. 1975 344с.
- [113] Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия // изд-во МГУ, 1991. – 480 с.
- [114] Миз. К. Теория фотографического процесса. перевод с английского под ред. Гороховского Ю.Н. // Гос. изд-во технико-теоретической литературы М.1949. - 843с.
- [115] S.R. Cordero. P.J. Carson, R.A. Estabrook, G.F. Strouse, S.K. Buratto. PhotoActivated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers// *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 12137-12142.
- [116] Noseung Myung, Yoonjung Bae, and Allen J. Bard. Enhancement of the Photoluminescence of CdSe Nanocrystals Dispersed in CHCl<sub>3</sub> by Oxygen Passivation of Surface States. *NANO LETTERS* 2003 Vol. 3, No. 6 747-749 10.1021/nl034165s
- [117] Liping Liu, Qing Peng, and Yadong Li .An Effective Oxidation Route to Blue Emission CdSe Quantum Dots. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 8, 3182–3187. <https://doi.org/10.1021/ic702203c>
- [118] H. Lee, S. Yoon, J. Ahn, Y. Suh, J. Lee, H. Lim, D. Kim, Synthesis of type II CdTe/CdSe heterostructure tetrapod nanocrystals for PV applications. // *Sol. Energy Mater. Sol. C* 93(6), 779–782 (2009).
- [119] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, D. Wang, C.M. Lieber, Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures. // *Nature* 420 (6911), 57 – 61 (2002).



[120] Frantsuzov P. A., Volkan-Kacso S., Janko B. Model of fluorescence intermittency of single colloidal semiconductor quantum dots using multiple recombination centers // *Phys Rev Lett.* – 2009. – V. 103, № 20. – P. 207402.

[121] Youngjin Jang, A. Shapiro, Maya Isarov, Anna Rubin-Brusilovski, A. Safran, Adam K. Budniak, F. Horani, Joanna Dehnel, A. Sashchiuk, E. Lifshitz. Interface control of electronic and optical properties in IV-VI and II-VI core/shell colloidal quantum dots: a review // *Chem. Commun.*, 2017,53, 1002-1024 DOI:10.1039/c6cc08742f.