

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

**Аль-Майяхи Хайдер Али Насер**

**Разработка полимерных нанокомпозитов, содержащих  
полупроводниковые квантовые точки**

2.2.6. Нанотехнологии и наноматериалы

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук,  
доцент Мурадова А.Г.

Москва – 2023

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
1.1. Особенности оптических свойств полупроводниковых квантовых точек	9
1.2. Методы получения полупроводниковых квантовых точек .....	15
1.2.1. КТ со структурой ядро.....	17
1.2.2. КТ со структурой ядро/оболочка.....	23
1.3. Применение квантовых точек в качестве активной лазерной среды.....	25
1.4. Полимерные нанокompозиты на основе квантовых точек.....	31
1.5. Выводы из литературного обзора.....	39
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ .....	40
2.1. Реактивы и материалы .....	40
2.2. Методы исследования.....	42
2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия .....	42
2.2.2. Рентгеновская дифрактометрия.....	42
2.2.3. Ультрафиолетовая и видимая спектрофотометрия .....	43
2.2.4. Спектрофлуориметрия.....	44
2.2.5. Оптическая профилометрия.....	46
2.3. Методики получения .....	46
2.3.1. Получение прекурсора Se – селеносульфата натрия.....	46

2.3.2. Получение квантовых точек CdSe со структурой ядро методом осаднения.....	47
2.3.3. Получение квантовых точек CdSe/CdS со структурой ядро/оболочка в глицерине .....	49
2.3.4. Получение квантовых точек CdSe/ZnS со структурой ядро/оболочка в глицерине .....	50
2.3.5. Получение квантовых точек CdSe/CdS/ZnS со структурой ядро/оболочка/оболочка в глицерине .....	51
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	52
3.1. Результаты исследования квантовых точек CdSe, полученных методом осаднения.....	52
3.2. Результаты исследования КТ CdSe/CdS со структурой ядро/оболочка ...	63
3.3. Результаты исследования квантовых точек CdSe/ZnS со структурой ядро/оболочка .....	75
3.4. Результаты исследования квантовых точек CdSe/CdS/ZnS со структурой ядро/оболочка/оболочка .....	87
3.5. Получение полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих квантовые точки CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS, и исследование их фотолюминесцентных свойств .....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	107

Список сокращений и обозначений .....	109
Список литературы .....	110
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	128

## Введение

### Актуальность и степень разработанности темы

Одним из актуальных направлений в электронике является создание лазеров с перестраиваемой частотой излучения, имеющих широкое применение для решения научных и прикладных задач. Наиболее доступными источниками перестраиваемого по частоте света являются лазеры на красителях. В лазерах на красителях можно осуществлять плавную перестройку длины волны генерируемого излучения в пределах диапазона, определяемого шириной линии флуоресценции. Однако данный тип лазеров имеет ряд недостатков, таких как наличие термооптических искажений и низкая фотохимическая устойчивость, препятствующая их длительному использованию в составе полимерных активных сред. Кроме того, существуют сложности работы с жидкими активными средами, содержащими растворители (метанол, этанол, толуол, бензол, ацетон и др.), в силу их токсичности и огнеопасности.

В качестве альтернативы лазерным активным средам на основе красителей могут выступать твердотельные полимерные среды, активированные квантовыми точками. Квантовые точки (КТ) – это уникальные наноструктуры, которые обладают высокой фотостабильностью, что может решить проблему деградации красителя и увеличить время эксплуатации лазерно-активной среды. Полимеры, используемые для создания активных сред, должны иметь комплекс свойств: высокую прозрачность как в области возбуждения квантовых точек, так и генерации, достаточно высокую лучевую прочность, хорошо подвергаться механической обработке, обеспечивать стабильность параметров излучения генерации и т.д. В качестве лазерно-активных сред предпочтение отдается оптически прозрачным полимерам с аморфной структурой, обладающим большой

твёрдостью, теплостойкостью, высоким модулем упругости, а также однородностью, под которой понимается постоянство показателя преломления в объеме материала. В качестве матрицы может быть использован полиметилметакрилат (ПММА), который обладает оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн (90 – 98 %), демонстрирует высокую оптическую стойкость при облучении. В качестве наполнителей для создания лазерных активных сред будут использоваться полупроводниковые КТ, полученные жидкофазными методами. Таким КТ свойственны высокая степень монодисперсности, спектральная чистота, а также возможность прямого введения их в матрицу для создания лазерно-активных сред.

Таким образом, получение полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих квантовые точки, является актуальной задачей, так как открывает новые возможности для создания лазерно-активных сред.

#### Цель и основные задачи исследования

Разработка полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки состава CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать методики получения КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS, CdSe/ZnS и ядро/оболочка/оболочка CdSe/CdS/ZnS одностадийным методом;
2. Исследовать структурные и оптические характеристики, полученных КТ;
3. Разработать полимерные нанокомпозиты на основе ПММА, содержащие КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS;
4. Исследовать оптические и генерационные свойства полученных нанокомпозитов.

### Научная новизна

1. Предложен одностадийный метод получения КТ в глицерине со структурой ядро/оболочка/оболочка. Структуры состава CdSe/CdS/ZnS отличались улучшенными фотолюминесцентными свойствами по сравнению с КТ CdSe. Использование глицерина в качестве реакционной среды позволило минимизировать поверхностные дефекты.
2. Разработана технология получения тонкопленочных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Исследовано влияние концентрации вводимых КТ на фотолюминесцентные свойства тонкопленочных нанокомпозитов. Подобраны оптимальные концентрации для каждого типа структур, позволяющие добиться максимальной интенсивности фотолюминесценции без ее тушения.

### Теоретическая и практическая значимость

1. Разработанный метод получения полупроводниковых КТ в различных реакционных средах имеет практические рекомендации для создания высокоэффективных лазерно-активных сред.
2. Показана перспективность использования тонкопленочных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS. Полученный тонкопленочный нанокомпозит на основе ПММА, содержащий КТ CdSe/CdS/ZnS в концентрации 0,01 М, характеризуется максимальной интенсивностью фотолюминесценции (более чем в 4 раза по сравнению с КТ CdSe) и может быть использован для создания оптических приборов.

### Личный вклад автора

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов, формулировании выводов. Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

### Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (просвечивающая электронная микроскопия, метод дифрактометрии, спектрофотометрия, спектрофлуометрия), воспроизводимостью результатов экспериментов.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

XV, XVI, XVII и XVIII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», «МКХТ-2020», «МКХТ-2021», «МКХТ-2022» (Москва 2019-2022); XIX Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗЫ "БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА" России (Москва 2019); XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России (Москва 2020); XII Международной конференции по химии для молодых ученых «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург, 2021).



## **Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

### **1.1. Особенности оптических свойств полупроводниковых квантовых точек**

С момента открытия наноматериалы благодаря размерному эффекту, придающему им новые свойства и характеристики отличные от объёмных материалов, представляют большой интерес, как в теоретическом плане, так и в изучении их практического применения. В частности, в последние два десятилетия ведутся активные научные исследования таких наноматериалов, как квантовые точки. За это время был достигнут огромный прогресс как в разработке методики их синтеза, так и в знаниях об их оптических и электрических характеристиках. В соответствии с этими знаниями было предложено множество различных способов их применения, например, в фотонике и оптоэлектронике, а также для улучшения эффективности таких процессов, как биодиагностика, визуализация и детектирование [1].

Существуют основные факторы, которые считаются ответственными за некоторые уникальные свойства наноматериалов и, в частности, квантовых точек, которые значительно или полностью отличаются от своих объёмных аналогов. Когда размер частицы приближается к нескольким нанометрам, отношение площади поверхности к объёму и отношение поверхностных атомов к атомам в объёме резко увеличиваются. В зависимости от состава и структуры материала, используемого для производства наночастиц или квантовых точек, такие свойства, как длина волны поглощения или излучения, растворимость, прозрачность, цвет, каталитическая активность, проводимость, температура плавления и т. д., изменяются только за счёт изменения размера частиц. Эффект квантового ограничения можно наблюдать, когда диаметр любого материала достигает той же величины, что и длина волны де Бройля волновой функции электрона. Когда материалы

настолько малы, их электронные и оптические свойства существенно отличаются от свойств объемных материалов. Для них уровни энергии не непрерывны, а квантованы, то есть дискретны, и поэтому эти материалы в диапазоне нескольких нанометров проявляют эффект квантового ограничения. Квантовое ограничение полупроводниковых наночастиц варьируется в зависимости от размера частиц. В объемных полупроводниках валентная зона и зона проводимости непрерывны из-за взаимодействия с другими молекулами. В квантовых ямах заряженные частицы удерживаются только в одном измерении, из-за чего соответствующим образом модифицируется и плотность состояний. Полупроводниковые структуры, в которых заряженные частицы ограничены только в одном направлении, называются двумерными (2D) наноструктурами или квантовыми ямами. При удержании носителей заряда в двух направлениях образуются структуры квантовой нити, где плотность состояний больше не остается непрерывной. Эти типы наноструктур называются одномерными (1D) наноструктурами. В случае квантовых точек заряженные частицы удерживаются во всех возможных направлениях, поэтому называются нуль мерными (0D) наноструктурами [2]. Удержание заряженных частиц в квантовых точках приводит к квантованию зоны проводимости и валентной зоны наноструктуры. Изменение плотности состояний для различных типов наноструктур показано на рисунке 1.1. Оптические свойства квантовых точек сильно зависят от поверхности и размера [3, 4]. Квантовое ограничение носителей заряда увеличивается с уменьшением размера КТ.

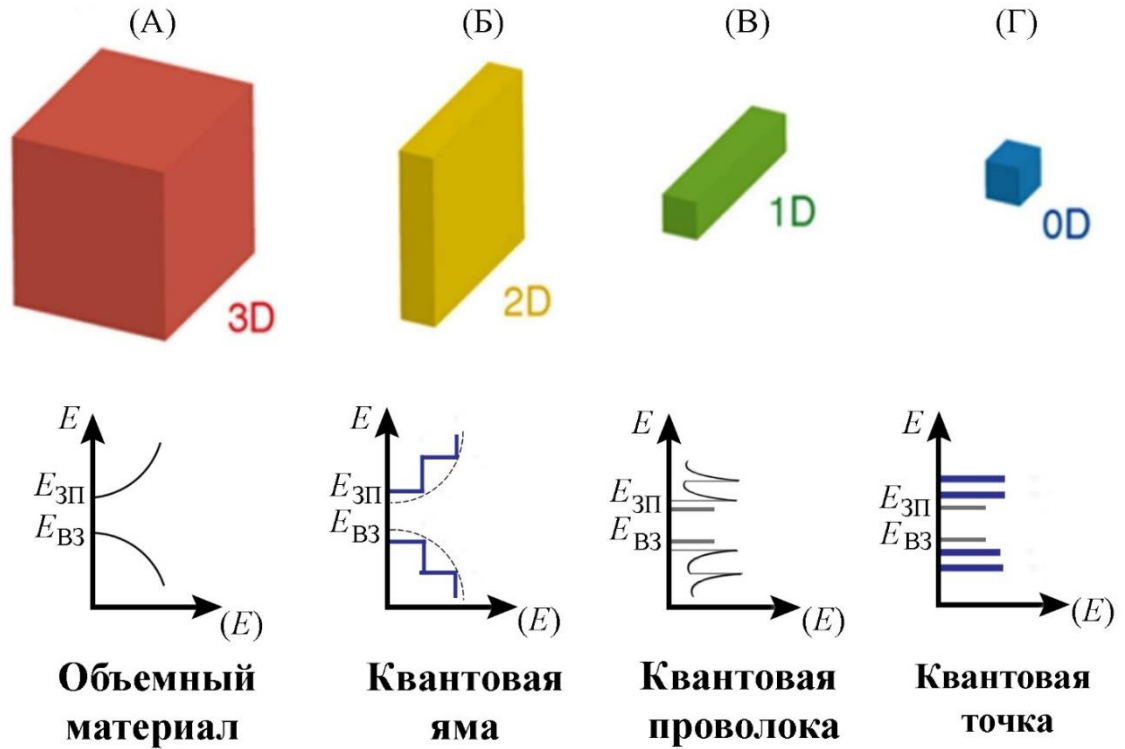


Рисунок 1.1- Плотность состояний в структурах различной размерности: (а) объемная структура, (б) квантовая яма, (в) квантовая проволока, (г) квантовая точка [5]

Квантовые точки имеют квантованные энергетические уровни. При возбуждении электрон в квантовой точке переходит на более высокий энергетический уровень. Когда этот возбужденный электрон возвращается в основное состояние, квантовая точка испускает фотон. Цвет излучаемого света зависит от энергетических уровней квантовых точек, которые определяются их размером, а также веществом, из которого они сделаны. Зависимость свойств КТ от размера и вещества, а также возможности их применения были рассмотрены различными исследователями [6-14]. Квантовая точка меньших размеров имеет более широкую запрещенную зону и, следовательно, требует больше энергии для возбуждения электрона. Поскольку частота излучаемого света пропорциональна энергии, меньшие

квантовые точки излучают с более высокой энергией или частотой, то есть в диапазоне коротких длин волн, в то время как более крупные квантовые точки имеют близко расположенные энергетические уровни и испускают фотоны с более низкой энергией или частотой, то есть в диапазоне длинных волн. Это означает, что по мере увеличения размера квантовых точек будут излучаться фотоны с меньшей энергией или частотой и большей длиной волны, и наоборот (рисунок 1.2).

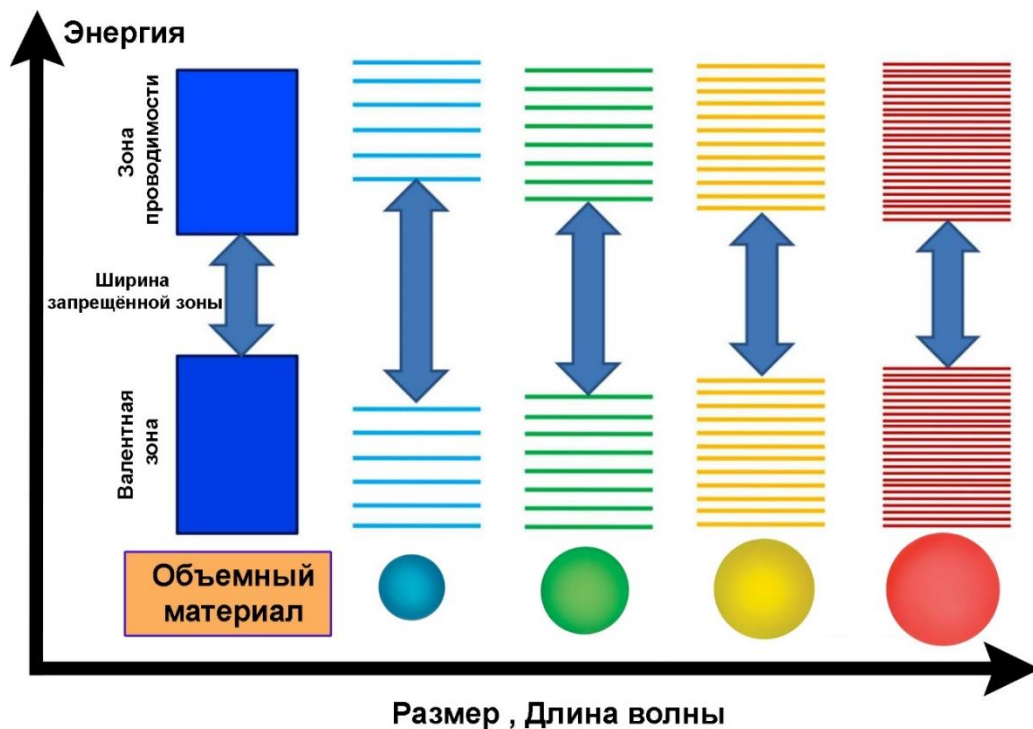


Рисунок 1.2 - Схематическое представление эффектов размерного квантования

Материал, из которого изготовлена квантовая точка, играет роль в определении собственной энергии частицы, но наиболее важным фактором, влияющим на оптические свойства, является размер КТ. Фактический цвет зависит от точного размера и состава квантовых точек. Соответственно,

можно наблюдать изменение цвета при изменении размера частиц квантовых точек (рисунок 1.3).

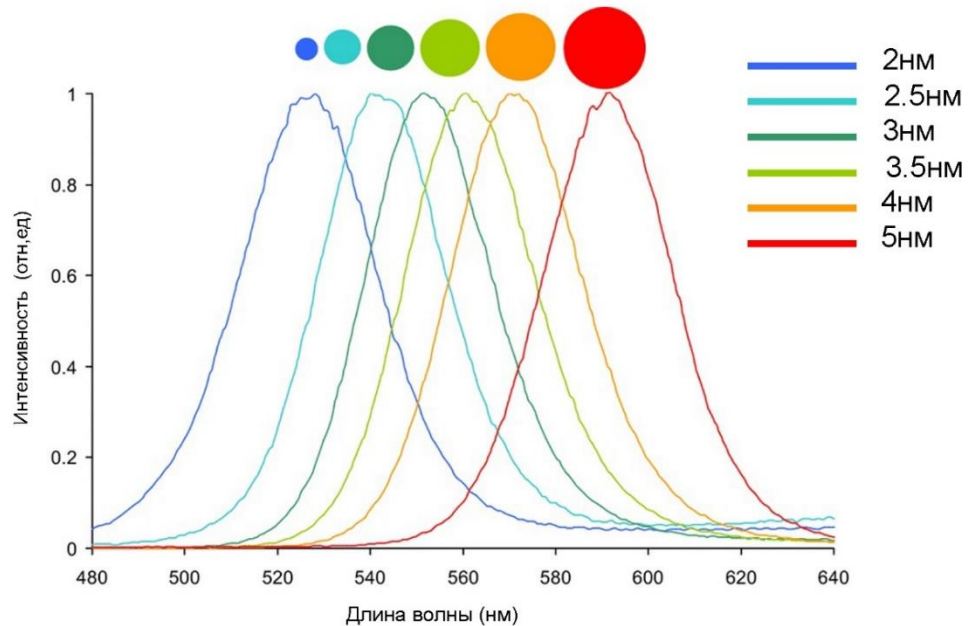


Рисунок 1.3 - Нормализованные спектры флуоресценции КТ: зависимость длины излучения от размера НК [15]

Оптоэлектронные свойства квантовых точек зависят как от размера, так и от формы. Наиболее распространёнными являются сферические или квази-сферические кристаллы, которые находят наибольшее применение. Также могут существовать частицы эллипсоидальной формы или нановискеры, которые можно использовать для разработки материалов с анизотропией свойств. Также существуют частицы с более сложной геометрией, но они представляют только академический интерес, так как в данный момент не было найдено практического применения.

Одной из главных характеристик КТ является квантовый выход фотолюминесценции (КВ ФЛ). КВ ФЛ – это отношение испускаемых квантовой точкой фотонов к поглощаемым, который при условии

максимальной эффективности поглощения-испускания должен равняться единице. В реальных структурах наблюдается значительное снижение выхода из-за внутренней конверсии, безызлучательной рекомбинации носителей заряда, триплет-триплетного поглощения, колебательной релаксации и интеркомбинационной конверсии. КТ типа ядро без дополнительной модификации поверхности демонстрируют низкий КВ ФЛ иногда менее 1%. Это связано из-за Оже-рекомбинации и оборванных связей на поверхности КТ, которые создают состояния ловушки носителей заряда.

Изначально для повышения КВ коллоидных КТ было предложено использование стабилизаторов, которые пассивируют оборванные связи на поверхности ядра КТ. Однако улучшения фотолюминесцентных свойств только за счёт пассивации укупорочными агентами оказалось недостаточно для практического применения КТ. Решением данной проблемы стало создание неорганической оболочки на поверхности ядра из другого полупроводникового материала. Для данных структур наблюдалось увеличение квантового выхода, которое было связано с уменьшением количества электронов и дырок, вступающих в процессы безызлучательной поверхностной рекомбинации, а также с уменьшением Оже-рекомбинации [16].

В зависимости от энергетической структуры выделяют три типа структур ядро/оболочка: тип I, обратный тип I и тип II. В типе I материал оболочки имеет более широкую запрещенную зону, чем материал ядра. В обратном типе I ширина запрещенной зоны материала ядра больше, чем материала оболочки. Наконец, в типе II край валентной зоны или зоны проводимости материала оболочки находится в пределах ширины запрещенной зоны материала ядра. Следовательно, во всех случаях при фотовозбуждении носители заряда

пространственно изолированы в отдельной области гетероструктуры ядро/оболочка [1, 17].

Благодаря уникальным фотолюминесцентным свойствам КТ, их узкому спектру излучения, высокому квантовому выходу и возможности настройки длины волны излучения во всём видимом диапазоне они находят широкое применение в изготовлении светодиодов, солнечных батарей, фотодетекторов, а также могут открыть новые подходы к созданию лазерно-активных сред [18].

## **1.2. Методы получения полупроводниковых квантовых точек**

Для получения коллоидных полупроводниковых нанокристаллов (НК) используются различные подходы, из которых выделяют твердофазные и жидкофазные методы.

К твердофазным методам относят эпитаксиальный рост НК на подложках. Он представляет собой рост одного кристаллического материала на другом при более низких температурах, то есть ориентированный рост кристалла на поверхности другого кристалла. Процесс эпитаксии особенно прост, если различие постоянных решёток не превышает 10%. При больших расхождениях сопрягаются наиболее плотноупакованные плоскости и направления. Эпитаксия происходит так, что полная энергия границы, состоящей из таких участков, как подложка-кристалл, кристалл-среда и подложка-среда, минимальна. В результате, изменяя размер исходных кристаллов (так называемых затравок), можно получать квантовые точки, используя различные эпитаксиальные методы. В основном выращивают соединения типа  $A^{III}B^V$  из элементов III (Ga, Al, In) и V (As, P, Sb) группы Периодической таблицы. На основе этих КТ были созданы

полупроводниковые лазеры и сверх высокочастотные (СВЧ)-транзисторы [19].

Хотя метод эпитаксиального роста в газовой фазе успешно используется для синтеза регулируемых по размеру НК, он имеет некоторые недостатки, такие как использование дорогостоящих экспериментальных приборов и трудности с отделением НК от подложек.

Жидкофазные методы синтеза имеют ряд преимуществ по сравнению с эпитаксиальными методами. Они являются достаточно простыми и широко применяются для получения монодисперсных НК в различных растворителях [20].

Данными методами получают коллоидные КТ в растворителе, что открывает возможности для варьирования состава КТ, их формы, размера и свойств. Основной подход жидкофазных методов синтеза КТ заключается в приготовлении реакционной среды, содержащей соединения-прекурсоры, растворенные в подходящем растворителе в присутствии стабилизирующего агента. Когда среда подвергается нагреванию, микроволновому облучению или снабжается некоторыми другими источниками энергии, прекурсоры химически превращаются в мономеры. Термин «мономер» здесь означает промежуточное соединение в процессе превращения прекурсоров в нанокристаллы. Как только концентрация мономера достигает критического уровня пересыщения, который является энергетически нестабильным, происходит вспышка нуклеации с образованием большого количества ядер за короткое время. Ядро - это исключительно первая осажденная твердая фаза из раствора. Когда концентрация мономера в растворе становится ниже критического уровня пересыщения, появление новых центров нуклеации прекращается, а образовавшиеся частицы продолжают расти. Скорость роста



приближается к нулю, когда запасы мономеров иссякают. Этот механизм был предложен ЛаМером [21,22].

Далее будут рассмотрены основные жидкофазные методы для получения КТ со структурой «ядро» и «ядро-оболочка».

### 1.2.1. КТ со структурой ядро

#### Гидротермальный метод

Гидротермальный метод – способ получения различных химических соединений и материалов с использованием физико-химических процессов в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100°C и давлениях выше 1 атмосферы. Данный метод основан на способности воды в сверхкритических условиях растворять вещества, практически нерастворимые в обычных условиях и, как правило, заключается в нагревании реагентов в течение нескольких заданных интервалов времени [23]. Такая методика используется для синтеза различных КТ, например, CdS [23], CdSe [24], ZnS [25] и углеродных КТ [26]. Преимущество процесса заключается в том, что он не требует постсинтетических операций, а синтезированные КТ демонстрируют высокий квантовый выход; он также позволяет точно контролировать рост КТ, настраивая такие параметры, как температура реакции и продолжительность реакции. Однако главным недостатком гидротермального метода является использование водной среды и, как следствие, невозможность проведения синтеза при температурах, превышающих 100°C.

Liu и соавторы [27] описали синтез КТ CdSe методом гидротермального синтеза. В рамках данного исследования изучались фотолюминесцентные свойства КТ CdSe, синтезированных из разных прекурсоров. Использовались хлорид кадмия ( $\text{CdCl}_2$ ), сульфат кадмия ( $\text{CdSO}_4$ ), нитрат ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) и карбонат кадмия ( $\text{CdCO}_3$ ). Температура синтеза составляла  $160^\circ\text{C}$ , а время термической обработки – 40 минут. Анализ ФЛ спектров показал, что самой слабой интенсивностью люминесценции обладают КТ CdSe, синтезированные из  $\text{CdCl}_2$ , самый интенсивный пик наблюдался у образца CdSe, синтезированного из  $\text{CdCO}_3$  – 537 нм.

#### Микроэмульсионный метод

Микроэмульсионный метод – способ получения наночастиц в мицеллах, которые играют роль нанореактора, с помощью которого можно контролировать размер и форму нанокристаллов [28,29]. Синтез квантовых точек CdSe часто подразумевает использование токсичных органических растворителей, а для диспергирования в водную среду КТ необходимо модифицировать, что ограничивает применение данных квантовых точек в ряде областей. Синтез микроэмульсионным методом происходит в нетоксичных средах, может проходить без применения органических растворителей [30], что дает возможности применения КТ в биомедицинских областях без дополнительной модификации для придания устойчивости в водных средах. Также не требует применения высоких температур или давления. Микроэмульсионный метод синтеза КТ может найти применение в массовом производстве, поскольку, как правило, в ходе синтеза образуются продукты не требующие сложного разделения или очистки [31].

В работе [32] наноразмерные частицы ZnSe были синтезированы с использованием гидротермального способа, опосредованного микроэмульсией. Сначала был приготовлен водный раствор  $\text{NaHSe}$  (0,5 М, 10

мл), затем 10 мл 0,5 М водного раствора ацетата цинка путем растворения  $Zn(AC)_2 \cdot H_2O$  в деионизированной воде. После этого готовили два типа обратной микроэмульсии (МА и МБ) с разными водными фазами. И МА, и МБ содержали три общих компонента: ПАВ – полиоксиэтиленлауриловый эфир или Тритон Х-100, со-ПАВ – 2-пропанол и непрерывную масляную фазу циклогексана в объемном соотношении 3 : 6 : 20. Отличие состояло в том, что МА состояла из водного раствора  $Zn(AC)_2$ , тогда как МБ содержала водный раствор  $NaHSe$ . Их смешивали вместе при непрерывном перемешивании при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем полученный смешанный раствор микроэмульсии запечатывали в автоклаве с тефлоновым покрытием вместимостью 100 мл с гидротермической обработкой при 120 С в течение 15 ч без перемешивания для хорошей кристаллизации наночастиц с последующим естественным охлаждением до комнатной температуры. Желтые осадки отделяли от реакционной среды центрифугированием, несколько раз промывали деионизированной водой и безводным этанолом, затем сушили при 50 С в вакууме.

#### Микроволновый метод

Микроволновый метод – способ получения наночастиц путём нагрева раствора исходных реагентов микроволновым излучением. Такой синтез, в частности КТ CdSe [33], привлек значительное внимание благодаря своей высокой эффективности нагрева, а также возможности точно контролировать температуру процесса в режиме реального времени. Главный плюс метода микроволнового синтеза заключается в том, что при его осуществлении исключается использование высокой температуры в течение длительных временных периодов, следовательно, синтез проходит значительно более быстро нежели гидро- или сольвотермальный синтез.

Исследовательская группа под руководством М. Могаддама в 2012 году смогли синтезировать квантовые точки CdSe размером от 0,5 до 4 нм (размер КТ варьировался путем изменения концентрации прекурсора) всего лишь в течение 8,5 минут времени выдержки реакции в СВЧ при температуре в 240°C. Также, исследователями было установлено, что электромагнитное поле не оказывает никакого влияния ни на формирование, ни на качество получаемых КТ CdSe [34].

Ввиду высокой скорости процесса, данный метод синтеза может найти применение в крупном промышленном производстве квантовых точек. Также данный метод синтеза позволяет контролировать размер КТ в зависимости от времени выдержки синтеза при фиксированной температуре [35].

#### Метод молекулярных прекурсоров

Метод молекулярных прекурсоров основан на превращении прекурсоров в атомные или молекулярные мономеры, которые затем участвуют в росте НК. Так как образование наночастиц в данном методе происходит при быстром введении раствора прекурсора в предварительно нагретый раствор смеси вспомогательных компонентов, то его также называют методом горячей инъекции. Он используется для приготовления различных коллоидных полупроводниковых НК, включая CdHal [36–39], ZnHal [40–42], PbHal [43,44] (Hal = S, Se, Te) [45–47].

Метод молекулярных прекурсоров является одним из наиболее часто используемых методов синтеза коллоидных полупроводниковых НК. Впервые о методе молекулярных прекурсоров для синтеза монодисперсных НК CdHal (Hal = S/Se/Te) сообщили Мюррей и др. в 1993 г. [48]. Позже о значительном усовершенствовании для более экологичного синтеза сообщили Пенг и др,

которые использовали CdO вместо  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  для приготовления НК CdHal (Hal = S/Se/Te) [49,50].

Явным преимуществом метода горячей инъекции является простой контроль размера. Из-за хорошего разделения стадии зарождения и роста НК путем контроля температуры растворов прекурсоров распределение КТ по размерам не превышает 10%. Поскольку оптические свойства КТ зависят от размера, монодисперсные кристаллы обладают узкими спектрами излучения с шириной фотолюминесценции менее 100 мэВ. Кроме того, высокотемпературный рост позволяет получать высококристаллические структуры, избегая возможных поверхностных ловушек и дефектов, что приводит к высокому КВ ФЛ [51].

Так для синтеза полупроводниковых КТ CdSe, в колбу помещают оксид кадмия, гексилфосфоновую кислоту, триоктилфосфин оксид и тетрадецилфосфоновую кислоту [52]. При температуре около 300°C красноватый порошок CdO растворяется и образует бесцветный однородный раствор.

Последующее введение селена, растворенного в трибутилфосфине при 250°C-300°C, приводит к образованию НК CdSe. Настраиваемые размеры частиц CdSe-КТ в диапазоне 2-8 нм могут быть синтезированы путем изменения температуры роста и времени реакции. Полученные КТ CdSe демонстрируют типичное излучение в диапазоне длин волн 450-650 нм.

#### Метод осаждения

Метод химического осаждения (в англоязычной литературе также можно встретить название «wet-chemical synthesis» [53,54]) заключается в совместном осаждении (соосаждении) компонентов продукта из раствора в следствие химической реакции путём добавления вещества-осадителя.

Данный метод довольно универсален, прост, а также не требует применения высоких температур. Он позволяет исключить использование особо токсичных реагентов по сравнению с другими методами (как, например, диметилкадмий или селенид триоктилфосфина в металорганических методах синтеза), является более экономически выгодным, что дает возможность увеличивать масштабы водно-органического синтеза до промышленного производства без потерь качества КТ [54].

Методом водно-органического синтеза были получены КТ CdSe с размерами от 1,8 до 4,7 нм и изменением ШЗЗ от 2,84 до 1,91 эВ в зависимости от изменения температуры синтеза. В ходе процесса водный раствор ацетата кадмия нагревали при 30°C в течение 15 мин, затем добавляли водный раствор селеносульфата натрия и нагревали в диапазоне температур от 40 до 80°C с шагом в 10°C (всего 5 различных образцов) в течение пяти минут. Далее небольшую пробу получившегося раствора отбирали в отдельную ёмкость и добавляли 2-меркаптоэтанол (стабилизатор), перемешивали в течение 10 мин. Свойства и размер КТ менялись соответственно с изменением температуры. По данным, представленным в статье, частицы оставались стабильными в течение трех месяцев [53].

Выбор стабилизатора и прекурсоров в данном типе синтеза довольно разнообразен. В качестве прекурсоров цинка используются ацетат цинка ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), хлорид цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ) и сульфат цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ) [55]. В качестве прекурсора кадмия можно использовать сульфат тетрааммин кадмия  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  [56], раствор хлорида кадмия в тиогликолевой кислоте и NaOH [57], и многие другие, а в качестве стабилизатора цистеин, димеркаптосукциновую кислоту, 1-тиоглицерин (3-меркаптопропан-1,2-диол) [56], тиогликолевую кислоту [58] и т.д. По аналогии с металорганическим синтезом, ПАВ защищает КТ от агломерации, а также выполняет роль

пассиватора поверхностных дефектов, поэтому его выбор может сильно сказываться на фотолюминесцентных свойствах КТ. В 2021 году были проведены исследования [59], в ходе которых сравнивалось влияние различных стабилизаторов на процесс роста, монодисперсность и размер частиц CdSe. В качестве стабилизаторов использовались тиогликолевая кислота (ТГК), цистеин, димеркаптосукциновая и олеиновая кислота. Было установлено, что созревание и рост быстрее всего происходило при связывании прекурсора кадмия с димеркаптосукциновой кислотой, наименьшая скорость роста наблюдалась при связывании с ТГК. Была обнаружена определенная зависимость интенсивности ФЛ и ширины пика в зависимости от выбора стабилизатора. Самый узкий пик имели КТ CdSe, покрытые ТГК, ввиду низкой скорости процесса созревания.

### 1.2.2. КТ со структурой ядро/оболочка

#### Метод последовательной ионно-послойной адсорбции и реакции

Метод последовательной ионно-послойной адсорбции и реакции (SILAR) основан на явлении избирательной адсорбции ионов – процессе фиксации на твердой поверхности ионов одного знака заряда при сохранении подвижности ионов противоположного знака. Поглощаться поверхностью будет тот ион, химический потенциал которого в растворе выше, чем в твердой фазе, поэтому почти всегда один из ионов будет адсорбироваться селективно (избирательно). В методе SILAR ядра КТ, выращенные на подложке, последовательно погружают в растворы, содержащие ионы из которых будет состоять их будущая оболочка, в результате чего происходит послойный рост материала оболочки. Эффективность, воспроизводимость и простота этого метода сделали его наиболее предпочтительной стратегией для синтеза различных

полупроводниковых НК типа ядро/оболочка [60-63]. Используя подход SILAR, группа Холлингворта синтезировала очень толстые (от 18 до 19 монослоев CdS, ZnS и  $Cd_xZn_yS$ ) оболочки поверх ядра CdSe с высокой химической устойчивостью, подавленным мерцанием и повышенной фотостабильностью по отношению к фотообесцвечиванию [62].

Чжан и др., сообщили о синтезе стабилизированных 3-меркаптопропионовой кислотой (ЗМПК) квантовых точек ядро-оболочка CdTe/CdS методом SILAR в условиях микроволнового нагрева со значительно улучшенным квантовым выходом люминесценции (40%) по сравнению с первоначально синтезированным только ядром (CdTe) (8%) [64].

#### Одностадийный метод

Одностадийный метод синтеза заключается в получении продукта в одном реакционном сосуде. Метод является простым и высоко воспроизводимым, так как параметры будущего продукта задаются концентрациями реагентов и температурой синтеза. Например, комплекс цинка, этилксантогенат цинка  $(C_2H_5OC(=S)S)_2^-Zn^+$  ( $Zn(ЭК)_2$ ) [65] или диэтилдитиокарбамат цинка  $C_{10}H_{20}N_2S_4Zn$  ( $Zn(ДДТК)_2$ ) [66-68] используется в качестве единственного исходного прекурсора для роста оболочки. Эти тиоцинковые комплексы разлагаются при относительно низкой температуре (от 150 до 200°C) и образуют небольшие зародыши ZnS, которые начинают осаждаться поверх ядра и, в конечном итоге, образуют квантовые точки ядро-оболочка, что делает процесс синтеза более простым, чем традиционные подходы, основанные на SILAR. Также был разработан неинъекционный метод для синтеза в граммовом масштабе стабильных на воздухе нанокристаллов CdSe/ZnS. В данном методе порошки CdO и Se были непосредственно добавлены в парафиновую жидкость в присутствии ТОФ и



олеиновой кислоты в качестве лигандов при высокой температуре. В процессе синтеза формировались нанокристаллы CdSe, которые позже покрывались оболочкой из ZnS с использованием прекурсора из одного источника Zn(ДДТК)<sub>2</sub> для придания им стабильности [68].

В 2014 году Г. Каур и С.К. Трипати синтезировали КТ CdSe/ZnS методом осаждения водных растворов солей-прекурсоров [69]. При комнатной температуре к синтезированному ранее раствору КТ CdSe добавляли водные растворы ацетата цинка и сульфида натрия. Контроль толщины оболочки осуществлялся путем вариации количества добавляемых прекурсоров.

### **1.3. Применение квантовых точек в качестве активной лазерной среды**

Лазеры повсеместно используются в современном обществе как источники пространственно-временного когерентного и квазимонохроматического света. Они находят применение в потребительских товарах, телекоммуникациях, здравоохранении, визуализации, а также позволяют проводить фундаментальные исследования в различных областях.

Однако производство лазеров остается сложной задачей из-за жестких требований к активной среде, механизмам накачки и обратной связи. Так, например, лазеры на красителях получили широкое распространение за счёт возможности плавной перестройки длины волны излучения от ближнего УФ до ближнего ИК. Тем не менее, такие устройства требуют постоянной настройки и калибровки для поддержания стабильности излучения. Также они имеют меньшую эффективность и деградируют с течением времени по сравнению с активно разрабатываемыми полупроводниковыми лазерами.

Полупроводниковые лазеры находят широкое применение в науке, технике и быту. Основной технологией получения полупроводников для

создания лазерно-активных сред является эпитаксиальный метод. Недостатками же является высокая стоимость, недостаточная спектральная перестраиваемость и необходимость роста на жёсткой подложке.

С развитием нанотехнологии одной из задач стало уменьшение физических размеров устройств, поэтому внимание учёных привлекла возможность использования малоразмерных структур в качестве лазерно-активных сред [70, 71]. Были разработаны лазеры на основе квантовых ям [72–75] и квантовых проволок [75]. Результаты показали, что лазеры на квантовых ямах демонстрируют меньшее значение пороговой плотности тока (45-60 А/см<sup>2</sup>) по сравнению с существующими полупроводниковыми лазерами на основе гетероструктур. Благодаря данным исследованиям было сделано предположение, что использование нульмерных структур, таких как КТ, способно существенно снизить пороговый ток и уменьшить температурную зависимость среды [76]. Это вызвало высокий коммерческий интерес к устройствам с использованием КТ в качестве активной среды для лазерной генерации [77, 78].

Для КТ энергетический спектр является дискретным, поэтому носители зарядов в КТ находятся только в основном состоянии без дополнительного воздействия. Это позволяет большинству носителей заряда участвовать в генерации из основного состояния, обеспечивая высокоэффективную работу лазеров даже при высоких температурах. Основываясь на этом механизме, было предсказано большинство свойств лазеров на квантовых точках: низкая чувствительность к температуре, низкое энергопотребление и узкий спектр эмиссии [78].

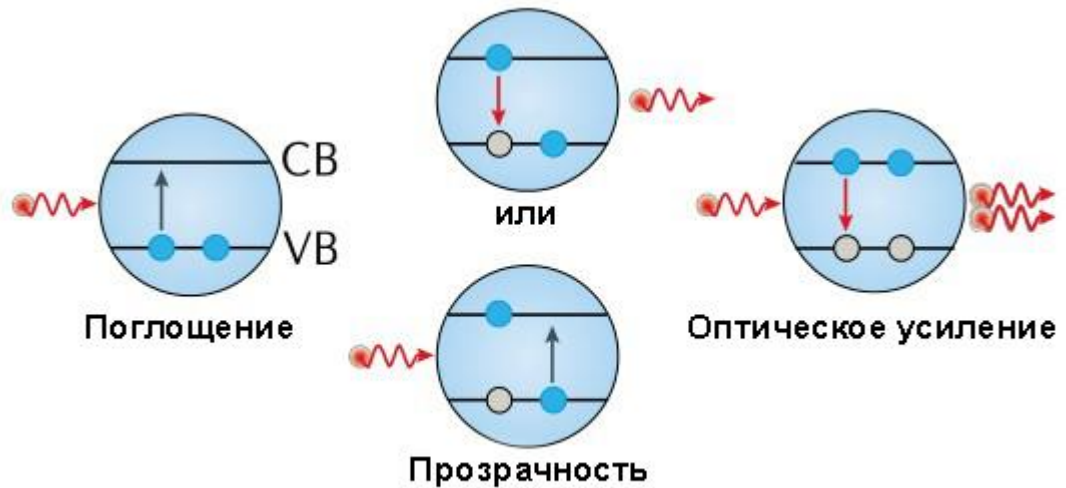


Рисунок 1.4 - Упрощенная модель оптического усиления

Механизм усиления света в коллоидных КТ можно представить с помощью простой двухуровневой системы, которая содержит два электрона с противоположными спинами в валентной зоне (ВЗ) (рисунок 1.4). В основном состоянии оба электрона, находящиеся в ВЗ, могут поглощать падающий фотон. Когда один электрон туннелируется в зону проводимости (ЗП) (одноэкситонное состояние), происходит стабилизация поглощения оставшимся электроном в ВЗ, что соответствует состоянию «прозрачности» или «порогу оптического усиления». Генерируется пара  $e-h$  (экситон), излучается свет. Когда оба электрона возбуждаются в ЗП (биэкситонное состояние), поглощение полностью устраняется, а падающий фотон может индуцировать только вынужденное излучение.

Почти два десятилетия назад было продемонстрировано суммированное стимулированное излучение и усиленное спонтанное излучение КТ на основе CdSe. С того времени был достигнут значительный прогресс в манипулировании свойствами оптического усиления коллоидных КТ [79, 80],

а также возможности варьирования состава, структуры и концентрации КТ для разработки лазеров с различными характеристиками [81–83].

КТ со структурой ядро/оболочка являются перспективными материалами для создания лазерно-активных сред. Они представляют высокий интерес из-за меньшего количества поверхностных дефектов и более высокого квантового выхода [84]. В работе [50] исследовали КТ CdSe/CdS для создания лазерно-активных сред. В результате было показано, что такие структуры способны обладать квантовым выходом близким к единице в диапазоне длин волн от ~600 до ~650 нм, что открывает новые возможности в области лазерных технологий.

В сочетании с подходящими фотонными резонаторами лазеры на основе КТ CdSe/CdS могут соответствовать всем необходимым критериям. Важным преимуществом является возможность комбинирования КТ почти с любым типом подложки. Это позволяет создавать гибкие лазеры для оптических штрих-кодов и датчиков [36]. На основе коллоидных КТ со структурой ядро/оболочка был разработан первый лазер, который наглядно продемонстрировал потенциал КТ в качестве лазерно-активной среды нового поколения. Улучшение характеристик и оптимизация работы могут быть достигнуты путём варьирования размера ядра и толщины оболочки, а также толщины слоя КТ в устройстве [85,49].

КТ CdSe/CdS были разработаны как эффективная и высокостабильная среда с оптическим усилением [52]. Результаты показали возможность получения КТ с контролем размера частиц и, соответственно, цвета, что является многообещающим для будущего лазеров на основе КТ.

В работе [84] определяли оптимальные параметры для КТ CdSe/CdS со структурой ядро/оболочка. Было обнаружено, что система с большим ядром и

тонкой оболочкой обладает более длительным временем инверсии и более низким порогом генерации.

Эти достижения позволили совершить несколько прорывов в области генерации, включая разработку лазеров непрерывного действия с оптической накачкой [21], реализацию оптического усиления с помощью электрической инжекции постоянного тока [22], демонстрацию «субодноэкситонной» генерации у маломощных лазеров [81] и разработку устройств двойного назначения, работающих как в качестве стандартного светодиода, так и в качестве лазера с оптической накачкой [86].

Возможность изменять цвет излучения КТ является важным свойством, так как это может помочь расширить цветовую палитру уже существующих полупроводниковых диодов. Так, например, с помощью полупроводниковых КТ типа  $A^{II}B^{VI}$  возможна реализация режима усиления света во всем видимом диапазоне длин волн. КТ CdSe демонстрируют многоцветное усиленное спонтанное излучение (УСИ), регулируемое от 520 нм (зеленый) до 690 нм (красный) [87].

В работе [20] сольвотермальным методом при использовании этиленгликоля были получены высококристаллические полупроводниковые квантовые точки CdSe. Изображения ПЭМ показали, что нанокристаллы CdSe имеют сферическую форму со средним размером от 2,7 до 9,1 нм. Размер менялся по мере увеличения количества примеси Lu, включенной в CdSe. Было зафиксировано резкое и интенсивное люминесцентное излучение, испускаемое КТ (КВ 81%). Данный результат показывает, что подобные структуры могут использоваться для изготовления лазерных диодов и многоцветных дисплеев.

В исследовании [53] продемонстрирована случайная лазерная генерация в КТ. КТ CdSe/ZnS со структурой ядро/оболочка осаждались в

микроразмерные ямки, которые были изготовлены на поверхности стеклянной подложки. Результаты показали, что это первая экспериментальная демонстрация случайной лазерной генерации при использовании КТ в качестве усиливающих элементов, что открывает путь к дальнейшему развитию лазеров на основе КТ.

Исходя из исследований, для обеспечения экономичной работы применяются синие лазерные диоды, однако в качестве альтернативы возможно использование источников света с электрической накачкой. Электрическая накачка является одним из эффективных способов создания инверсий населенностей в активных средах путём пропускания через среду постоянного, СВЧ или импульсного электрического разряда

В 2015 году была продемонстрирована работа в квазинепрерывном режиме и сделаны первые шаги к системам на основе КТ с электрической накачкой [38, 39]. Универсальность системы заключается в широком диапазоне резонаторов для лазеров на основе КТ (от сферических капель до высокотехнологичных дисковых резонаторов). Резонатор обеспечивает многократное прохождение лазерного излучения через активную среду, что приводит к усилению светового потока. Это подчёркивает достоинство и технологическую возможность использования растворов КТ для создания активных сред с электрической накачкой [40,41]. Однако, на нынешнем этапе развития подобный лазер может быть основан только на гибкой оптоэлектронике [42–44]. Существуют лишь немногочисленные исследования, которые действительно демонстрируют лазеры с КТ на гибких пленках. Как правило, они описывают лазеры с распределенной обратной связью, изготовленные путем нанесения пленки КТ на полимер [45, 46].

Таким образом, использование КТ в качестве лазерно-активной среды является потенциальным решением для создания рентабельных устройств на

основе полупроводников с заданными характеристиками. Однако, все еще продолжают исследования по разработке лазерно-активных сред на основе КТ, которые бы отличались высокой спектральной яркостью и интенсивностью излучения, монохроматичностью, низкими значениями пороговой генерации, а также высокой температурной стабильностью.

#### **1.4. Полимерные нанокомпозиты на основе квантовых точек**

Полимерные нанокомпозиты представляют большой интерес в различных областях науки и техники, благодаря сочетанию таких свойств как лёгкость, прочность и гибкость за счет использования полимера и улучшенных оптических, магнитных и механических свойств за счет введения нанодобавок.

В последние несколько лет внимание ученых привлекают полимерные нанокомпозиты на основе КТ. Благодаря уникальным оптическим свойствам КТ нанокомпозиты на их основе являются перспективными материалами для создания полупроводниковых лазеров, оптических фильтров, переключателей, сенсоров и фотодетекторов. Более того, сочетание высокой устойчивости к деформации, прочности и малый вес полимерных нанокомпозитов делает их подходящими для применения в гибкой портативной электронике [88].

В зависимости от поставленных целей в качестве матрицы можно использовать термопластичные или терморезистивные полимеры [51, 89, 90]. К термопластичным полимерам относят полиметилметакрилат (ПММА) [91, 92], поликарбонат (ПК) [93], полистирол (ПС) [94, 95], к терморезистивным – эпоксидная смола [96], силикон [97].

Как и матрица, наполнитель оказывает непосредственное воздействие на свойства нанокompозита. Форма, размер, объемная доля и состояние дисперсии нанонаполнителей — все это аспекты, влияющие на характеристики нанокompозитов [98, 89, 99]. Понимание взаимосвязи между физико-химическими характеристиками нанонаполнителей и конечными свойствами матрицы-хозяина является необходимым для разработки новых материалов с конкретными функциями.

Наиболее распространенными КТ, применяющимися для создания нанокompозитов, являются бинарные полупроводниковые соединения типа  $A^{II}B^{VI}$ , такие как CdS [100], CdSe [101], ZnS [102], CdTe [103] и PbS [104], а также полупроводниковые КТ на основе соединений  $A^{III}B^V$ , такие как InP, GaN, InAs и другие [105–107]. Данные нанокристаллы обладают яркой и фотостабильной флуоресценцией, а также узкой контролируемой по размеру эмиссией, перестраиваемой ШЗЗ и широким спектром возбуждения [108].

За последние несколько лет были опубликованы несколько исследований, подробно изучающих полимерные нанокompозиты, содержащие КТ [109, 110–112]. Полученные результаты продемонстрировали возможность применения нанокompозитов на основе КТ в различных областях науки и техники [113–116]. Однако все еще остается ряд недостатков, связанных с распределением наночастиц в полимерной матрице, что несколько усложняет процессы изготовления нанокompозитов. Поэтому в настоящее время все еще продолжается поиск новых методов получения функциональных нанокompозитов на основе КТ, которые бы отличались:

- сильным межфазным взаимодействием между КТ и полимерной матрицей;
- равномерным распределением КТ в полимере;
- высокой стабильностью КТ за счет инкапсулирования в матрицу.



Существует несколько синтетических подходов к созданию полимерных нанокомпозитов, содержащих КТ [117, 109, 110, 118–120]. К ним относятся механическое перемешивание, синтез КТ в полимерной матрице и наращивание полимерной оболочки.

Механическое смешивание наночастиц с полимерной матрицей является простейшим способом создания полимерных нанокомпозитов [121, 122]. Поскольку наночастицы имеют сильную склонность к образованию агломератов, основной проблемой в процессе смешивания является создание эффективной дисперсии наночастиц в полимерной матрице [122–124]. Существуют две стратегии, используемые для создания дисперсии КТ-полимер: смешивание в расплаве и смешивание в растворе полимера [117]. Смешивание в расплаве заключается в интеграции частиц в расплав полимера, тогда как смешивание в растворе включает солюбилизацию полимерной матрицы в растворитель, а затем добавление частиц в раствор полимера.

Для получения полимерных нанокомпозитов, содержащих коллоидные КТ, наиболее подходящим методом является смешивание в растворе. Обычно этот процесс представляет собой растворение полимера в растворителе, а затем введение наночастиц в аналогичном или совместимом растворителе в раствор полимера [125, 126]. При использовании энергичного перемешивания и контролируемого испарения растворителя можно добиться равномерного распределения КТ в матрице [127]. Важнейшей особенностью использования этой технологии является выбор растворителя, сочетающего высокую растворимость полимерной матрицы с диспергируемостью наночастиц в нем. В качестве растворителей можно использовать толуол, тетрагидрофуран (ТГФ), хлороформ, диметилформамид (ДМФ), ацетон или циклогексан [128]. Добившись адекватного диспергирования нанокристаллов в полимерной матрице, получившийся раствор наносят на подложку для получения

тонкопленочных структур или заливают в форму для получения блочных композитов [128].

При создании полимерных нанокомпозитов можно выделить два типа структур: блочные и тонкопленочные. Блочные структуры, на основе полимерной матрицы и КТ, могут использоваться для создания активных сред светодиодов и лазеров. При этом необходимо контролировать прозрачность получаемого композита, а также не допускать фазового разделения и агломерации частиц, что является трудной задачей.

Другим типом структур являются тонкопленочные нанокомпозиты. Тонкопленочные полимерные нанокомпозиты, содержащие КТ, зарекомендовали себя как перспективные материалы для солнечных элементов, светодиодов, сенсоров, транзисторов и лазеров [129–131]. Разработка тонкопленочных нанокомпозитов с помощью методов «мокрой» химии может открыть новые возможности в создании многофункциональных и недорогих материалов.

Для создания тонкопленочных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые КТ, метод литья получил наибольшее распространение в связи с его относительной простотой и универсальностью. На первом этапе готовят раствор полимера и КТ методом смешивания в растворе, а затем заливают в форму с последующей сушкой и/или отжигом. В качестве наполнителя наиболее часто используются КТ халькогенидов Cd, в качестве матрицы – поливинилхлорид, ПММА и др. Так, на основе ПВХ и КТ CdS были разработаны тонкопленочные нанокомпозиты методом литья [132]. Однако данный подход не позволяет контролировать толщину получаемой пленки.

Для получения тонких пленок, содержащих КТ, с контролируемой толщиной используют метод центрифугирования, или «spin coating». Раствор полимера с нанокристаллами распределяется по подложке либо во время

высокоскоростного контролируемого вращения, либо наносится на неподвижную подложку, которая затем раскручивается, после чего растворитель выпаривается и получается однородное тонкопленочное покрытие [133]. Таким методом могут быть получены тонкие пленки толщиной 1–100 нм [128]. В работе [71] методом центрифугирования были получены тонкие пленки на основе КТ CdS, CdSe, CdTe и PbS в матрице ПММА. В качестве подложек использовали Si, SiO<sub>2</sub>. Оптимальная концентрация частиц составляла 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-4</sup>. Данные нанокompозиты могут найти применение в качестве волноводов для получения направленной фотолюминесценции, а смешав различные типы КТ, можно варьировать цвет свечения.

Еще одна стратегия получения нанокompозитов на основе КТ – это покрытие КТ полимерной оболочкой, т.е. создание структур КТ/полимерная оболочка. С помощью данного подхода можно добиться растворимости КТ в воде, улучшить стабильность и фотолюминесцентные свойства КТ. В работе [134] были получены КТ CdSe/ZnS, инкапсулированные в ПММА. Нанесение полимерного покрытия на КТ обеспечило ультрадисперсную стабильность и высокий квантовый выход флуоресценции выше 80%, а также предотвратило химическую деградацию, такую как агрегация и Оствальдово созревание.

Несмотря на большое количество сообщений, изучение полимерных нанокompозитов, содержащих КТ, продолжает оставаться предметом интереса из-за возможности дальнейшего улучшения их качества и настройки светового излучения в пределах желаемой длины волны видимого спектра [135,136].

Оптические свойства нанокompозитов зависят от типа и концентрации вводимых квантовых точек. В работе [137] исследовались различные концентрации вводимых КТ CdS и CdSe в ПММА. Результаты показали, что

увеличение концентрации КТ приводило к увеличению интенсивности фотолюминесценции, а также улучшению поверхности волокон ПММА и повышению термостабильности КТ. В работе [138] КТ, введенные в матрицу с различной концентрацией, образовывали агрегаты, однако они не оказывали влияния на характеристики полимера и даже улучшали механические свойства полученного нанокомпозита. В другой работе, описанной в [139], были изготовлены нанокомпозитные пленки на основе ПММА, содержащие КТ CdSe с размерами 3,75-5,23 нм в различном соотношении (0,001, 0,005, 0,01 и 0,05 масс. %). Увеличение концентрации КТ приводило к улучшению модуля упругости, модуля потерь, а также увеличивало температуру стеклования нанокомпозитной пленки по сравнению с чистой пленкой ПММА.

Однако в работе [140] сообщалось о нанокомпозитах на основе ПММА, содержащих КТ CdS, CdSe и CdTe, для которых образование агрегатов ухудшало фотолюминесцентные свойства. Нанокомпозитные пленки были изготовлены для преобразования энергии фотонов и повышения эффективности солнечных батарей. Полученные результаты показали, что толстые (~0,5 мм) слои КТ/ПММА с меньшим коэффициентом заполнения демонстрировали лучшие результаты по сравнению с тонкими (несколько мкм) слоями с гораздо более высоким коэффициентом заполнения, поскольку меньшая концентрация КТ позволяла избежать агрегации, которая приводила к паразитному рассеянию света во всем спектре падающего излучения. В работе [141] был получен нанокомпозит КТ ZnO/ПММА при различных концентрациях КТ ZnO (0,2, 0,4 и 0,8%). ПЭМ-изображения выявили постепенную агрегацию частиц при увеличении концентрации КТ, что приводило к смещению пиков поглощения в красную область. При этом наблюдалось снижение прозрачности нанокомпозита при концентрации КТ

0,8 % и ухудшение оптических свойств. В другой работе, описанной в [142], были синтезированы коллоидные КТ CdSe/ZnS в полимерной пленке ПММА с различной концентрацией КТ. В результате было обнаружено, что в случае относительно низкой концентрации оптические свойства могут быть значительно улучшены с увеличением концентрации КТ. Но при высоких концентрациях фотолюминесценция гасится из-за агломерации КТ и переноса энергии между ними.

Исходя из вышесказанного, равномерное распределение КТ в полимерных пленках достигается при более низких концентрациях КТ, в то время как более высокие концентрации приводят к образованию плотно упакованных или агрегированных частиц [143]. В то же время, увеличение концентрации приводит к улучшению фотолюминесцентных свойств нанокompозитов. Поэтому для улучшения диспергируемости КТ в полимерных матрицах были предложены следующие подходы: 1) введение КТ в мономер с последующей полимеризацией [144], 2) улучшение совместимости между КТ и полимером путем выбора подходящих растворителей и поверхностно-активных веществ/ионных жидкостей для модификации поверхности КТ [145, 146].

В работе [147] был разработан полимерный нанокompозит ПММА-ПС, содержащий наночастицы ZnO. Поверхность наночастиц ZnO была модифицирована моноэтаноламином (МЭА) для улучшения сродства к полимерам ПММА-ПС. Раствор наночастиц ZnO, диспергированный в толуоле, смешивали с МЭА в соотношении 1:5 соответственно при 80°C. Далее раствор наночастиц и полимеров ПММА-ПС обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин для получения гомогенного полимерного нанокompозита [147].

Другой стратегией улучшения диспергируемости КТ и их взаимодействия с матрицей является метод полимеризации на месте [148]. Данный метод основан на распределении частиц в жидком мономере, после чего в систему вводят инициатор для начала полимеризации. Было показано, что использование полимеризации *in situ* в синтезе полимерных нанокомпозитов с КТ значительно улучшает характеристики готового материала по сравнению с другими методами получения композитов [149].

В работе [144] использовали метод полимеризации на месте для получения нанокомпозитов на основе ПММА, содержащий КТ CdSe/ZnS со структурой ядро/оболочка. Процесс заключался в добавлении раствора КТ CdSe/ZnS в толуоле к раствору MMA в присутствии радикального инициатора азобисизобутиронитрила (АИБН), и последующем нагревании при 90°C. После чего полученный раствор выдерживали в печи при 60°C в течение примерно 20 часов для полимеризации. Данный метод позволил разработать нанокомпозиты с равномерным распределением частиц в матрице, что не удается добиться путем смешивания частиц с раствором полимера. В другом исследовании сообщали о получении нанокомпозита CdSe/ZnS/ПММА путем диспергирования КТ CdSe/ZnS в мономере MMA в присутствии АИБН в количестве 0,5 % по весу для получения однородного раствора КТ/MMA [150].

Таким образом, нанокомпозиты на основе КТ открывают новые возможности для разработки перспективных материалов в области оптоэлектроники, фотоники, детектировании. Однако все еще ведутся исследования в данной области для достижения эффективного взаимодействия на границе раздела фаз КТ-полимер, равномерного диспергирования частиц в матрице и улучшения оптических, электрических и механических свойств нанокомпозитов.

### 1.5. Выводы из литературного обзора

В литературном обзоре были рассмотрены оптические свойства КТ и их зависимость от размера и типа КТ, методы получения, а также их применение. Рассмотрены методы получения полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые КТ, возможности их применения. На основании представленной литературы можно сделать следующие выводы:

1. Одностадийный метод синтеза является простым методом получения КТ со структурой ядро/оболочка. В литературе представлено небольшое количество работ по получению КТ CdSe/CdS, CdSe/ZnS одностадийным методом и отсутствуют работы по получению КТ со структурой ядро/оболочка/оболочка.

2. В литературе представлены работы по получению КТ CdSe методом осаждения в различных средах. Однако отсутствуют сведения о влиянии реакционной среды (природы растворителя) на фотолюминесцентные свойства полученных КТ.

3. Полимерные нанокомпозиты, содержащие КТ, являются перспективными материалами для оптоэлектронных устройств. Однако до сих пор остаются проблемы получения высокоэффективных материалов из-за сложности достижения равномерного распределения КТ в полимерной матрице, хорошего межфазного взаимодействия КТ-полимер, а также стабильности свойств КТ при введении их в матрицу.

Необходимо разработать нанокомпозиты, содержащие полупроводниковые КТ, с равномерным распределением частиц в полимерной матрице. При этом разработанные нанокомпозиты, содержащие КТ, должны сохранять оптическую прозрачность, обладать высокой фотостабильностью, а также высокой интенсивностью фотолюминесценции.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

### 2.1. Реактивы и материалы

В данной работе использовались химические реагенты, которые приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. - Реактивы, использованные в работе

№	Наименование	Формула	Фирма-изготовитель	Доп. сведения
1	Вода бидистиллированная	$H_2O$	—	—
2	Гидроксид натрия	$NaOH$	Химмед	$\geq 99,5$ % мас. основного вещества
3	Глицерин	$C_3H_8O_3$	Русхим	$\geq 99,5$ % мас. основного вещества
4	Дигидрат ацетата кадмия	$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2$ $H_2O$	Acros Organics	$\geq 98$ % мас. основного вещества
5	Диэтиленгликоль	$C_4H_{10}O_3$	Компонент – Реактив	$\geq 99,5$ % мас. основного вещества
6	Н-гептан	$C_7H_{16}$	Компонент – Реактив	$\geq 99,8$ % мас. основного вещества



7	Олеиновая кислота	$C_{18}H_{34}O_2$	Fisher Scientific	$\geq 97$ % мас. основного вещества
8	Селен металлический (порошок)	Se	PanReac AppliChem	$\geq 99$ % мас. основного вещества
9	Сульфит натрия безводный	$Na_2SO_3$	—	$\geq 99.9$ % мас. основного вещества
10	Этиловый спирт	$C_2H_5OH$	КОНСТАНТАФАРМ М	$\geq 95$ % мас. основного вещества
11	Тиоацетамид	$CH_3CSNH_2$	—	—
12	Хлорид цинка	$ZnCl_2$	Acros Organics	$\geq 97$ % мас. основного вещества
20	Соляная кислота	HCl	—	Концентрация 36,5%
21	Полиметил- метакрилат	$(C_5O_2H_8)_n$	—	Молекулярная масса $\geq$ 1000000
22	Тетраэтоксисилан	$(C_2H_5O)_4Si$	Sigma Aldrich, ГОСТ 26371-84	$\geq 99$ % мас. основного вещества

## **2.2. Методы исследования**

Для установления свойств полученных экспериментальных образцов были использованы следующие методы исследования:

- Просвечивающая электронная микроскопия;
- Рентгеновская дифрактометрия;
- Ультрафиолетовая и видимая спектрофотометрия;
- Спектрофлуометрия;
- Оптическая профилометрия.

### **2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия**

Для определения формы и размера экспериментальных образцов использовали просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100: ускоряющее напряжение 80 кэВ; увеличение 600 000х.

Пробоподготовка образцов заключалась в нанесении капли разбавленной дисперсии КТ в н-гептане на медную сетку, покрытую формваром с напыленным углеродом.

### **2.2.2. Рентгеновская дифрактометрия**

Рентгенофазовый анализ (РФА) – это метод качественного и количественного анализа фазового состава веществ, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнялся на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker-AXS, Германия). Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом (излучение CuK $\alpha$ ). Режим съемки – 40кВ и 40мА. Для увеличения интенсивности первичного пучка и его частичной монохроматизации и

коллимации в плоскости дифракции использовали зеркало Гебеля. Режим измерения: геометрия параллельного пучка, схема 2 $\theta$ - $\theta$ , шаг 0,01°, время накопления 0,3 с на точку. Обработку экспериментальных кривых проводили с помощью специализированного программного обеспечения EVA (Bruker-AXS, Германия).

Условия съемки образцов: CuK $\alpha$ , длина волны излучения 1,79021 Å, Ni-фильтр, E = 40 кэВ, шаг = 0,02 °. Методика подготовки проб: капли образца наносились на предметное стекло, после чего производилась съёмка в указанном диапазоне углов 2 $\theta$ . Время съемки одного образца в зависимости от диапазона углов составляло от 15 до 25 минут.

Для определения состава полученных образцов была использована программа Match! с применением базы данных MatchRefDBInfo и с помощью библиотеки JCPDS-ICDD.

### **2.2.3. Ультрафиолетовая и видимая спектрофотометрия**

Спектры поглощения растворов КТ снимались с использованием спектрофотометра Varian Cary-50 в диапазоне 400-700 нм со скоростью сканирования medium и шагом 1 нм.

Спектрофотометр УФ-видимой области Cary-50 компании Agilent Technologies имеет всего 4 движущиеся части, долгоживущую ксеноновую лампу и электронику, располагающуюся в управляющем компьютере (стандартный IBM-совместимый ПК). Спектрофотометр Agilent Cary-50 работает под управлением программного обеспечения Cary Win UV.

#### 2.2.4. Спектрофлуориметрия

Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения снимались с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55, спектрофлуориметра CM 2203 и спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция).

Измерения ФЛ образцов на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS 55 проводили в диапазоне длин волн от 300 до 900 нм при возбуждении ксеноновой лампой, работающей в пульсирующем режиме с частотой 50 Гц. Точность установки длины волны  $\pm 1,0$  нм, спектральная воспроизводимость  $\pm 0,5$  нм

Исследования кинетики люминесценции квантовых точек проводились при возбуждении образцов излучением импульсного лазера на кристалле Nd:YAG Ekspla 2143A. Регистрация спектров фотолюминесценции проводилась спектрометром Princeton Instrument Acton 2500i с ПЗС-матрицей со стробируемым усилителем, обеспечивающим регистрацию спектров с временным разрешением.

Спектрально-люминесцентные характеристики образцов также регистрировались с помощью спектрофлуориметра CM 2203 (Solar). Для измерения энергетических характеристик образцов использовались измерители энергии OPHIR NOVA II и Gentec DUO с пьезоэлектрическими головками. Спектры регистрировались оптоволоконным спектрометром AvaSpec. Исследования зависимостей преобразования энергии накачки в излучение генерации производилось на лазерной установке, схема которой представлена на рисунке 2.1. Накачка производилась второй гармоникой YAG-Nd<sup>3+</sup> лазера LQ 529 (Solar). В экспериментах была реализована поперечная схема возбуждения. Для изменения плотности мощности накачки

применялась система нейтральных светофильтров. Оптическая система формировала геометрию накачки  $0,4 \times 10$  мм.

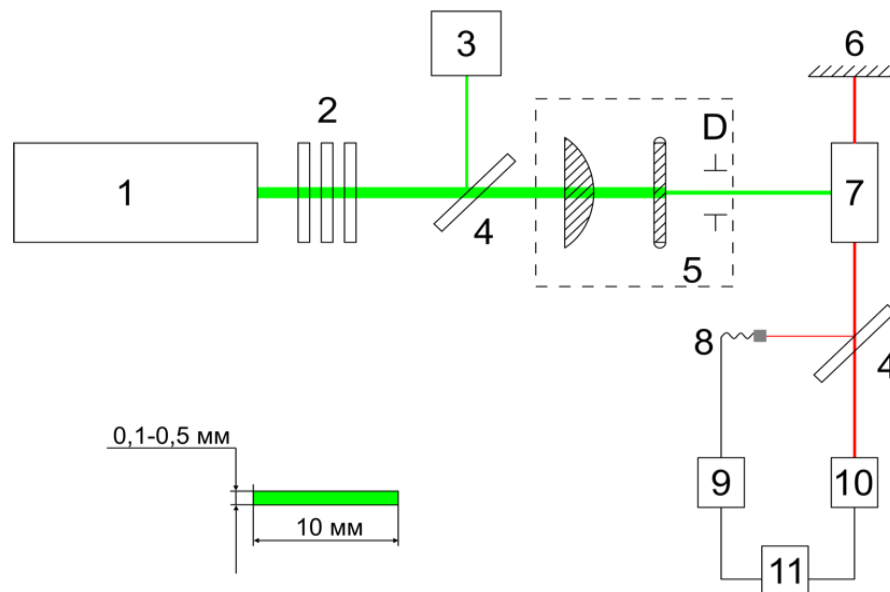


Рисунок 2.1 - Схема установки для измерения спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик 1 – YAG-Nd<sup>3+</sup> лазер ( $\lambda=532$  нм), 2 – система неселективных светофильтров, 3 – измеритель энергии Gentec EO ED-100A-UV, 4 – светоделительная пластина, 5 – оптическая система формирующая геометрию пучка накачки, состоящая из двух цилиндрических линз и диафрагмы, 6 – зеркало, 7 – твердотельный образец, 8 – оптоволокно, 9 – Спектрометр AvaSpec-2048, 10 – измеритель энергии Ophir NOVA II, 11 – персональный компьютер, 12 – геометрия накачки

Измерения ФЛ образцов на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 проводили в диапазоне длин волн от 400 до 720 нм с шагом 0,1 нм при возбуждении ксеноновой лампой Ushio UXL-450S/O мощностью 450 Вт. Съемку проводили при комнатной температуре. При регистрации спектров

ФЛ геометрия обзора выбиралась таким образом, чтобы уменьшить искажение спектра: угол между направлением падающего на образец пучка возбуждающего излучения и направлением регистрируемой люминесценции был выбран близким к  $90^\circ$ . Точность установки длины волны  $\pm 0,5$  нм, спектральная воспроизводимость  $\pm 0,1$  нм.

Значение квантового выхода рассчитывалось методом интегрирующей сферы с помощью обзорного спектрометра AvaSpec-ULS2048CL-EVO с возбуждающим излучением 405 нм.

### **2.2.5. Оптическая профилометрия**

Измерение толщины пленок проводилось с помощью интерференционного профилометра microXAM-100. Съемку проводили в режиме фазового сдвига и режиме текстуры. Воспроизводимость измерения вертикальной ступеньки составляла 1 нм, погрешность измерения  $<1\%$ . Увеличение объективов варьировалось от 10х до 50х.

## **2.3. Методики получения**

### **2.3.1. Получение прекурсора Se – селеносульфата натрия**

Навески металлического селена (0,79 г), безводного сульфита натрия (5,04 г) и 30 мл бидистиллированной воды помещали в колбу объемом 150 мл с обратным холодильником и магнитной мешалкой. Смесь нагревали до 110-120 °С и поддерживали при кипении в течение 2-3 часов до полного растворения селена. Полученный раствор доводили до 50 мл в мерной колбе и плотно закрывали крышкой.

### 2.3.2. Получение квантовых точек CdSe со структурой ядро методом осаждения

**Получение КТ CdSe в водно-этанольной среде.** Навеску NaOH (0,72 г) помещали в коническую колбу объемом 150 мл. После добавляли 10 мл бидистиллированной воды и 30 мл этанола, при этом растворяя щелочь в водно-спиртовом среде. При перемешивании на магнитной мешалке данный раствор нагревали до 50 °С, контролируя температуру с помощью термопары. Далее к смеси добавляли последовательно 10 мл олеиновой кислоты. После того как смесь становилась прозрачной, вносили 0,266 г  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в 10 мл бидистиллированной воды. Полученный раствор нагревали до температуры 60 °С, после чего в него быстро вводили 2,5 мл 0,2 М раствора селеносульфата натрия. Далее смесь выдерживали в течении 90 минут при температуре 60 – 180 °С. При температуре выше 85 °С использовали тефлоновый автоклав объёмом 50 мл, скорость нагрева автоклава составляла не более 5 °С в секунду. После этого КТ экстрагировали н-гептаном. Для очистки КТ от остатков прекурсоров использовали переосаждение этанолом и реэкстракцию в н-гептан. Процедура осаждения и реэкстракции повторяли дважды.

**Получение КТ CdSe в диэтиленгликоле.** Навеску NaOH (0,72 г) растворяли в 2 мл бидистиллированной воды в конической колбе. Затем в нагретый до 80 °С раствор при перемешивании на магнитной мешалке последовательно вносили 30 мл диэтиленгликоля и 10 мл олеиновой кислоты. Далее смесь нагревали до 100 °С, после чего в неё добавляли 0,266 г  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в 4 мл бидистиллированной воды. Полученный раствор нагревали до 110 – 150 °С, быстро вводили 2,5 мл 0,2 М раствора селеносульфата натрия. Далее реакцию смесь выдерживали на магнитной мешалке в течение получаса при постоянном интенсивном

перемешивании и температуре 110 – 150 °С. После этого КТ экстрагировали н-гептаном. Для очистки КТ от остатков прекурсоров использовали переосаждение этанолом и реэкстракцию в н-гептан. Процедура осаждения и реэкстракции повторяли дважды.

**Получение КТ CdSe в глицерине.** Навеску NaOH (0,18 г) растворяли в 0,5 мл дистиллированной воды. Далее к полученному раствору добавляли последовательно 7,5 мл глицерина и 2,5 мл олеиновой кислоты, затем нагревали до 80 °С и интенсивно перемешивали на магнитной мешалке. После достижения температуры 100 °С в полученную смесь вводили 0,067 г  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в 0,5 мл бидистиллированной воды. Смесь нагревали до требуемой температуры синтеза 100 – 175 °С и затем быстро вводили 0,625 мл 0,2 М раствора селеносульфата натрия. Цвет смеси изменялся на рубиновый. Далее реакционную смесь выдерживали при требуемой температуре в течение 15 мин, и после отключения нагрева оставляли остывать на магнитной мешалке при постоянном перемешивании. Далее к смеси при постоянном перемешивании и температуре 70 °С добавляли н-гептана в соотношении объема реакционной смеси к объему н-гептана как 1:1, соответственно. Затем к смеси добавляли этанол в количестве 1:1 относительно н-гептана, при этом находящуюся сверху фазу, содержащую квантовые точки, отбирали для дальнейшей очистки. Выделение и очистка включали в себя экстракцию н-гептаном и последующее двукратное переосаждение этанолом.



### 2.3.3. Получение квантовых точек CdSe/CdS со структурой ядро/оболочка в глицерине

Для наращивания оболочки CdS реакционную смесь, содержащую ядра CdSe, полученные по описанной выше методике, остужали до 75°C. Затем в данную смесь вводили прекурсор кадмия – 0,5 мл водного раствора  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , после чего к реакционной смеси при постоянном перемешивании при 75°C в течение 40 минут по каплям (50 мкл каждые 3 минуты) добавляли 0,625 мл водного раствора прекурсора серы – тиоацетамида ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ). Мольное отношение  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$  составляло 2 : 1, соответственно, массы прекурсоров указаны в табл. 2.2.

Таблица 2.2 - Массы прекурсоров кадмия и серы

Образец, № п/п	Ацетат кадмия, мг	Тиоацетамид, мг
№ (1)	33,3	4,7
№ (2)	66,5	9,4
№ (3)	133	18,8
№ (4)	266	37,5

Далее к смеси при постоянном перемешивании и температуре 70 °C добавляли н-гептана в соотношении объема реакционной смеси к объему н-гептана как 1:1, соответственно. Затем к смеси добавляли этанол в количестве 1:1 относительно н-гептана, при этом находящуюся сверху фазу, содержащую квантовые точки, отбирали для дальнейшей очистки. Выделение и очистка включали в себя экстракцию н-гептаном и последующее двукратное переосаждение этанолом.

### 2.3.4. Получение квантовых точек CdSe/ZnS со структурой ядро/оболочка в глицерине

Для наращивания оболочки ZnS реакционную смесь, содержащую ядра CdSe, полученные по описанной выше методике, остужали до 75°C. Затем в данную смесь вводили прекурсор цинка – 0,5 мл водного раствора ZnCl<sub>2</sub>, после чего к реакционной смеси при постоянном перемешивании при 75°C в течение 40 минут по каплям (50 мкл каждые 3 минуты) добавляли 0,625 мл водного раствора прекурсора серы – тиацетамида (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS). Мольное отношение ZnCl<sub>2</sub> к C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS составляло 2 : 1, соответственно, массы прекурсоров указаны в табл. 2.3.

Таблица 2.3 - Массы прекурсоров цинка и серы

Образец № п/п	Хлорид цинка, мг	Тиацетамид, мг
№ (1)	17	4,7
№ (2)	34	9,4
№ (3)	68	18,8
№ (4)	136	37,5

Далее к смеси при постоянном перемешивании и температуре 70 °C добавляли н-гептана в соотношении объема реакционной смеси к объему н-гептана как 1:1, соответственно. Затем к смеси добавляли этанол в количестве 1:1 относительно н-гептана, при этом находящуюся сверху фазу, содержащую квантовые точки, отбирали для дальнейшей очистки. Выделение и очистка включали в себя экстракцию н-гептаном и последующее двукратное переосаждение этанолом.

### 2.3.5. Получение квантовых точек CdSe/CdS/ZnS со структурой ядро/оболочка/оболочка в глицерине

Для наращивания оболочки CdS и затем ZnS реакционную смесь, содержащую ядра CdSe, полученные по описанной выше методике, остужали до 75 °С. Затем в данную смесь вводили прекурсор кадмия – 0,5 мл водного раствора  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,067 г), после чего к реакционной смеси при постоянном перемешивании при 75°С в течение 40 минут по каплям (50 мкл каждые 3 минуты) добавляли 0,625 мл водного раствора прекурсора серы – тиацетамида ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ) (0,009 г). После этого в полученный раствор вводили прекурсор цинка – 0,5 мл водного раствора  $\text{ZnCl}_2$  (0,037 г), после чего к реакционной смеси при постоянном перемешивании при 75°С в течение 40 минут по каплям (50 мкл каждые 3 минуты) добавляли 0,625 мл водного раствора прекурсора серы – тиацетамида ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ) (0,009 г). Далее к смеси при постоянном перемешивании и температуре 70 °С добавляли н-гептана в соотношении объема реакционной смеси к объему н-гептана как 1:1, соответственно. Затем к смеси добавляли этанол в количестве 1:1 относительно н-гептана, при этом находящуюся сверху фазу, содержащую квантовые точки, отбирали для дальнейшей очистки. Выделение и очистка включали в себя экстракцию н-гептаном и последующее двукратное переосаждение этанолом.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Результаты исследования квантовых точек CdSe, полученных методом осаждения

В рамках данной работы были получены квантовые точки CdSe в различных реакционных средах, таких как: водно-этанольная смесь, диэтиленгликоль, глицерин. Дана сравнительная характеристика свойств КТ, полученных в различных полярных средах.

Температура является основным лимитирующим фактором в процессе синтеза квантовых точек методом осаждения, поэтому выбор реакционной среды был обоснован температурным диапазоном, в котором она может использоваться.

Для оценки диаметра полученных квантовых точек использовали анализ спектров поглощения частиц в ультрафиолетовой и видимой областях на основе эмпирического уравнения (погрешность измерения  $\pm 0,1$  нм) (1) [151], а также просвечивающую электронную микроскопию. Полученные результаты представлены в таблице 3.1.

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57 \quad (3.1)$$

На рисунке 3.1 приведено ПЭМ изображение КТ CdSe, полученных при температуре 150°C. Средний диаметр частиц составил 3,4 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными на основе теоретических расчётов (3,5 нм).

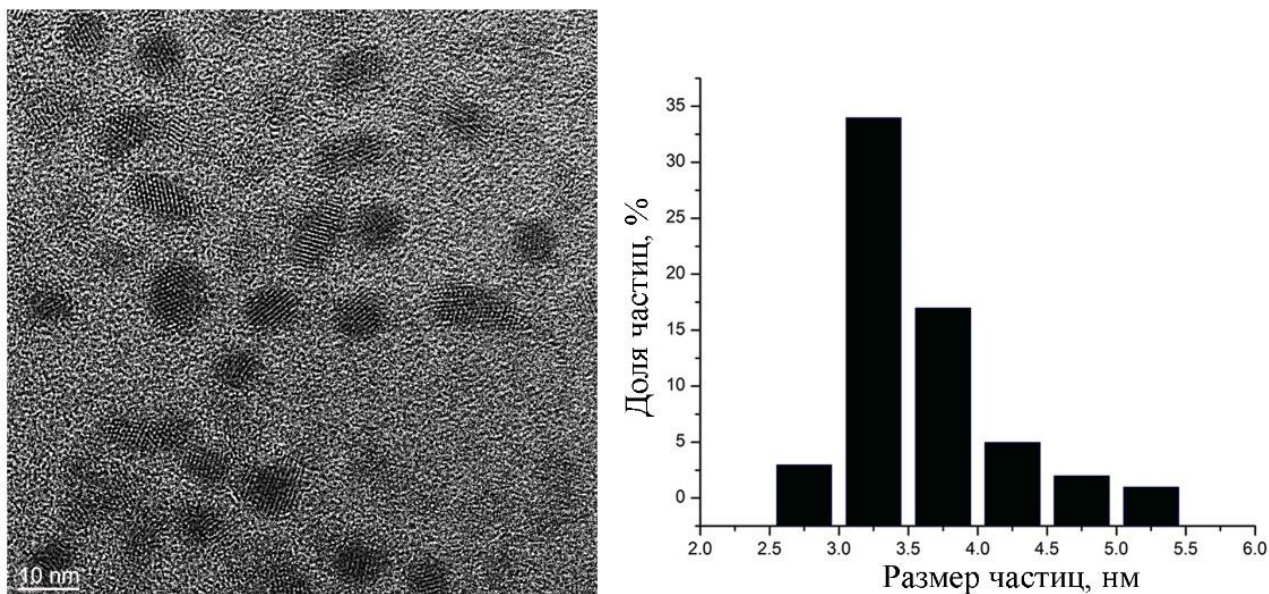


Рисунок 3.1- ПЭМ изображение и гистограмма распределения частиц по размерам КТ CdSe, полученного в глицерине при 150°C

Фазовый состав КТ CdSe был определен по результатам рентгенофазового анализа. На рисунке 3.2 приведена рентгенограмма КТ состава CdSe. Как видно из рисунка 3.2 исследуемый порошок является рентгеноаморфным. Следует отметить, что атомно-кристаллическое строение частиц нельзя считать полностью разупорядоченным, поскольку на рентгенограммах наблюдался широкий пик в области двойных брэгговских углов  $\sim 20^\circ\text{--}30^\circ$ , соответствующей первой координационной сфере Cd-Se. Точное определение ОКР (размера кристаллитов) затруднено из-за большой ширины пиков, значение полуширины первого максимума  $\sim 10^\circ$ , оценочное значение составляло порядка 1 нм. Это позволило предположить, что в результате синтеза вероятно происходит образование кристаллической фазы CdSe с гексагональной структурой, соответствующей дифракционному эталону ICDD №96-900-8864.

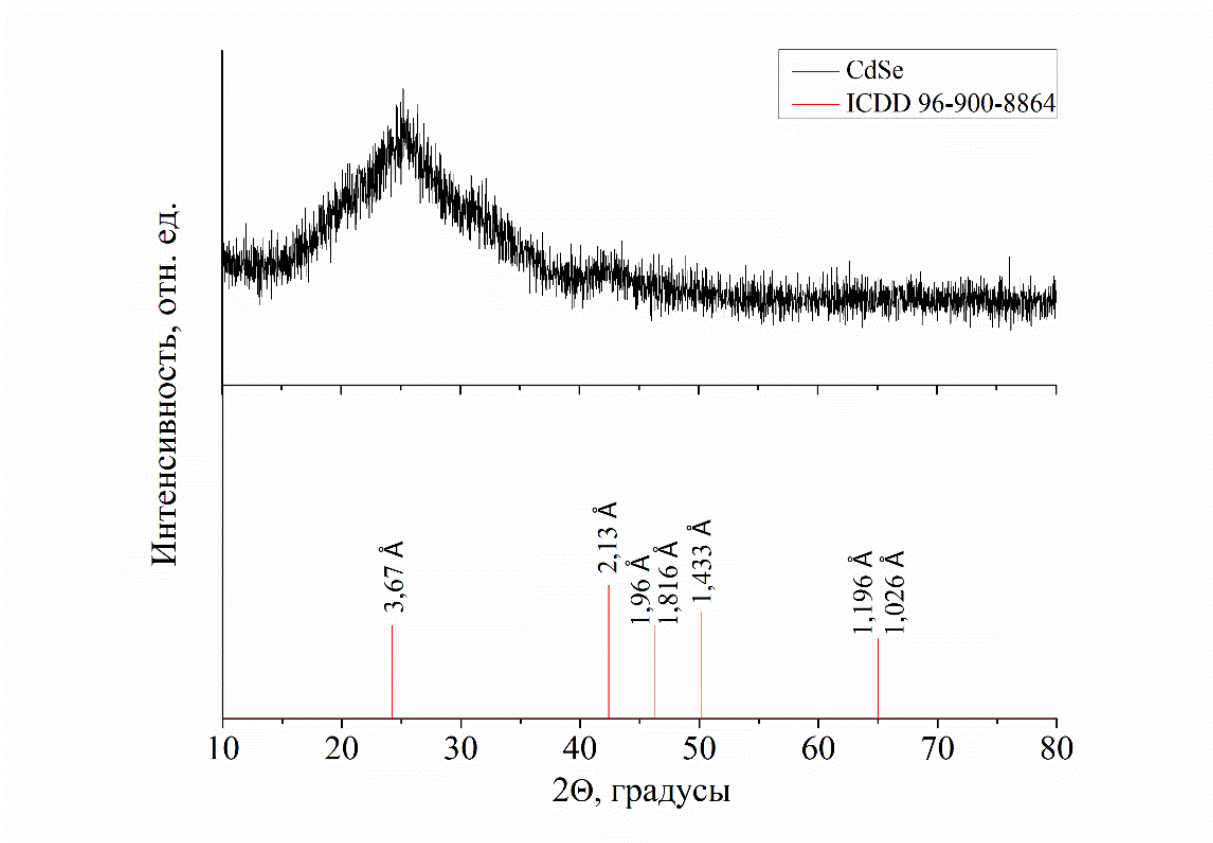


Рисунок 3.2 - Рентгенограмма КТ CdSe, полученных при 150°C в глицерине

Для определения ширины запрещённой зоны квантовых точек CdSe применяли метод Тауца. Графики зависимости поглощения от длины волны для коллоидных растворов квантовых точек в соответствии с уравнением Тауца (2) [152]:

$$\alpha = \alpha_0 * (h\nu - E_g) / h\nu \quad (3.2)$$

были перестроены в координатах  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ , коэффициент поглощения  $\alpha$  был рассчитан из значения поглощения с учётом оптического пути в кварцевой кювете (1 см) и равнялся 2,303, показатель степени 2 был выбран исходя из того, что межзонные переходы в квантовых точках селенида кадмия

являются прямыми разрешёнными (рисунок 3.4) Результаты расчетов представлены в таблице 3.1.

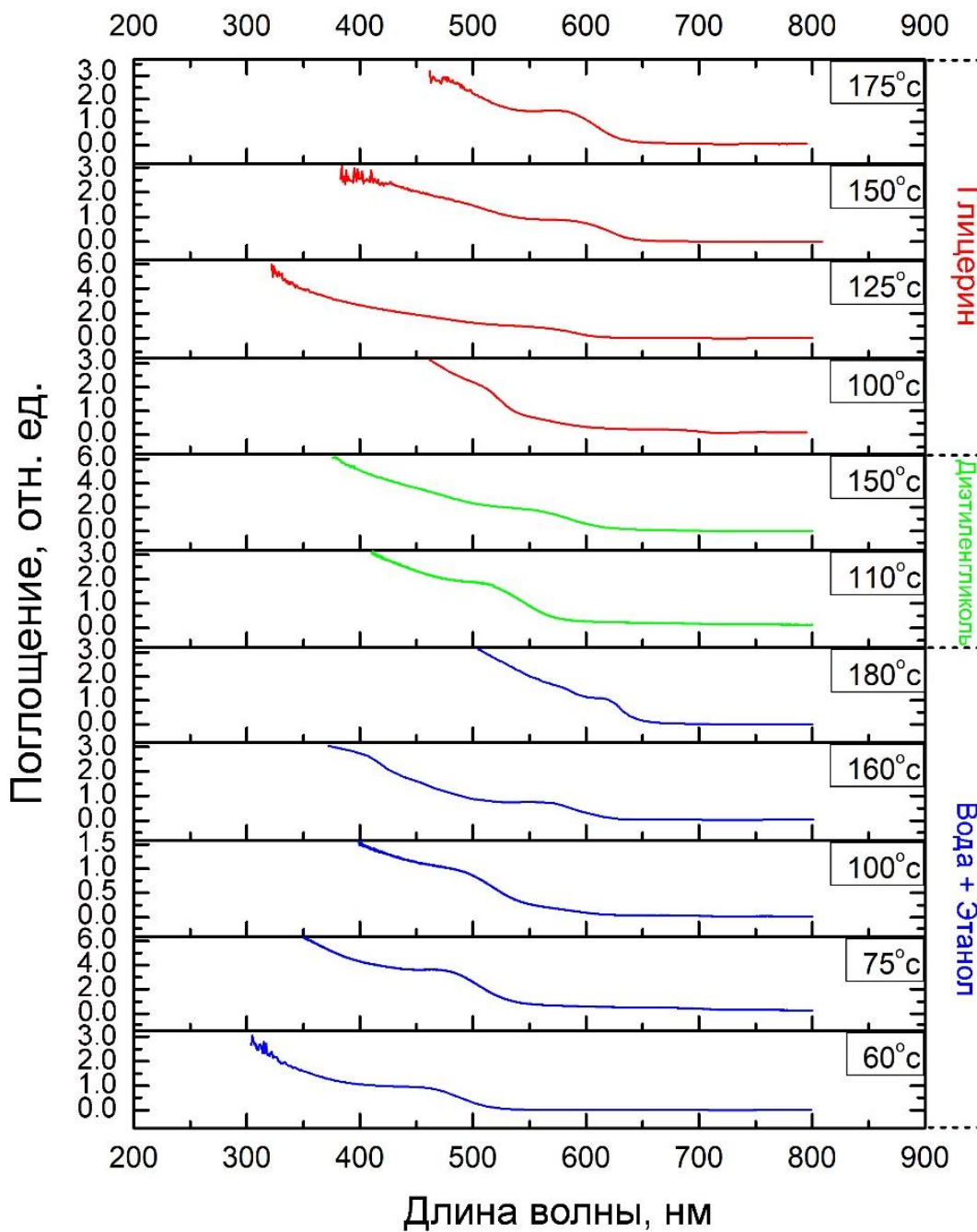


Рисунок 3.3 - Спектры поглощения квантовых точек CdSe, полученных в различных средах

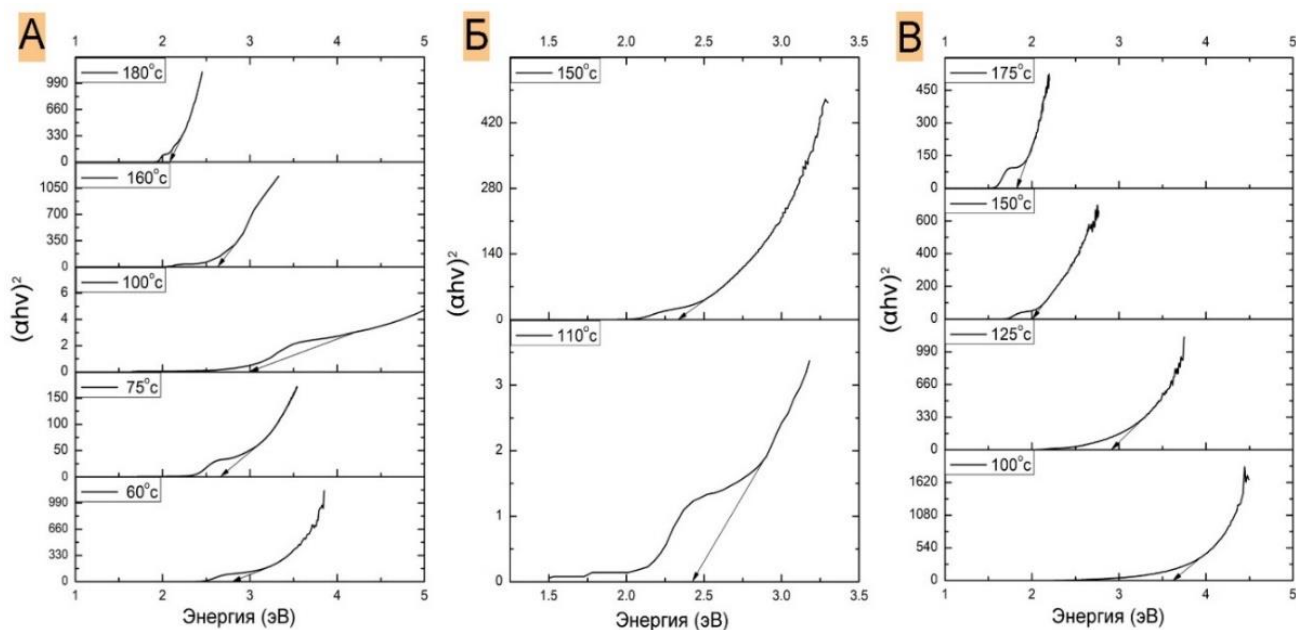


Рисунок 3.4 - График зависимости поглощения от длины волны для CdSe в координатах  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ , полученного в различных средах:

А – водно-этанольная; Б – диэтиленгликоль (ДЭГ); В – глицерин

Таблица 3.1- Характеристики квантовых точек CdSe

№	Образец КТ	Среда	Температура синтеза, °С	Пик поглощения, нм	Средний размер частиц, нм (ЭФ)*	ШЗЗ, эВ	Пик ФЛ
1	CdSe	Вода – этанол	60	455	2,0	2,7	521
2	CdSe		75	468	2,1	2,6	-
3	CdSe		100	480	2,2	2,5	-
4	CdSe		160	561	3,2	2,2	604
5	CdSe		180	613	5,2	2,0	630
6	CdSe	ДЭГ	110	510	2,4	2,4	-
7	CdSe		150	543	2,9	2,2	626
8	CdSe	Глицерин	100	507	2,4	2,4	564
9	CdSe		125	535	2,7	2,3	587
10	CdSe		150	558	3,2	2,2	605
11	CdSe		175	576	3,7	2,1	620



В результате проведенного эксперимента для серии образцов полученных в водно-этанольной среде было выявлено, что при увеличении температуры синтеза происходит значительное увеличение среднего диаметра нанокристаллов CdSe с 2,0 до 5,2 нм и уменьшение ширины запрещённой зоны с 2,7 до 2,0 эВ. Аналогичная тенденция наблюдается и для среды ДЭГ и глицерина.

Для образцов CdSe, синтезированных в водно-этанольной среде при температуре 60°C, было исследовано влияние продолжительности синтеза на размер полученных КТ. Образцы термостатировали при температурах: 5 минут, 1,5 часа, 21 час и 48 часов, соответственно. Диаметр частиц увеличился с 1,8 нм до 2,3 нм. Из полученных результатов видно, что при увеличении времени синтеза размер КТ увеличивается незначительно. Таким образом, главным фактором, влияющим на изменение размера получаемых квантовых точек, является температура, а не время синтеза.

Образцы, синтезированные при температурах 75°C, 100°C, 160°C и 180°C в водно-этанольной среде, термостатировались в течение 1,5 ч. Такое время было выбрано в связи с кинетикой реакции синтеза. Дальнейшее увеличение времени приводит к неконтролируемому росту частиц, их агрегации и полидисперсности получаемых растворов частиц.

Использование водно-этанольной среды позволяет получать КТ диаметром от 2 до 4 нм и более, однако полученным нанокристаллам свойственна сильная люминесценция дефектов и относительно низкий общий квантовый выход, что ограничивает возможный круг их применений. Увеличение продолжительности синтеза негативно сказывается на распределении частиц по размерам, так же, как и невозможность инъекции прекурсоров при высокой температуре из-за использования автоклава, что усиливает вклад Оствальдова созревания в процесс роста частиц.

Для синтеза КТ с размерами от 2,5 до 3 нм использовался диэтиленгликоль. Диэтиленгликоль является высококипящим, малотоксичным органическим растворителем, его использование позволяет синтезировать КТ в диапазоне температур от 60°C до 150°C без применения автоклава. Однако следует отметить, что при нагревании реакционной среды выше 150°C дальнейший рост частиц не происходит. Поэтому синтез частиц КТ при температуре более 150°C и с требуемым диаметром более 3 нм проводили в реакционной среде глицерина.

Для всех образцов исследовались фотолюминесцентные свойства, так как они являются ключевой характеристикой квантовых точек.

На рисунке 3.5 приведены нормированные спектры люминесценции КТ, полученных в водно-этанольной среде при различных температурах. Каждый спектр состоит из достаточно узкой линии, соответствующей экситонной люминесценции и более длинноволновой широкой линии, обычно ассоциируемой с дефектами на поверхности КТ. Из рисунка видно, что по мере роста температуры синтеза от 60°C до 180°C экситонный пик люминесценции сдвигается приблизительно с 525 до 630 нм. Это соответствует изменению размеров, синтезированных КТ CdSe. Из рисунка 3.5 также видно, что при увеличении температуры проведения синтеза происходит уширение пиков, что связано с ростом полидисперсности полученных нанокристаллов. Кроме того, из спектров видно, что вклад в люминесценцию дефектных уровней меняется при изменении температуры синтеза. Увеличение продолжительности синтеза оказывало негативное влияние на фотолюминесцентные свойства квантовых точек, приводя к усилению люминесценции дефектов относительно экситонной люминесценции.

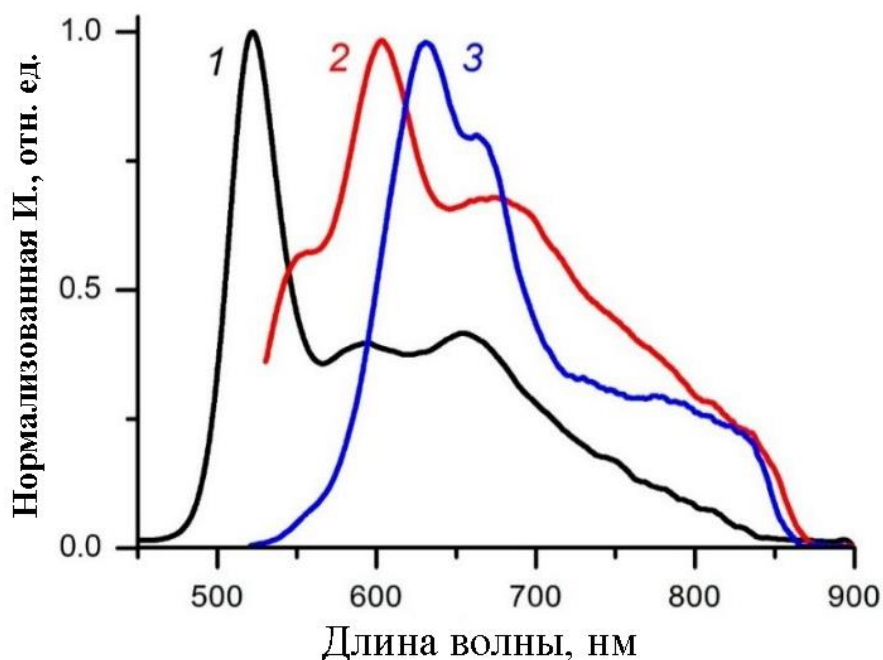


Рисунок 3.5 - Нормированные спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe, полученных при 60°C (1), 160°C (2) и 180°C (3) в водно-этанольной среде

На рисунке 3.6 представлены спектры возбуждения и люминесценции КТ CdSe, полученных при 150°C в диэтиленгликоле. Стоит отметить, что образцу свойственна незначительная люминесценция дефектов и интенсивный узкий пик краевой люминесценции. Из спектра возбуждения образца можно судить о том, что наиболее эффективные длины волн возбуждения лежат в области 500–550 нм, что позволяет использовать в качестве источника возбуждения лазеры зелёного спектра. Экситонный пик в спектре люминесценции слабо сминут относительно экситонного пика в спектре возбуждения. Стоксов сдвиг составляет около 7 нм.

В спектре люминесценции присутствует длинноволновое плечо, соответствующее люминесценции поверхностных дефектов КТ и значительно

увеличивающее суммарную ширину (FWHM) спектра, которая составляет в этом случае более 137 нм. Для данных образцов наблюдается частичное гашение люминесценции дефектов, однако уширение экситонного пика в спектре поглощения и значительная ширина пика фотолюминесценции свидетельствуют о значительной полидисперсности получаемых наночастиц.

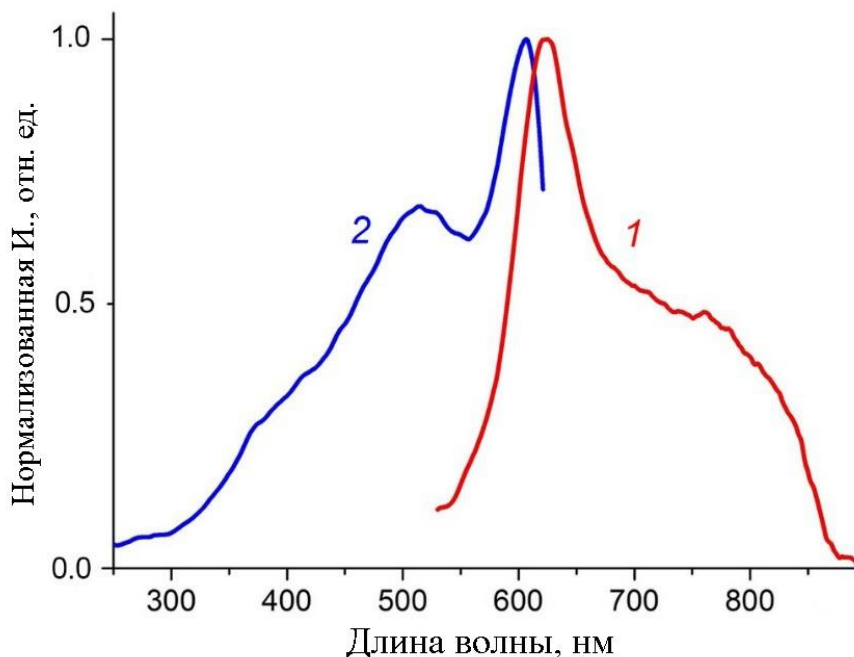


Рисунок 3.6 - Нормированные спектры фотолюминесценции (1) и возбуждения люминесценции (2) для КТ CdSe, полученных при 150°C в среде ДЭГ

Использование глицерина в качестве реакционной среды позволяет получать квантовые точки CdSe с фотолюминесценцией в диапазоне 600–700 нм и лучшими фотолюминесцентными свойствами, чем при использовании других сред.

Для КТ CdSe, синтезированных в среде глицерина при 100 – 175°C были получены спектры флуоресценции (рисунок 3.7).

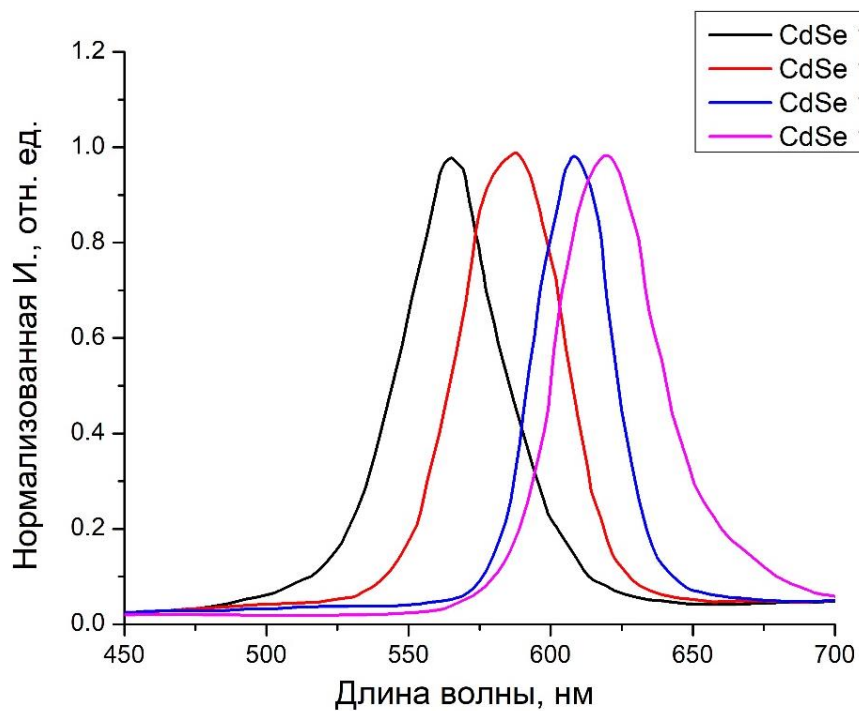


Рисунок 3.7 - Нормированные спектры флуоресценции КТ CdSe

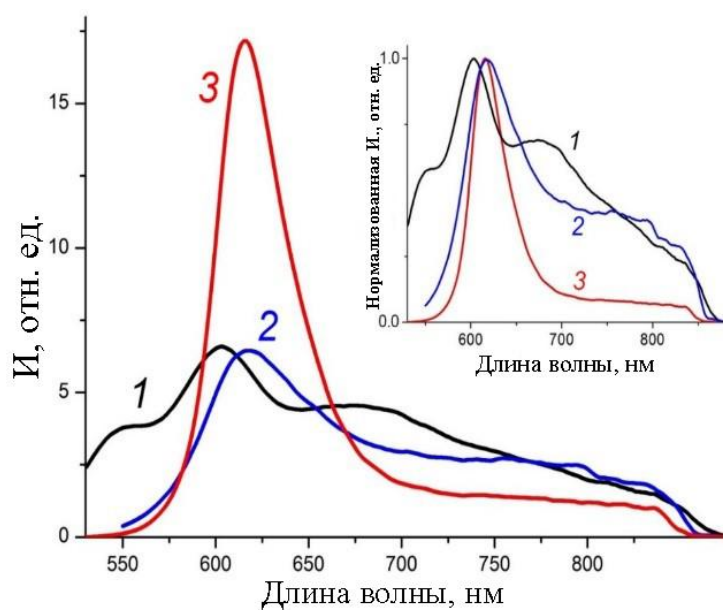


Рисунок 3.8 - Спектры фотолюминесценции КТ CdSe, полученных в различных средах: 1 – водно-этанольная смесь, 2 – диэтиленгликоль, 3 – глицерин. На вставке представлены нормированные спектры для КТ

На рисунке 3.8 показаны спектры фотолюминесценции для КТ CdSe одного размера, полученных в различных средах. Вставка на графике показывает разницу в длинноволновой части спектра – влияние люминесценции поверхностных дефектов. Отметим, что экситонный пик люминесценции КТ, полученных в глицерине, более узкий ( $FWHM = 49.0$  нм) и примерно в 3 раза более интенсивный. В спектре флуоресценции для данного образца полоса люминесценции дефектов сведена к минимуму, что не характерно для ядер КТ без оболочки.

Эти данные могут свидетельствовать о снижении числа поверхностных дефектов КТ при синтезе в среде глицерина. Физико-химические свойства глицерина, в том числе его высокая вязкость, которая может влиять на скорость переноса реагирующего вещества к граням растущего кристалла CdSe, позволяют получать КТ с малодефектной структурой, однако исследование влияния природы реакционной среды на характеристики получаемых КТ требует дальнейшего изучения.

По данным результатам можно сделать вывод, что КТ CdSe, синтезированные в глицерине, обладают улучшенными фотолюминесцентными свойствами и высокой степенью монодисперсности по сравнению с КТ, полученными в других реакционных средах. Однако несмотря на то, что в спектрах излучения данных нанокристаллов полоса поверхностных дефектов минимизирована, существуют дефекты, которые могут приводить к безызлучательной рекомбинации экситонов и снижать суммарный квантовый выход.

### 3.2. Результаты исследования КТ CdSe/CdS со структурой ядро/оболочка

В работе были получены КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS, проводилось исследование влияния количества прекурсора на толщину формируемой оболочки CdS и свойства КТ. КТ CdSe, синтезированные ранее (раздел 2.3) при температурах 100 – 150°C покрывали оболочкой, постепенно увеличивая концентрацию водных растворов прекурсоров кадмия и серы (раздел 2.3, таблица 2.2).

На рисунке 3.9 представлена ПЭМ микрофотография и распределение по размерам КТ CdSe/CdS (№2 из таблицы 2.2) полученных при 150°C. Её анализ показал узкое распределение по размерам и высокую степень монодисперсности для КТ CdSe/CdS. Средний диаметр частиц CdSe/CdS составлял  $6,6 \pm 1,1$  нм.

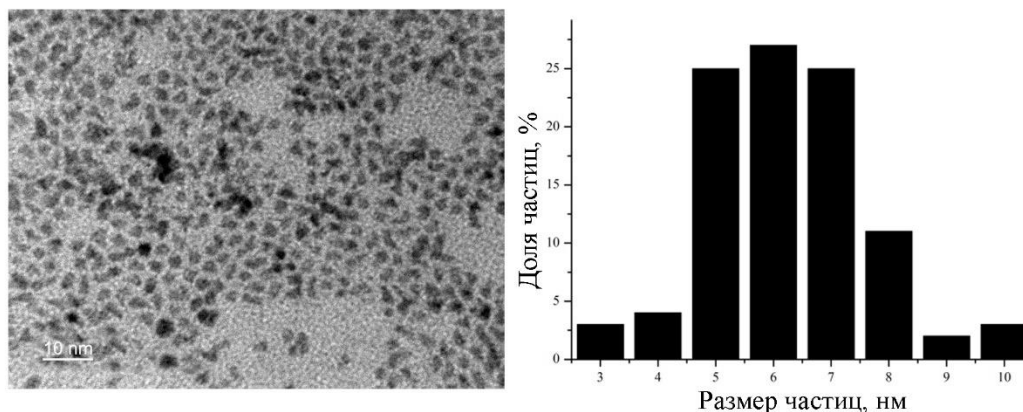


Рисунок 3.9 - Микрофотография ПЭМ и распределение по размерам КТ CdSe/CdS, полученных при 150°C

Также, анализом микрофотографий ПЭМ, определялись диаметры полученных образцов. При увеличении температуры синтеза от 100°C до

150°C наблюдалось изменение размеров КТ. Увеличение концентрации прекурсоров CdS приводило к увеличению её толщины и диаметров формируемых частиц от 2,8 до 3,3 нм для КТ синтезированных при 100°C, от 3,2 до 3,6 нм – при 125°C и от 3,4 до 6,6 – при 150°C. На рисунке 3.10 приведена фотография полученных образцов коллоидных квантовых точек различных размеров.



Рисунок 3.10 - Образцы КТ CdSe/CdS при дневном освещении (слева) и при освещении УФ с длиной волны 365 нм (справа)

На рисунке 3.11 приведена рентгенограмма КТ состава CdSe/CdS. Как видно из рисунка 3.11 исследуемый порошок является рентгеноаморфным. Следует отметить, что атомно-кристаллическое строение частиц нельзя считать полностью разупорядоченным, поскольку на рентгенограммах наблюдался широкий пик в области двойных брэгговских углов  $\sim 20^\circ$ – $30^\circ$ , соответствующей первой координационной сфере Cd-Se и Cd-S. Точное определение ОКР (размера кристаллитов) затруднено из-за большой ширины пиков, значение полуширины первого максимума  $\sim 15^\circ$ , оценочное значение составляло порядка 1 нм. Это позволило предположить, что в результате



синтеза вероятно происходит образование кристаллической фазы CdSe и CdS с гексагональной структурой, соответствующей дифракционным эталонам ICDD №96-900-8864 и ICDD №96-900-8863, соответственно.

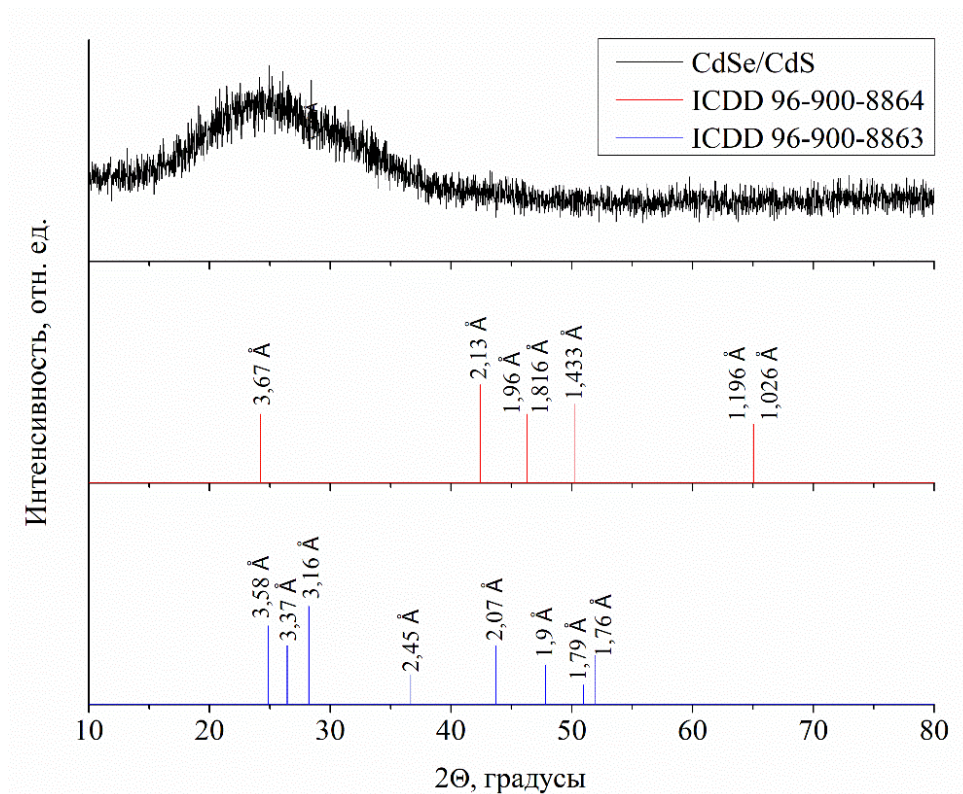


Рисунок 3.1 - Рентгенограмма КТ CdSe/CdS

Для образцов, полученных при 100, 125 и 150°C были сняты спектры поглощения и определены максимумы экситонных пиков (рисунок 3.12, таблица 3.2).

При увеличении толщины оболочки происходило красное смещение пика поглощения, что является характерным явлением при увеличении размера частиц. Ширину запрещённой зоны полученных квантовых точек определяли при помощи анализа спектров поглощения с использованием метода Тауца. Полученные результаты представлены в таблице 3.2. Выявлено, что с увеличением толщины оболочки происходит уменьшение ширины запрещённой зоны (ШЗЗ). Также мы можем наблюдать увеличение среднего

размера частиц с ростом температуры синтеза.

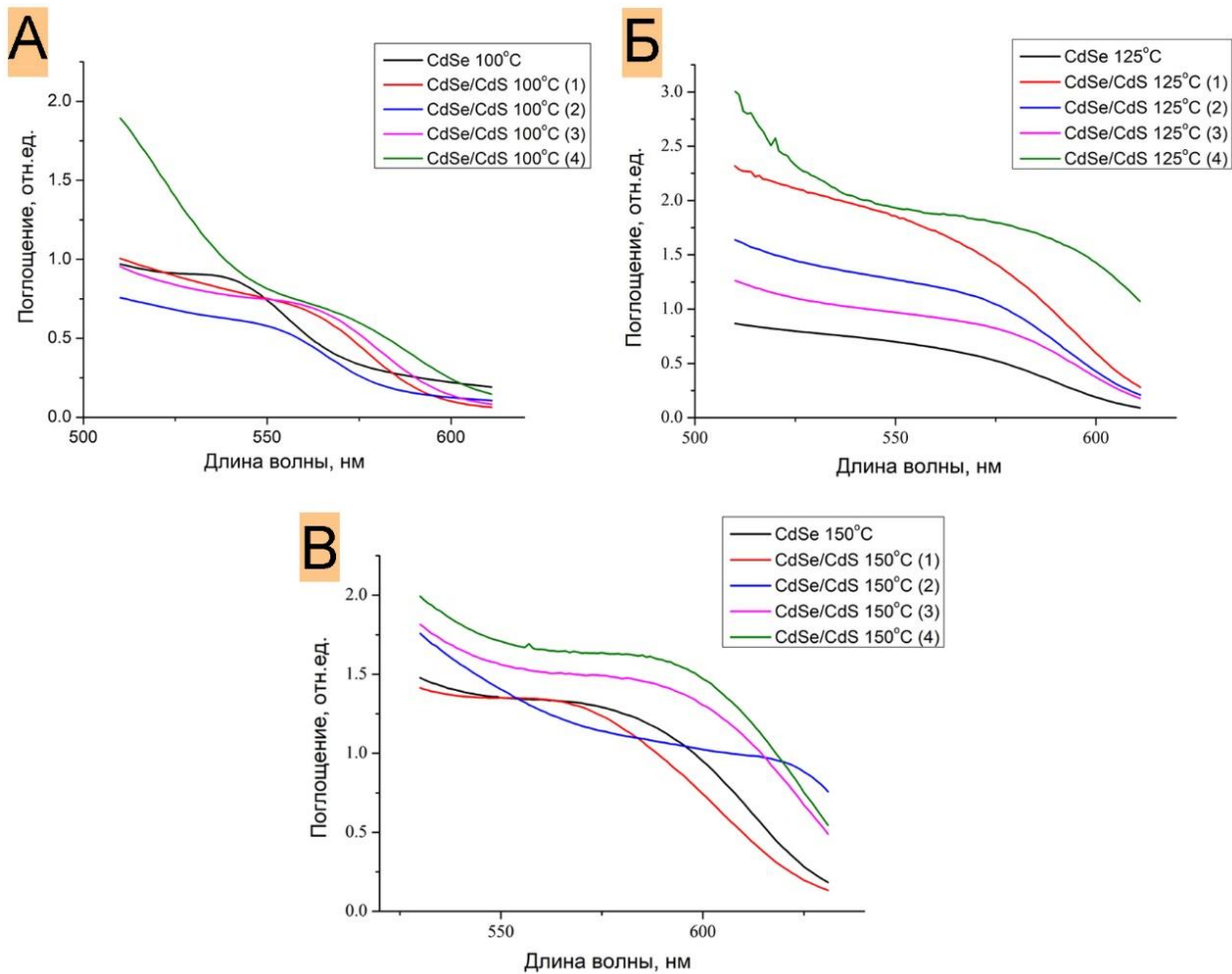


Рисунок 3.12 - Спектры поглощения квантовых точек CdSe и CdSe/CdS, полученных при температурах: А)100°C; Б)125°C; В)150°C

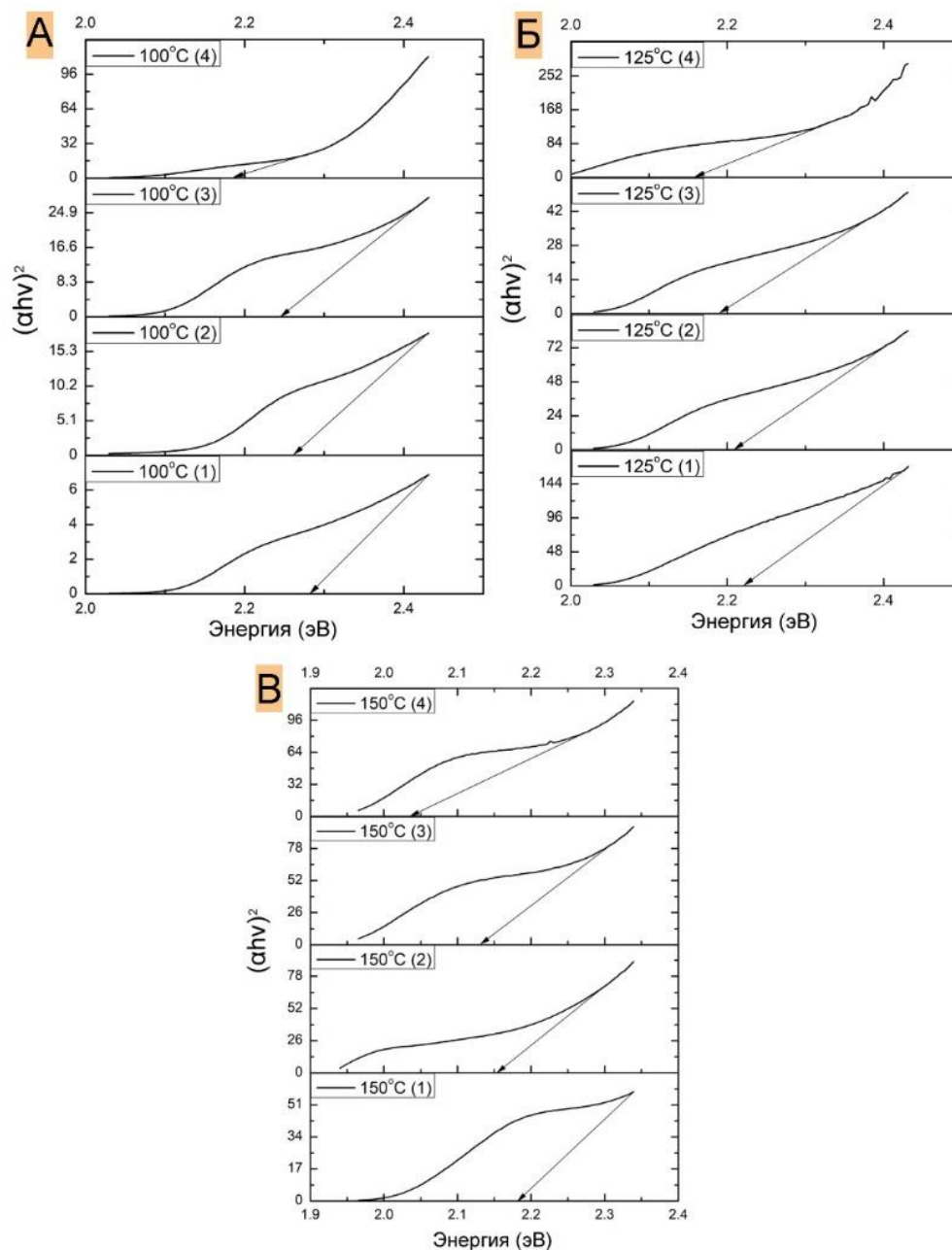


Рисунок 3.13 - Определение ширины запрещённой зоны методом Тауца для образцов CdSe/CdS (№1-4), полученных при температурах:

А) 100°C; Б) 125°C; В) 150°C

Для КТ CdSe, CdSe/CdS (№2) и CdSe/CdS (№4) исследовались фотолюминесцентные свойства (рисунки 3.14, 3.15, 3.16, таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Характеристики квантовых точек CdSe/CdS

Образец	Температура синтеза, °С	Длина волны пика поглощения, нм	Размер (d), нм	ШЗЗ, эВ	Пик ФЛ, нм
CdSe	100	507	2,4	2,4	565
CdSe/CdS №1		541	2,8	2,2	
CdSe/CdS №2		548	3,0	2,2	626
CdSe/CdS №3		550	3,1	2,2	
CdSe/CdS №4		565	3,3	2,1	629
CdSe	125	535	2,7	2,3	572
CdSe/CdS №1		558	3,2	2,2	
CdSe/CdS №2		561	3,2	2,2	602
CdSe/CdS №3		566	3,4	2,1	
CdSe/CdS №4		573	3,6	2,1	620
CdSe	150	558	3,2	2,2	600
CdSe/CdS №1		568	3,4	2,1	
CdSe/CdS №2		577	3,7	2,1	607
CdSe/CdS №3		582	3,8	2,1	
CdSe/CdS №4		610	5,0	2,0	635

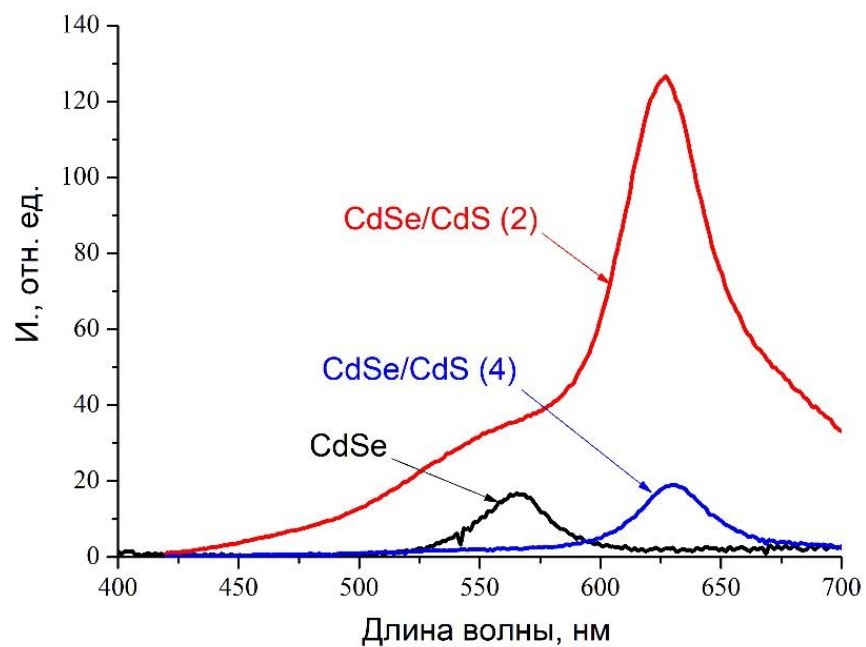


Рисунок 3.14 - Спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe и CdSe/CdS, полученных при 100°C

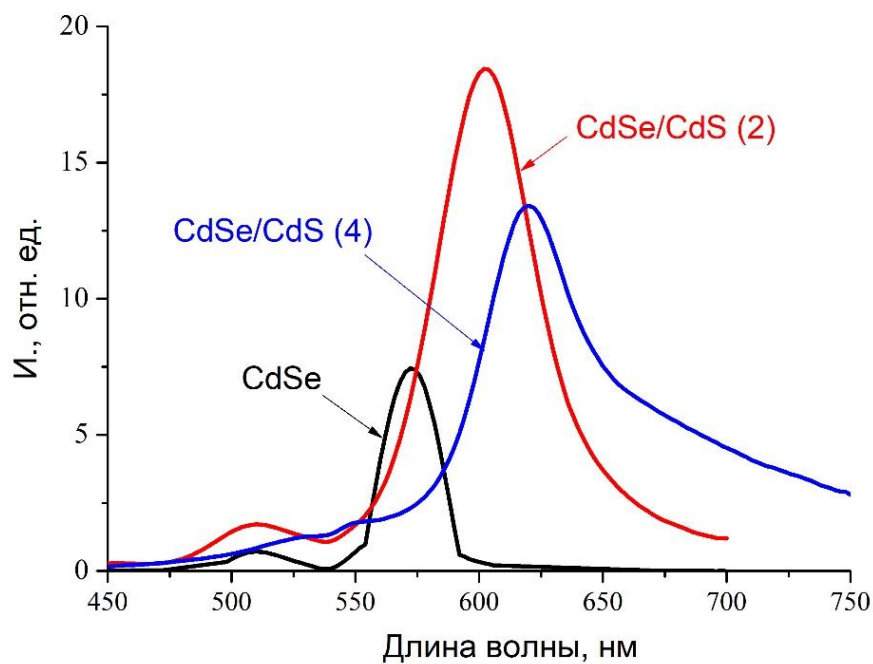


Рисунок 3.15 - Спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe и CdSe/CdS, полученных при 125°C

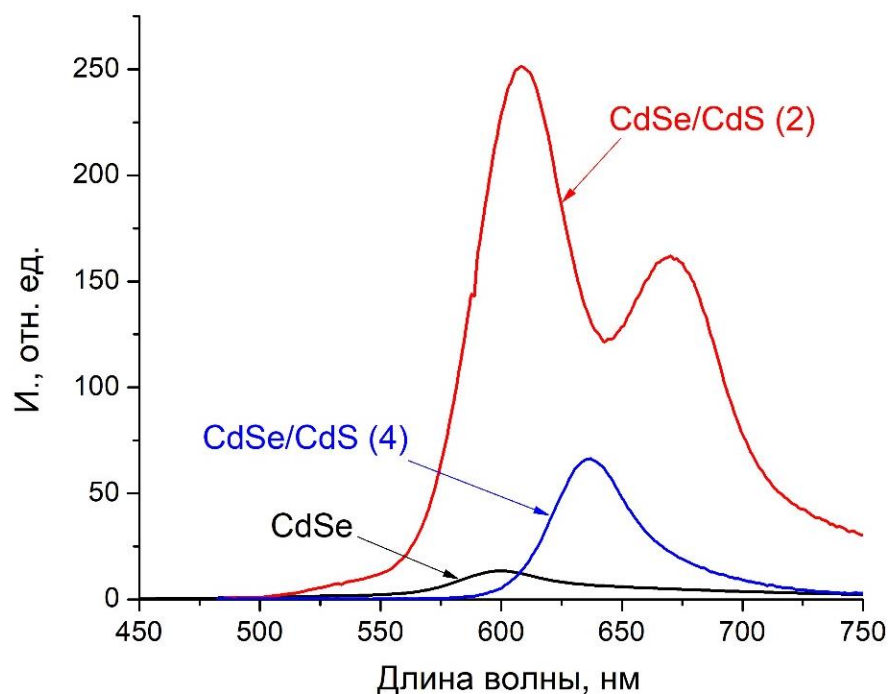


Рисунок 3.16 - Спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe и CdSe/CdS, полученных при 150°C

Полученные спектры фотолюминесценции позволяют наблюдать характерную зависимость между толщиной оболочки и интенсивностью фотолюминесценции. Так мы можем заметить, что максимальная интенсивность достигается при покрытии КТ оболочкой с толщиной в один монослой, где под монослоем подразумевается толщина равная ~0,3 нм. Дальнейшее наращивание оболочки CdS приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции.

Также для образцов КТ CdSe и CdSe/CdS синтезированных при 125°C был измерен квантовый выход при длине волны возбуждения 405 нм. Следует отметить, что образец №2 обладал максимальными значениями величины квантового выхода ~20% по сравнению с КТ CdSe, для которого квантовый выход составил 3,5 %. Полученные данные хорошо согласуются с результатами

фотолюминесценции на рисунке 3.15, где мы можем наблюдать максимальную интенсивность излучения для КТ CdSe/CdS (№2).

*Исследование кинетики люминесценции квантовых точек*

Одновременно с ростом интенсивности люминесценции образцов, полученных в глицерине, после наращивания оболочки происходило заметное изменение кинетики люминесценции. Исследования образцов CdSe и CdSe/CdS, полученных в глицерине, проводились при возбуждении образцов излучением импульсного лазера на кристалле Nd:YAG Ekspla 2143A с длиной волны 532 нм. На рисунке 3.17 представлены кинетики люминесценции КТ CdSe и КТ со структурой «ядро-оболочка» CdSe/CdS, полученных в глицерине. Кинетика затухания люминесценции позволяет получить дополнительные сведения о рекомбинации носителей заряда. В результате экспериментов выяснилось, что кинетика люминесценции обоих типов образцов не зависит от мощности накачки лазером. Это позволяет предположить отсутствие безызлучательной Оже-рекомбинации.

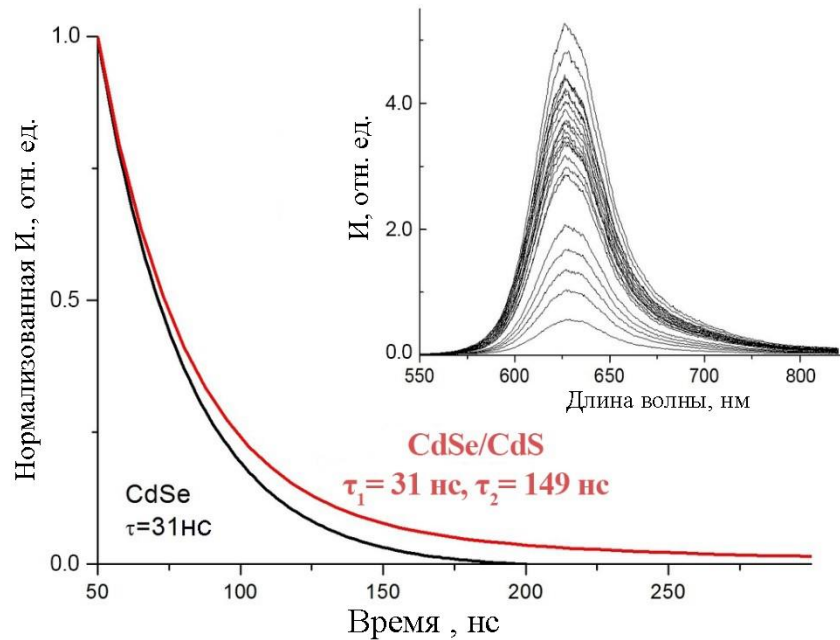


Рисунок 3.17 - Кинетики затухания люминесценции образцов КТ CdSe и КТ CdSe/CdS. На врезке показано изменение формы спектра с течением времени для образца КТ CdSe/CdS

Для КТ CdSe спад сигнала флуоресценции со временем  $I_{PL}(t)$  хорошо описывается одной экспонентой:

$$I_{PL}(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \dots (3.3)$$

где характерное время затухания составляет  $\tau = 31$  нс.

Для описания временной зависимости интенсивности флуоресценции КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS оказалось недостаточно одной экспоненты. В этом случае затухание флуоресценции хорошо аппроксимировались суммой двух спадающих экспонент:

$$I_{PL}(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \dots (3.4)$$



где по-прежнему  $\tau_1 = 31$  нс, а время затухания второй экспоненты  $\tau_2 = 149$  нс. При этом вклад более долгоживущего процесса составляет порядка 10%. Наличие в зависимости  $I_{PL}(t)$  для КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS второго экспоненциального слагаемого говорит о том, что в этом случае подключается еще один независимый излучательный процесс с меньшей скоростью рекомбинации. Можно предположить, что он соответствует излучению экситонов, связанных на состояниях на границе между ядром и оболочкой.

#### Влияние КТ CdSe/CdS на генерационные свойства красителя

В работе проводилось исследование влияния КТ CdSe/CdS на генерационные свойства красителя Нильского красного. Нильский красный (НК) является одним из наиболее известных флуоресцирующих красителей с ярко выраженными флуорохромными свойствами. НК флуоресцирует в видимом спектре, так же, как и КТ CdSe/CdS. В результате исследований было выявлено, что КТ, в отличие от красителя, не проявляют генерационных свойств. Показано, что введение КТ CdSe/CdS от 10 до 60 масс. % в раствор красителя оказывает влияние на систему в целом (рисунок 3.18).

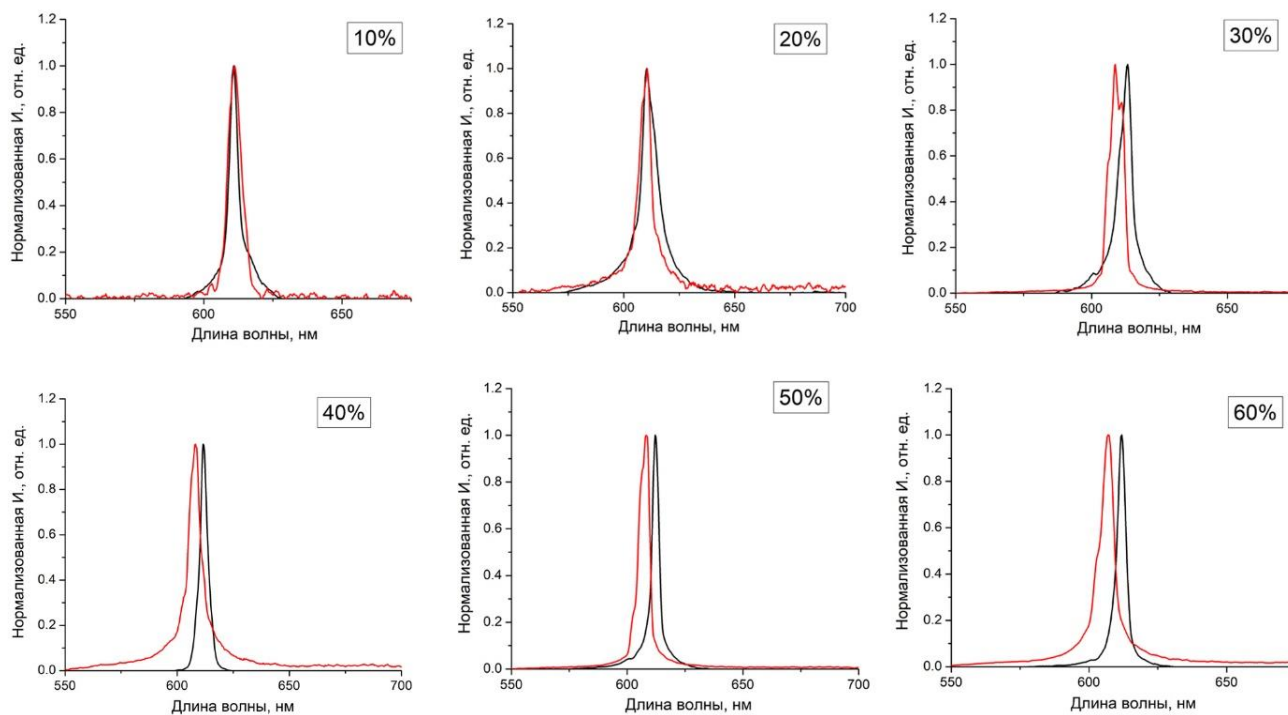


Рисунок 3.18 - Спектры генерации чистого раствора красителя «нильский красный» (черная линия) и раствора красителя, содержащего КТ CdSe/CdS (красная линия)

Показано, что при увеличении концентрации КТ CdSe/CdS в растворе красителя Нильского красного способствует увеличению порога генерации красителя при максимальной концентрации 60 масс. % в  $\sim 4,5$  раза. Стоит отметить, что для системы, содержащей 30 масс. % КТ, в спектре генерации наблюдалось появление второго пика, смещённого в коротковолновую область по сравнению с чистым раствором красителя. Дальнейший рост концентрации вводимых КТ приводил к смещению пика в коротковолновую область. Подобное явление возможно из-за влияния КТ на общую с красителем люминесценцию. Поскольку пик фотолюминесценции полученных КТ CdSe/CdS – 600 нм, а чистого красителя – 613 нм, то,

соответственно, чем выше будет концентрация КТ, тем сильнее будет сдвигаться пик фотолюминесценции в коротковолновую область.

Данное явление происходит в результате увеличения вклада КТ в общую с красителем люминесценцию. Здесь общий собранный спектр может быть аппроксимирован суммой чистых эмиссий от КТ и красителя, а именно является линейной суперпозицией отдельных спектров КТ и НК. Поэтому, так как пик фотолюминесценции полученных КТ CdSe/CdS – 600 нм, а чистого красителя НК – 613 нм, то, соответственно, чем выше будет концентрация КТ, тем сильнее будет сдвигаться пик фотолюминесценции системы в более коротковолновую область.

### **3.3. Результаты исследования квантовых точек CdSe/ZnS со структурой ядро/оболочка**

Для образцов КТ CdSe/ZnS было исследовано влияние количества прекурсора на толщину формируемой оболочки ZnS и свойства КТ. КТ CdSe, синтезированные ранее при температурах 100 – 175°C покрывали оболочкой, постепенно увеличивая концентрацию водных растворов прекурсоров цинка и серы (раздел 2.4, таблица 2.3).

Было выявлено, что с изменением температуры синтеза ядер CdSe и увеличением концентрации прекурсоров для наращивания оболочки ZnS диаметр полученных КТ CdSe/ZnS увеличивался с 2,8 до 5,3 нм.

Определение среднего диаметра полученных КТ проводилось по результатам анализа изображений ПЭМ. На рисунке 3.19 представлена ПЭМ микрофотография и распределение по размерам КТ CdSe/ZnS (№2) полученных при 100°C. Средний диаметр частиц соответствовал  $4,4 \pm 1,2$  нм. При увеличении температуры синтеза от 100°C до 150°C в пределах одной

концентрации наблюдалось изменение диаметров от 3,0 до 3,6 нм для CdSe/ZnS.

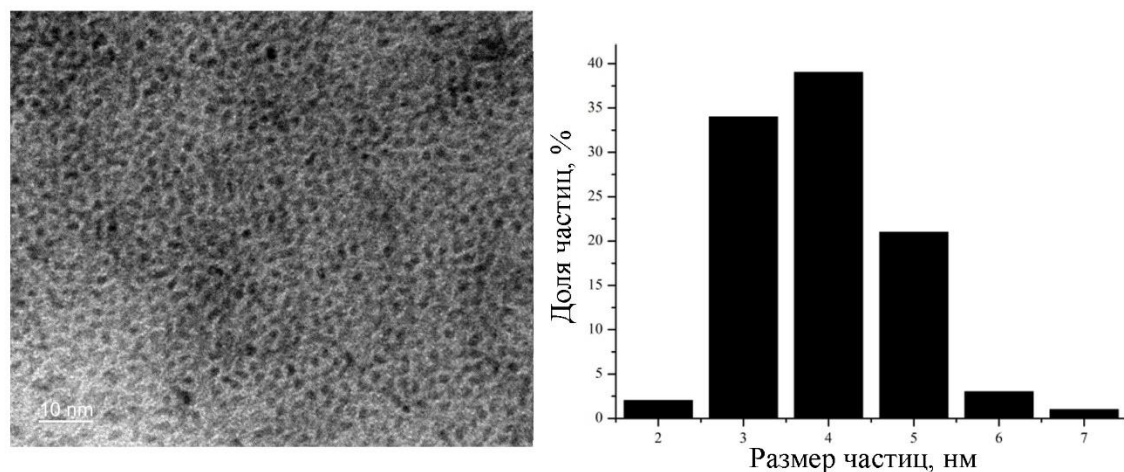


Рисунок 3.19 - Микрофотография ПЭМ и распределение по размерам КТ CdSe/ZnS №2, полученных при 100°C

На рисунке 3.20 представлено ПЭМ изображение для образца CdSe/ZnS 150°C №2, средний диаметр частиц составил  $4,1 \pm 1,2$  нм.

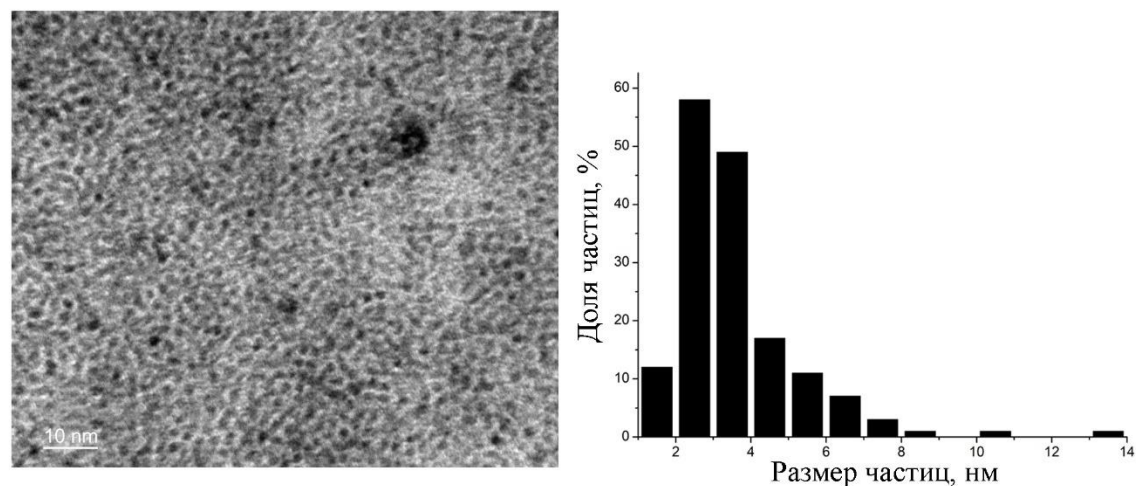


Рисунок 3.20 - Микрофотография ПЭМ и распределение по размерам КТ CdSe/ZnS №2, полученного при 150°C

На рисунке 3.21 представлено ПЭМ изображение для образца CdSe/ZnS 125°C №4, средний диаметр частиц составил 5,6 нм.

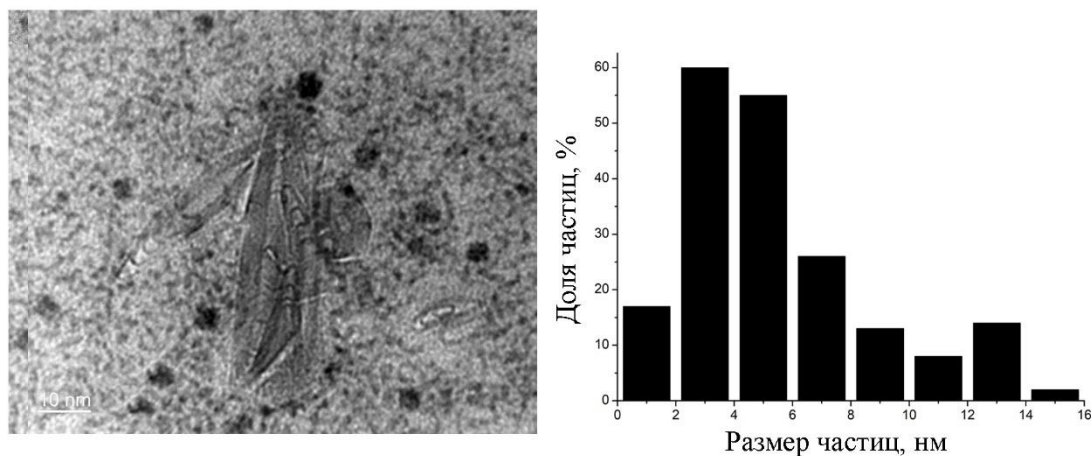


Рисунок 3.21 - Микрофотография ПЭМ и распределение по размерам КТ CdSe/ZnS №4, полученного при 125°C

Данные ПЭМ свидетельствуют о том, что для КТ CdSe/ZnS №4 характерна высокая степень полидисперсности в сравнении с ядрами CdSe и образцом CdSe/ZnS №2, наблюдается существенный разброс частиц по размерам. Присутствует большое количество наночастиц с размером 4-6 нм, что говорит об успешном росте оболочки ZnS, однако также присутствует большое количество небольших частиц (2-4 нм), сопоставимых с размерами ядер CdSe (~2,7 нм), что говорит либо о низком показателе роста оболочки ZnS при таких высоких концентрациях прекурсоров, либо об успешном росте оболочки с последующей её дестабилизацией. Также на снимке ПЭМ можно наблюдать присутствие структур неизвестной природы, большое количество агрегированных КТ, что говорит о нестабильности данной системы.

Фазовый состав КТ CdSe/ZnS был определен по результатам рентгенофазового анализа. На рисунке 3.22 приведена рентгенограмма КТ

состава CdSe/ZnS. Как видно из рисунка 3.22 исследуемый порошок является рентгеноаморфным. Следует отметить, что атомно-кристаллическое строение частиц нельзя считать полностью разупорядоченным, поскольку на рентгенограммах наблюдался широкий пик в области двойных брэгговских углов  $\sim 20^\circ\text{--}30^\circ$ , соответствующей первой координационной сфере Cd-Se и Zn-S. Точное определение ОКР (размера кристаллитов) затруднено из-за большой ширины пиков, значение полуширины первого максимума  $\sim 15^\circ$ , оценочное значение составляло порядка 1 нм. Это позволило предположить, что в результате синтеза вероятно происходит образование кристаллической фазы CdSe и ZnS с гексагональной структурой, соответствующей дифракционным эталонам ICDD №96-900-8864 и ICDD №96-110-0045, соответственно.

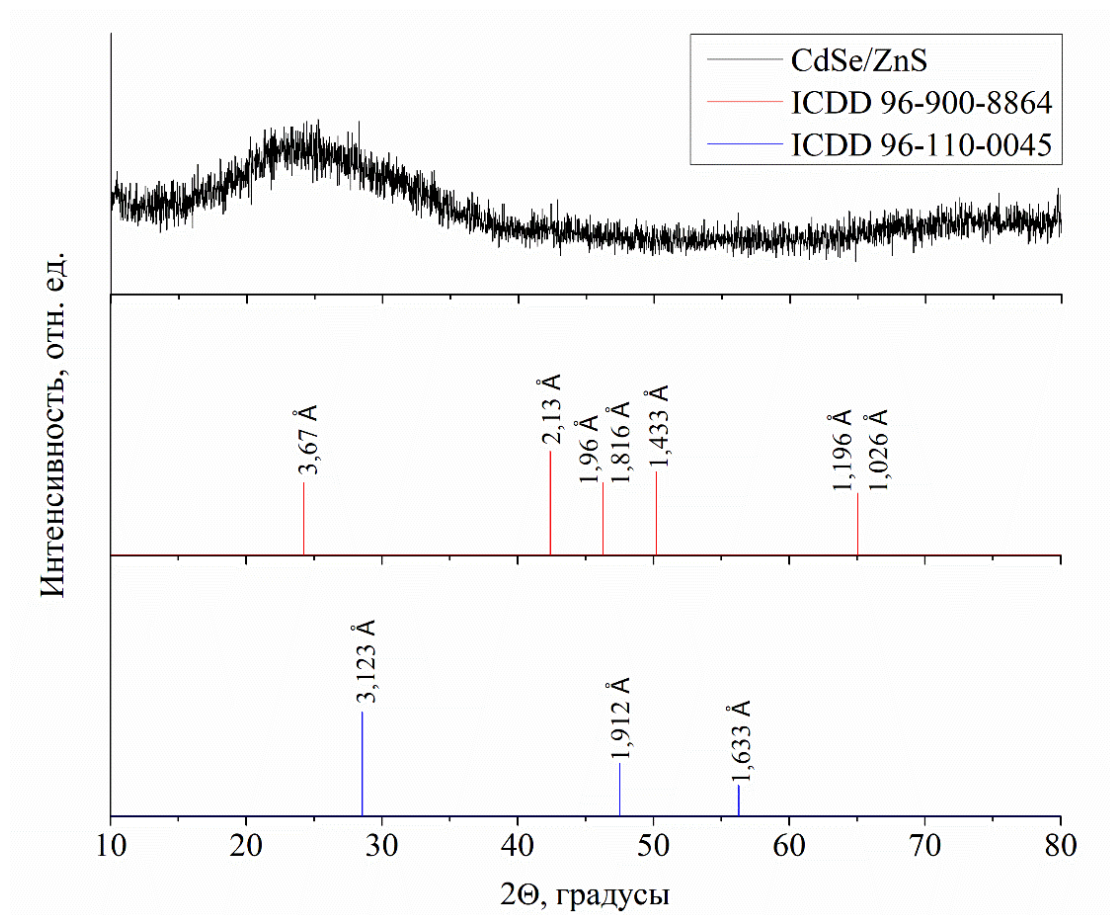


Рисунок 3.22 - Рентгенограмма образца КТ CdSe/ZnS 125°C

Для образцов, полученных при 100 – 175°C были сняты спектры поглощения и определены максимумы экситонных пиков (рисунок 3.23, таблица 3.3).

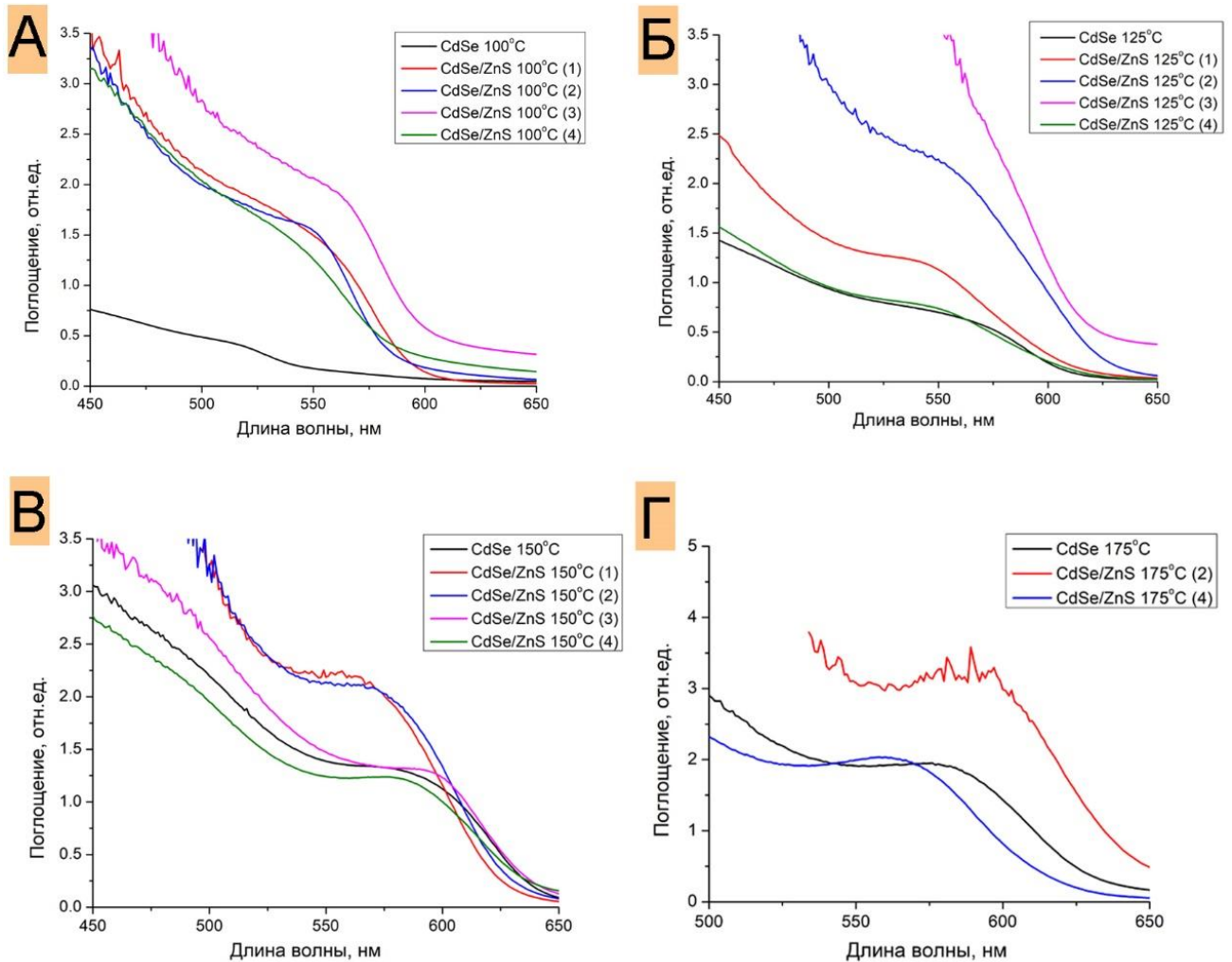


Рисунок 3.23 - Спектры поглощения квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS, полученных при: А)100°C; Б)125°C; В)150°C и Г)175°C

При увеличении концентраций прекурсоров наблюдается сдвиг экситонного пика в длинноволновую область. Однако, в случае с образцами КТ CdSe/ZnS №4 в каждой линейке температур наблюдается отклонение от тренда и смещение в коротковолновую область. Ширину запрещённой зоны полученных квантовых точек определяли при помощи анализа спектров поглощения с использованием метода Тауца. Полученные результаты представлены в таблице 3.3. Выявлено, что с увеличением толщины оболочки



происходит уменьшение ширины запрещённой зоны (ШЗЗ). Также наблюдали увеличение среднего размера частиц с ростом температуры синтеза.

Ширина запрещенной зоны уменьшалась от 2,2 до 2,0 эВ с увеличением размеров КТ CdSe/ZnS, а сдвиг экситонного пика в длинноволновую область происходил с 549 до 592 нм. Сдвиг экситонного пика поглощения в коротковолновую область спектра, увеличение значения ШЗЗ, значения полидисперсности каждого 4-го образца CdSeZnS в сравнении с образцами №3 связано с нестабильностью системы при использовании растворов прекурсоров ZnS больших концентраций.

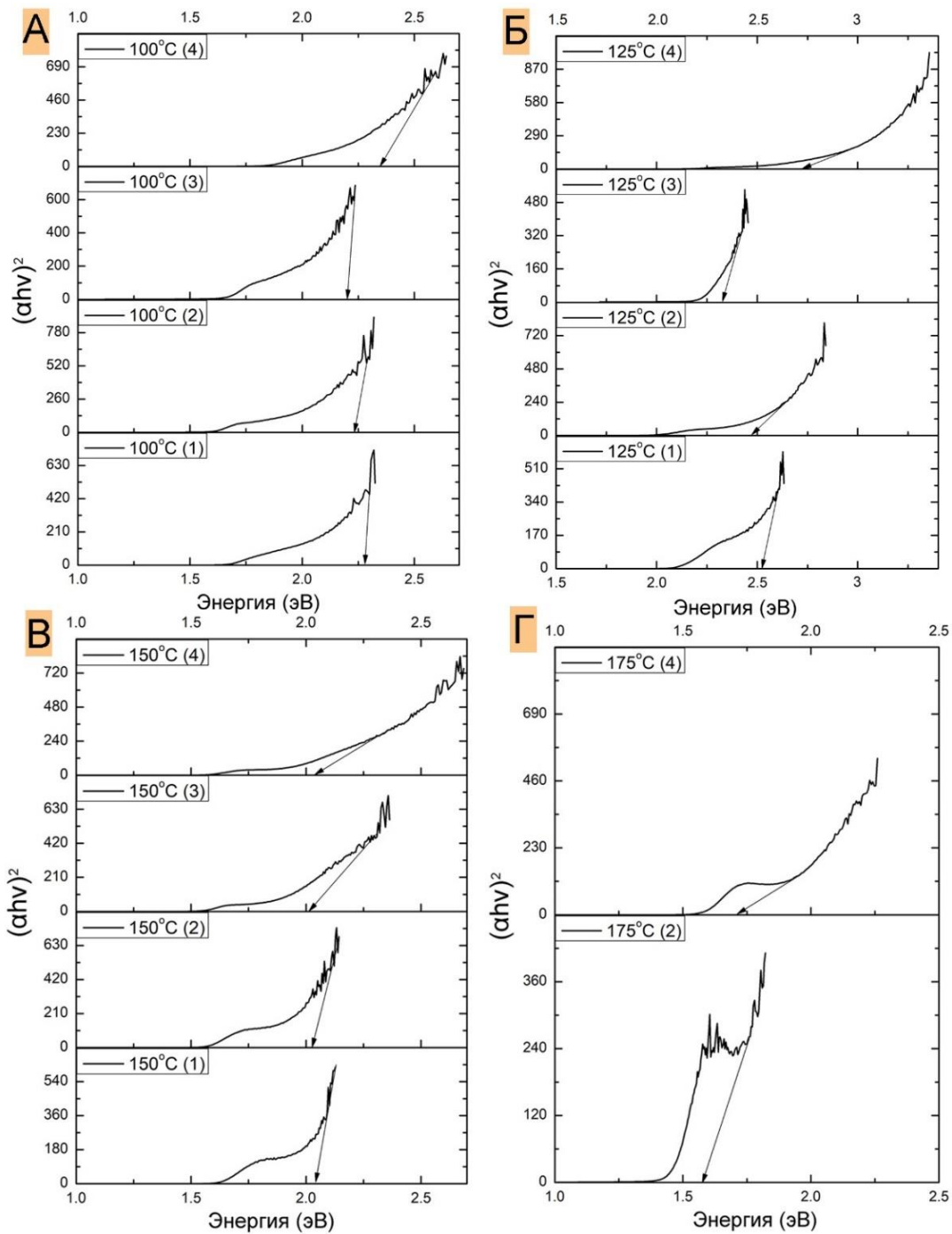


Рисунок 3.24 - Определение ширины запрещённой зоны методом Тауца для образцов CdSe/ZnS (№1-4), полученных при: А)100°C; Б)125°C; В)150°C и Г)175°C

Таблица 3.3 - Характеристики квантовых точек CdSe/ ZnS

Образец	Температура синтеза, °С	Длина волны пика поглощения, нм	Размер (d), нм	ШЗЗ, эВ	Пик ФЛ, нм
CdSe	100	507	2,4	2,4	565
CdSe/ZnS №1		538	2,8	2,3	
CdSe/ZnS №2		549	3,2	2,2	568
CdSe/ZnS №3		559	3,2	2,2	
CdSe/ZnS №4		531	2,7	2,3	569
CdSe	125	535	2,7	2,3	596
CdSe/ZnS №1		548	3,0	2,2	
CdSe/ZnS №2		559	3,2	2,2	604
CdSe/ZnS №3		578	3,7	2,1	
CdSe/ZnS №4		557	3,1	2,2	
CdSe	150	558	3,2	2,2	610
CdSe/ZnS №1		567	3,4	2,1	
CdSe/ZnS №2		572	3,5	2,1	611
CdSe/ZnS №3		591	4,2	2,1	
CdSe/ZnS №4		579	3,7	2,1	
CdSe	175	576	3,6	2,1	616
CdSe/ZnS №2		592	4,2	2,0	615
CdSe/ZnS №4		560	3,2	2,2	616

Для образцов КТ CdSe/ZnS (№2, №4) при 100°C и 175°C, CdSe/ZnS (№2) при 125°C и 150°C исследовались фотолюминесцентные свойства (рисунки 3.25 - 3.28).

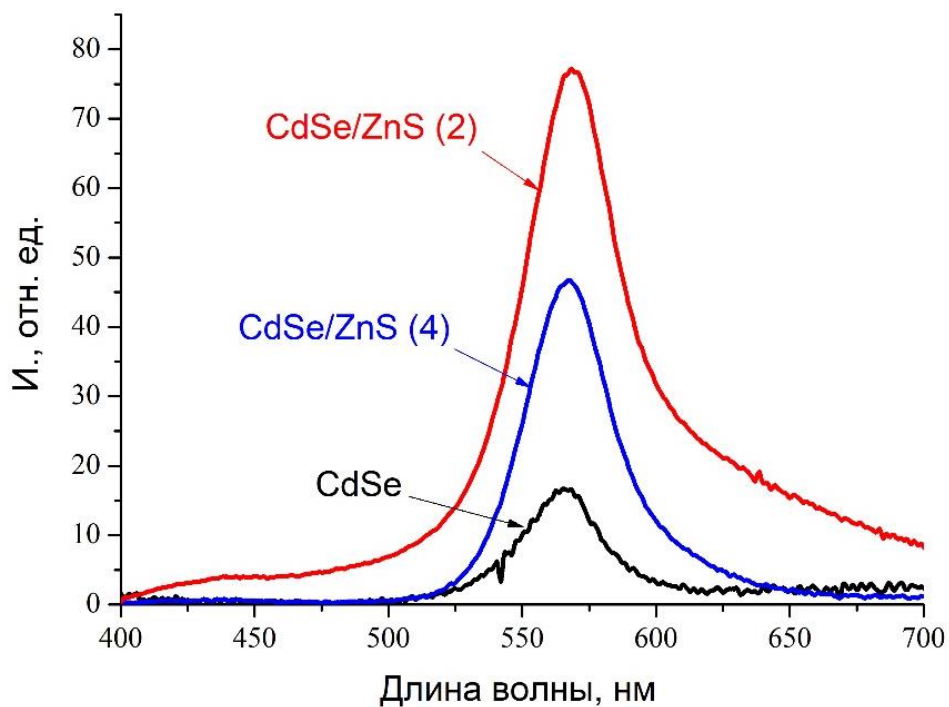


Рисунок 3.25 - Спектры фотолюминесценции КТ CdSe и КТ CdSe/ZnS (№2, №4), полученных при 100°C

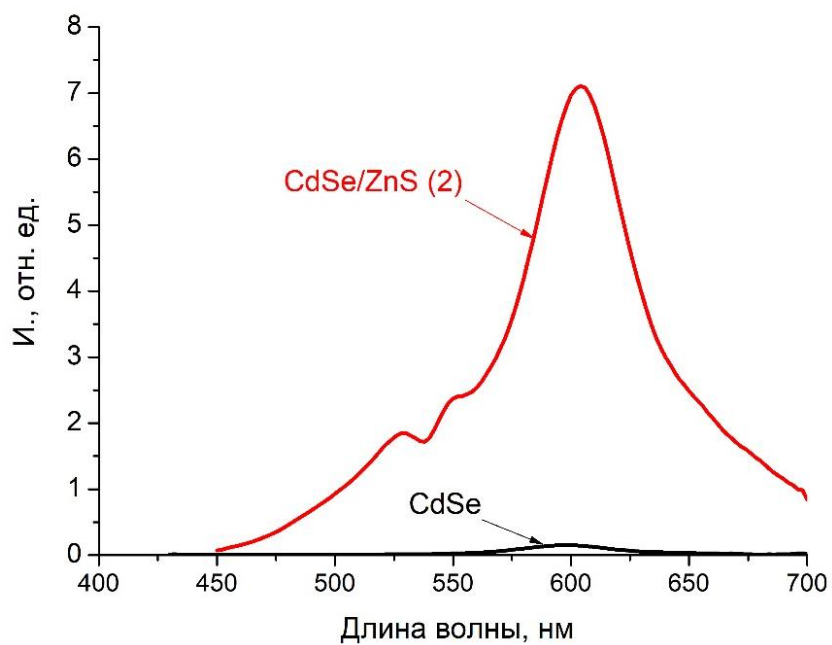


Рисунок 3.26 - Спектры фотолюминесценции образцов КТ CdSe и КТ CdSe/ZnS (№2), полученных при 125°C

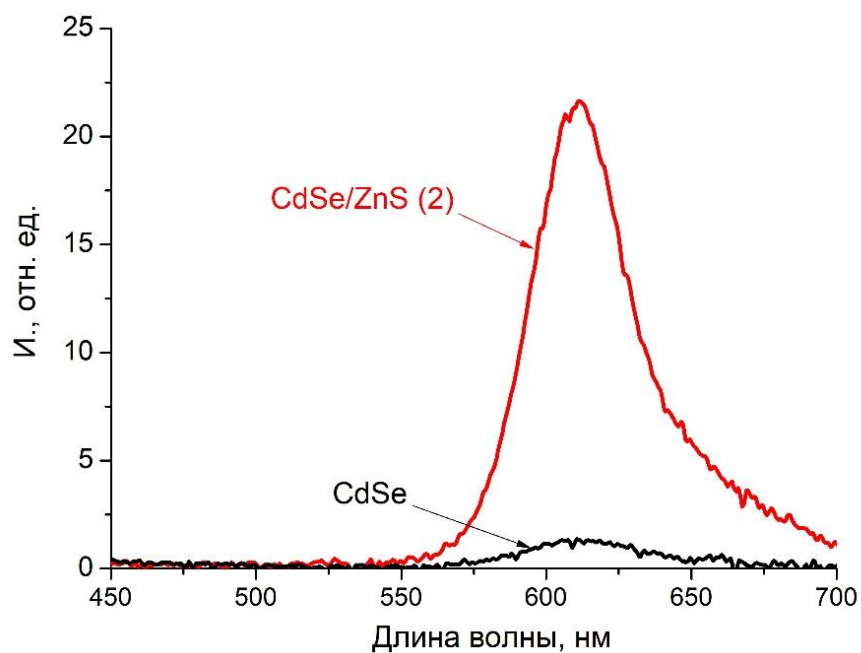


Рисунок 3.27 - Спектры фотолюминесценции КТ CdSe и КТ CdSe/ZnS (№2), полученных при 150°C

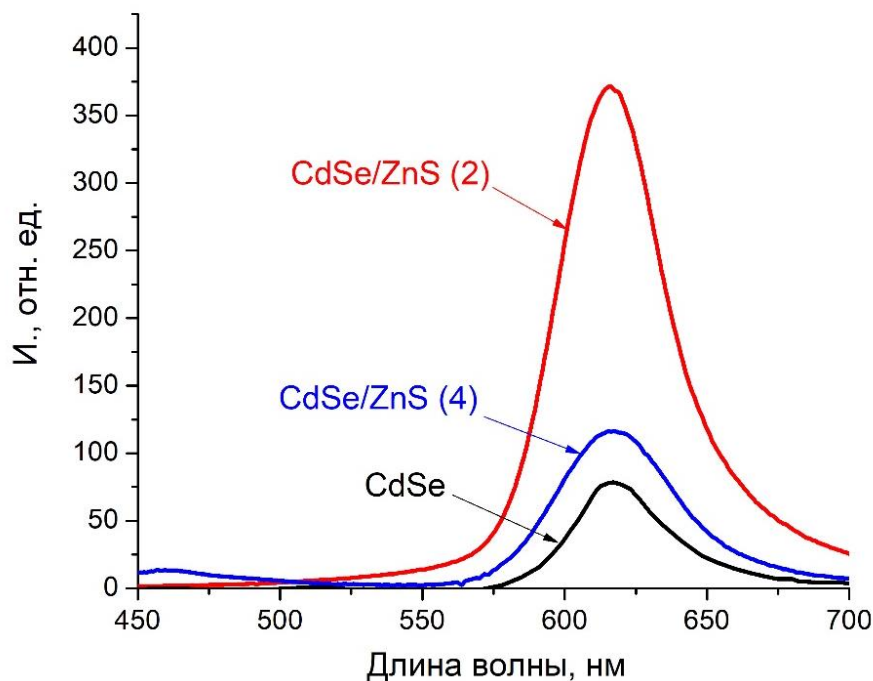


Рисунок 3.28 - Спектры фотолюминесценции КТ CdSe и КТ CdSe/ZnS (№2, №4), полученных при 175°C

На представленных спектрах хорошо прослеживается постепенное увеличение интенсивности люминесценции после наращивания оболочки ZnS, однако для каждого четвертого образца наблюдается уменьшение интенсивности в сравнении со вторым, что также подтверждает ранее представленной заключение о нестабильности системы CdSe/ZnS №4. Для образца CdSe/ZnS 100°C №2 интенсивность фотолюминесценции увеличивалась в ~5 раз по сравнению с CdSe 100°C. Для образца CdSe/ZnS 125°C №2 интенсивность фотолюминесценции увеличивалась в ~20 раз по сравнению с CdSe 125°C, для образца CdSe/ZnS 150°C №2 интенсивность фотолюминесценции увеличивалась в ~20 раз по сравнению с CdSe 150°C, а для образца CdSe/ZnS 175°C №2 интенсивность фотолюминесценции увеличивалась в ~5 раз по сравнению с образцом CdSe 175°C.

При наращивании оболочки смещения эмиссионного пика фотолюминесценции не происходит. Это говорит о том, что наращивание оболочки ZnS на ядрах CdSe влияет в большей степени на интенсивность фотолюминесценции, нежели на сдвиг эмиссионного пика. Практически для всех образцов, покрытых оболочкой, наблюдается сглаживание линии графика, что может свидетельствовать об уменьшении поверхностных дефектов при покрытии ядер CdSe оболочкой ZnS.

#### **3.4. Результаты исследования квантовых точек CdSe/CdS/ZnS со структурой ядро/оболочка/оболочка**

Разработан одностадийный метод получения КТ CdSe/CdS/ZnS со структурой ядро/оболочка/оболочка. Главным преимуществом данного метода синтеза является получение продукта в одном химическом сосуде.

КТ CdSe@CdS@ZnS были синтезированы методом осаждения в глицерине. На первом этапе для синтеза CdSe в реакционную смесь, содержащую прекурсор кадмия, быстро вводили раствор  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  при температуре синтеза 100 – 150°C. Реакционная смесь выдерживалась при требуемой температуре в течение 15 минут с последующим охлаждением до 75°C. Наращивание оболочки CdS и ZnS проводилось путём введения раствора тиацетамида после растворения в смеси сначала прекурсора Cd, а затем прекурсора Zn. Затем полученный коллоидный раствор очищали переосаждали этанолом и реэкстрагировали гептаном и толуолом.

На рисунке 3.29 представлена ПЭМ микрофотография и распределение по размерам КТ CdSe/CdS/ZnS, полученных при 150°C. Её анализ показал узкое распределение по размерам и высокую степень монодисперсности для

КТ CdSe/CdS/ZnS. Средний диаметр частиц CdSe/CdS/ZnS составлял  $4,7 \pm 1,1$  нм.

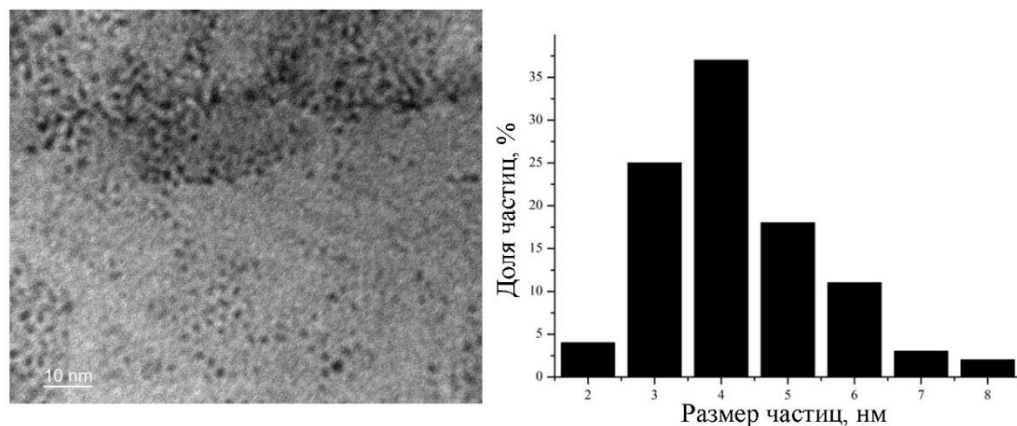


Рисунок 3.29 - Микрофотография ПЭМ и распределение по размерам КТ CdSe/CdS/ZnS, полученных при 150°C

На рисунке 3.30 приведена рентгенограмма КТ состава CdSe/CdS/ZnS. Как видно из рисунка 3.30 исследуемый порошок является рентгеноаморфным. Следует отметить, что атомно-кристаллическое строение частиц нельзя считать полностью разупорядоченным, поскольку на рентгенограммах наблюдался широкий пик в области двойных брэгговских углов  $\sim 15^\circ\text{--}35^\circ$ , соответствующей первой координационной сфере Cd-Se, Cd-S и Zn-S. Точное определение ОКР (размера кристаллитов) затруднено из-за большой ширины пиков, значение полуширины первого максимума  $\sim 10^\circ$ , оценочное значение составляло порядка 1 нм. Это позволило предположить, что в результате синтеза вероятно происходит образование кристаллической фазы CdSe, CdS и ZnS с гексагональной структурой, соответствующей дифракционным эталонам ICDD №96-900-8864, ICDD №96-900-8863 и ICDD №96-110-0045, соответственно.



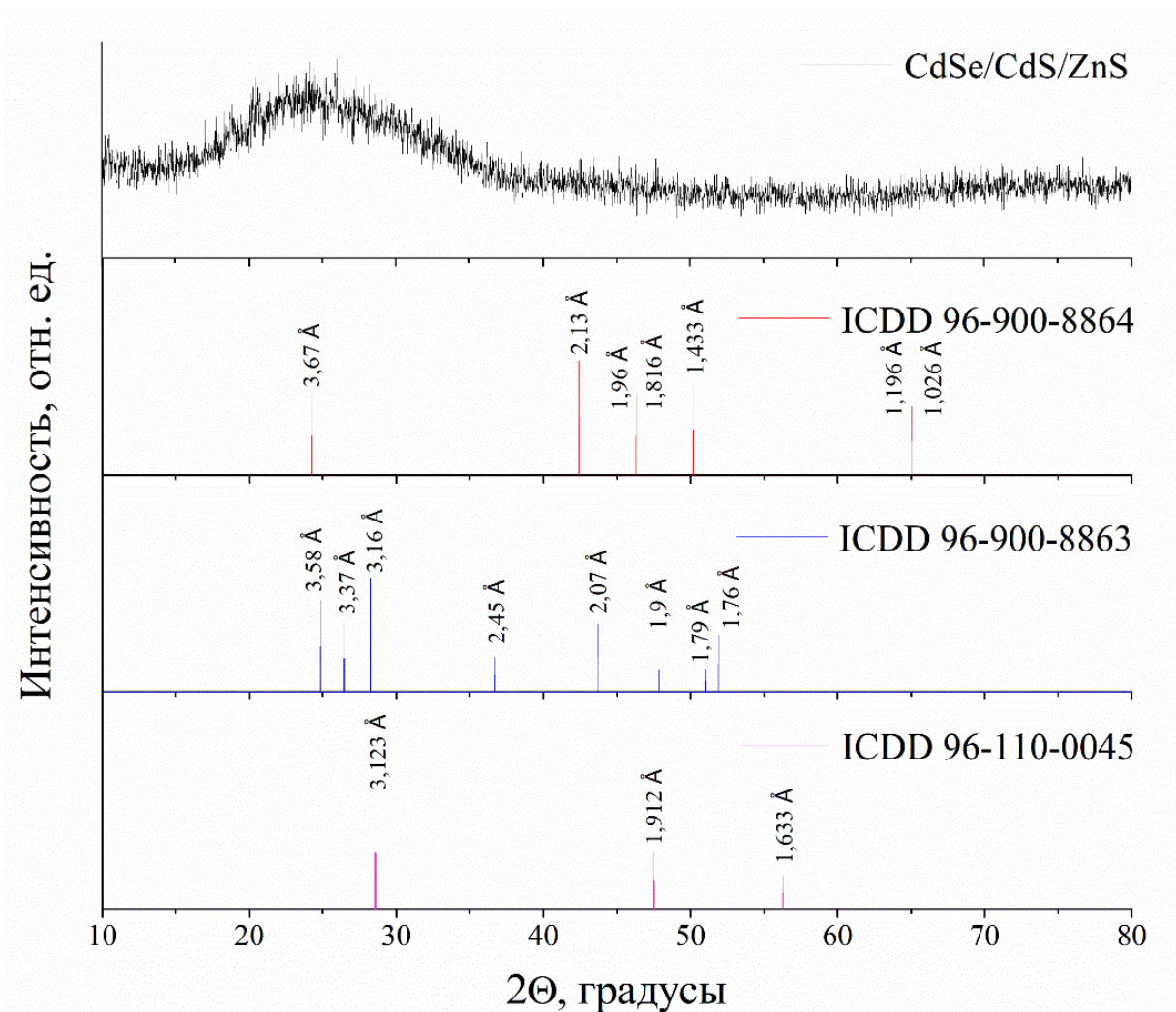


Рисунок 3.30 - Рентгенограмма КТ CdSe/CdS/ZnS

Для образцов, полученных при 100, 125 и 150°C были сняты спектры поглощения и определены максимумы экситонных пиков (рисунок 3.31, таблица 3.4).

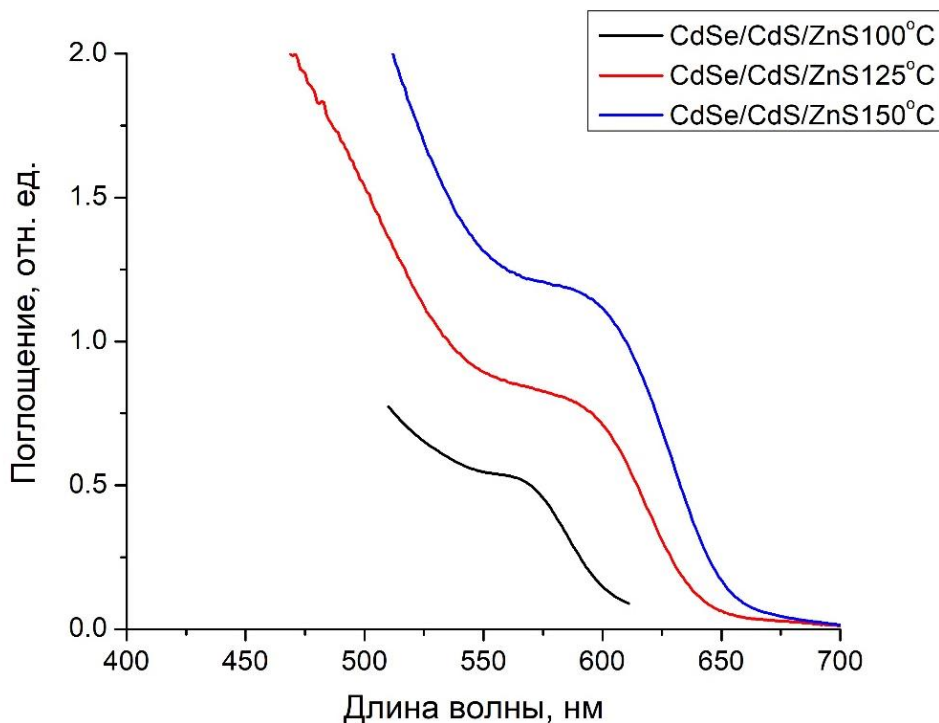


Рисунок 3.31 - Спектры поглощения КТ CdSe/CdS/ZnS

При увеличении температуры наблюдался сдвиг экситонного пика в длинноволновую область. Ширину запрещённой зоны полученных квантовых точек определяли при помощи анализа спектров поглощения с использованием метода Тауца. Полученные результаты представлены в таблице 3.4. Выявлено, что с увеличением толщины оболочки происходит уменьшение ширины запрещённой зоны (ШЗЗ). Увеличение температуры синтеза приводило к увеличению средних диаметров квантовых точек с 3,2 до 4,1 нм и уменьшению ширины запрещённой зоны (ШЗЗ) с 2,2 до 2,0 эВ.

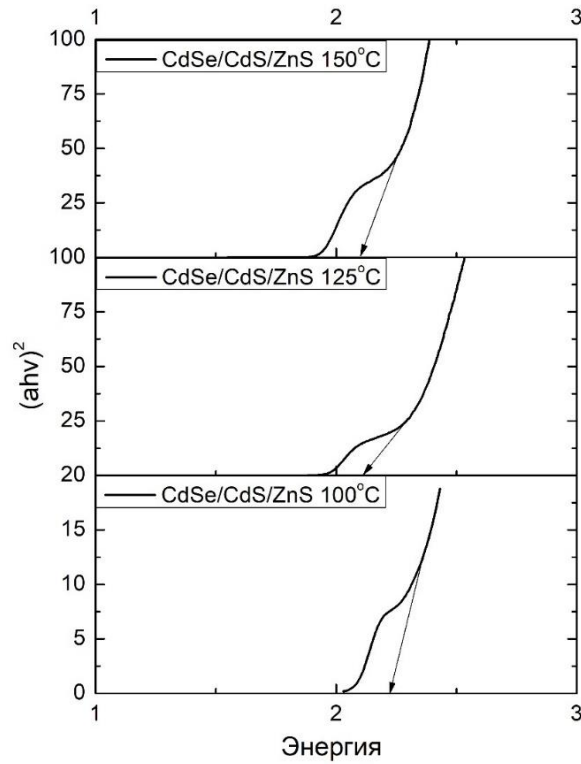


Рисунок 3.32 - Определение ширины запрещённой зоны методом Тауца для образцов КТ CdSe/CdS/ZnS

Для КТ CdSe/CdS/ZnS исследовались фотолюминесцентные свойства (рисунки 3.33, 3.34, 3.35, таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Характеристики КТ CdSe/CdS/ZnS

№	Образец	Температура синтеза, °С	Длина волны пика поглощения, нм	Размер (d), нм	ШЗЗ, эВ	Пик ФЛ, нм
1	CdSe/CdS/ZnS	100	560	3.2	2.2	583
2	CdSe/CdS/ZnS	125	583	3.9	2.1	625
3	CdSe/CdS/ZnS	150	588	4.1	2.0	632

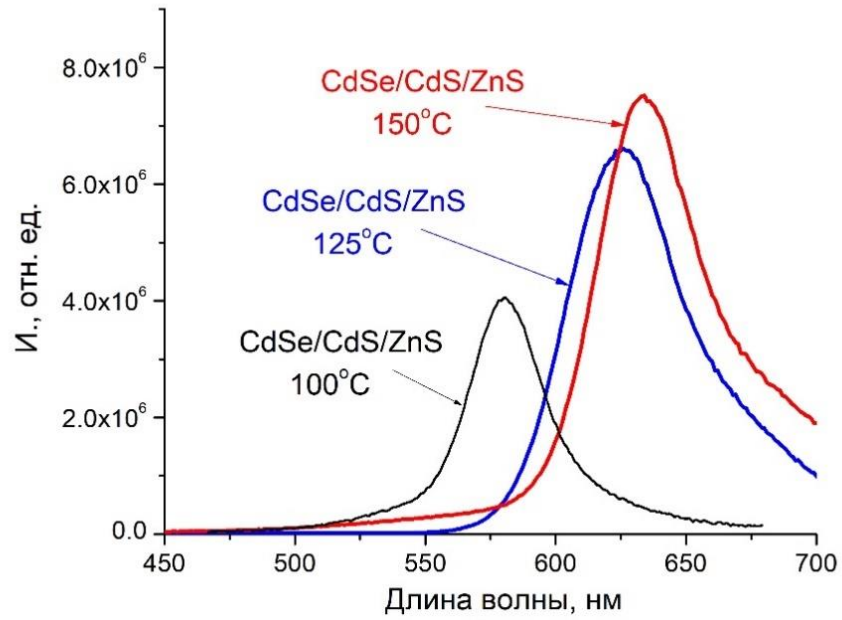


Рисунок 3.33 - Спектры фотолуминесценции образцов КТ CdSe/CdS/ZnS

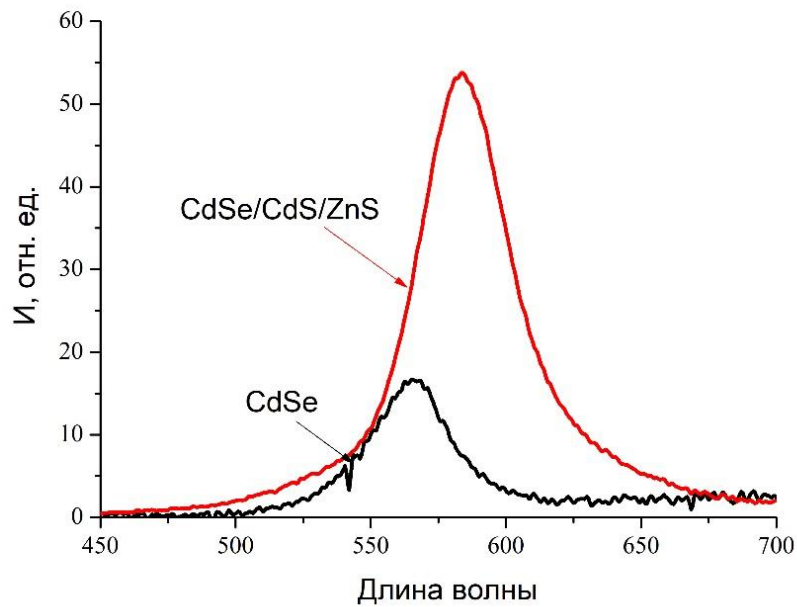


Рисунок 3.34 - Спектры фотолуминесценции образцов КТ CdSe и КТ CdSe/CdS/ZnS, полученных при 100°C

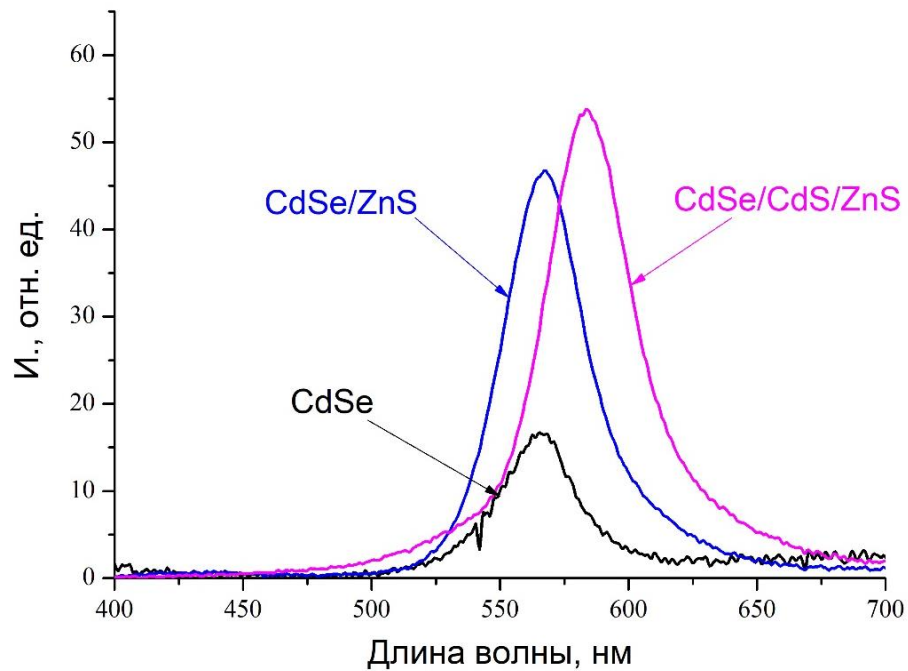


Рисунок 3.35 - Спектры фотолюминесценции КТ CdSe, КТ CdSe/ZnS, КТ CdSe/CdS/ZnS, полученных при 100°C

Длина волны пика фотолюминесценции КТ CdSe/CdS/ZnS, полученных при 100°C (рисунок 3.34) равнялась 584 нм. Наблюдалось увеличение интенсивности излучения после покрытия КТ CdSe двойной оболочкой в ~ 30 раз.

Анализ спектров фотолюминесценции (рисунок 3.35) показывает, что максимальная интенсивность излучения достигается для КТ CdSe/CdS/ZnS по сравнению с КТ CdSe и CdSe/ZnS, так как в них люминесценция дефектов сведена к минимуму.

## **Выводы**

1. Получены коллоидные квантовые точки CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS различной дисперсности одностадийным методом осаждения в среде глицерина. Одностадийный метод позволяет эффективно синтезировать квантовые точки со структурой ядро/оболочка и ядро/оболочка/оболочка с улучшенными показателями фотолюминесценции по сравнению со структурой ядро.
2. Было выявлено, что увеличение температуры синтеза от 100°C до 175°C приводит к увеличению средних размеров квантовых точек и смещению пика фотолюминесценции в длинноволновую область.
3. Выявлено, что с увеличением толщины оболочек интенсивность фотолюминесценции квантовых точек достигает определённого для каждого типа КТ предела, после которого начинается спад интенсивности фотолюминесценции.
4. Выявлено, что КТ CdSe/CdS/ZnS демонстрируют высокую стабильность, для них характерна минимальная люминесценция дефектов.

### **3.5. Получение полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих квантовые точки CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS, и исследование их фотолюминесцентных свойств**

В работе были получены тонкопленочные нанокомпозиты на основе ПММА, содержащие КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS, полученные при температурах синтеза 100 – 175°C (рисунок 3.36).

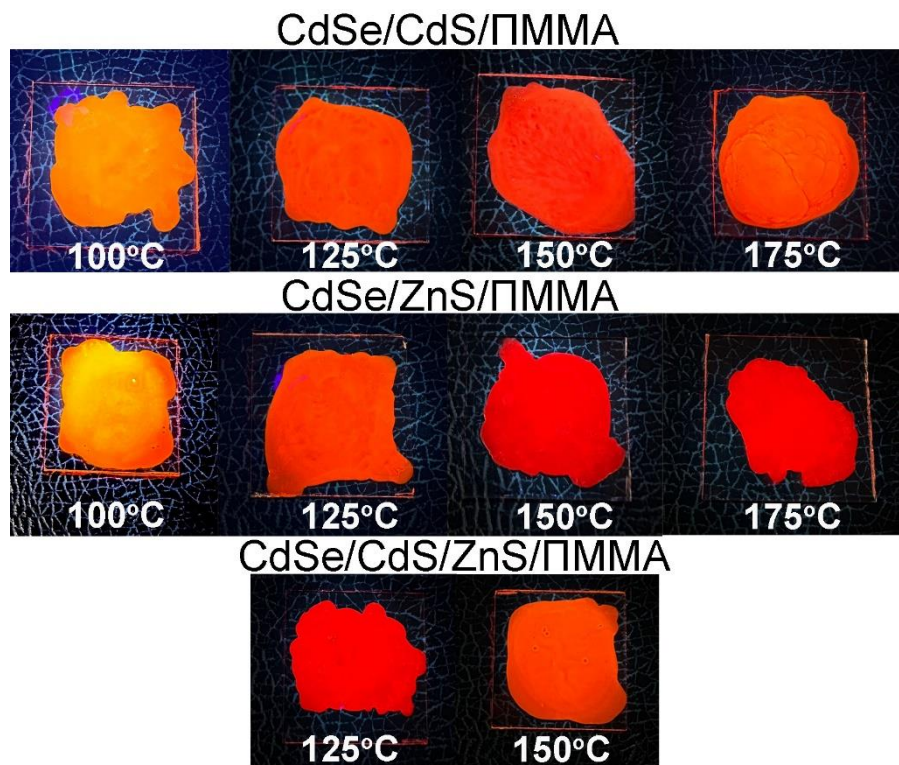


Рисунок 3.36 - Фото тонкопленочных полимерных нанокомпозитов, содержащих КТ CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS, при освещении УФ светом (365 нм)

В качестве матрицы использовали ПММА с молекулярной массой  $\sim 1000000$ , оптической прозрачностью  $\sim 98\%$ . На первом этапе подложки, в качестве которых использовались предметные стекла для микроскопии, были отмыты и высушены. Затем на подложки методом центрифугирования наносили слой гидролизованного тетраэтоксисилана (ТЭОС) для улучшения волноводных (полное внутреннее отражение) и адгезионных свойств. Параметры подбирались таким образом, чтобы толщина образовавшейся пленки составляла 200-400 нм. Далее готовили раствор ПММА в толуоле, содержащий КТ ( $C_M = 0,001 - 0,01$  М). После чего полученный раствор наносили методом центрифугирования. Толщина полученной пленки составляла от 100 до 200 мкм (рисунок 3.37).

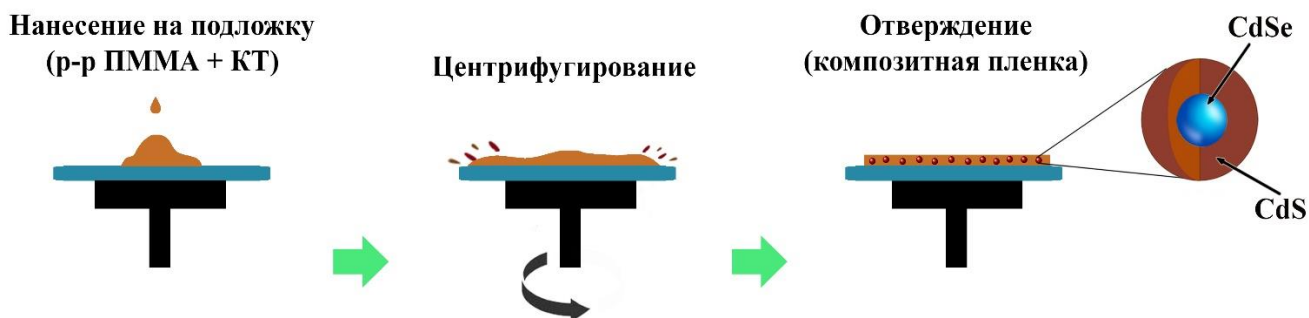


Рисунок 3.37 - Схема получения тонкопленочных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые КТ

Проводили исследование влияния концентрации и типа КТ на фотолюминесцентные свойства тонкопленочных нанокомпозитов. Для этого готовили полимерные растворы, содержащие КТ с концентрациями 0,001 моль/л (Образец № 1), 0,005 моль/л (Образец № 2), 0,01 моль/л (Образец № 3). Увеличение концентрации КТ более 0,01 моль/л приводило к снижению прозрачности полимерной пленки, тем самым ухудшая фотолюминесцентные свойства полученных тонкопленочных нанокомпозитов. Акт испытаний (см. ПРИЛОЖЕНИЕ).

В работе были получены тонкопленочные нанокомпозиты, содержащие КТ CdSe. Для нанокомпозитов, содержащих КТ CdSe (100°C), увеличение концентрации КТ приводило к росту интенсивности фотолюминесценции на ~40% (рисунок 3.38). Для КТ больших размеров наблюдалась обратная зависимость. При увеличении концентрации интенсивность фотолюминесценции тонкопленочных нанокомпозитов снижалась на ~25 % и ~70 % для КТ CdSe, полученных при 125° и 150°C, соответственно. Максимумы спектров фотолюминесценции нанокомпозитов, содержащих КТ CdSe, представлены в таблице 3.5.



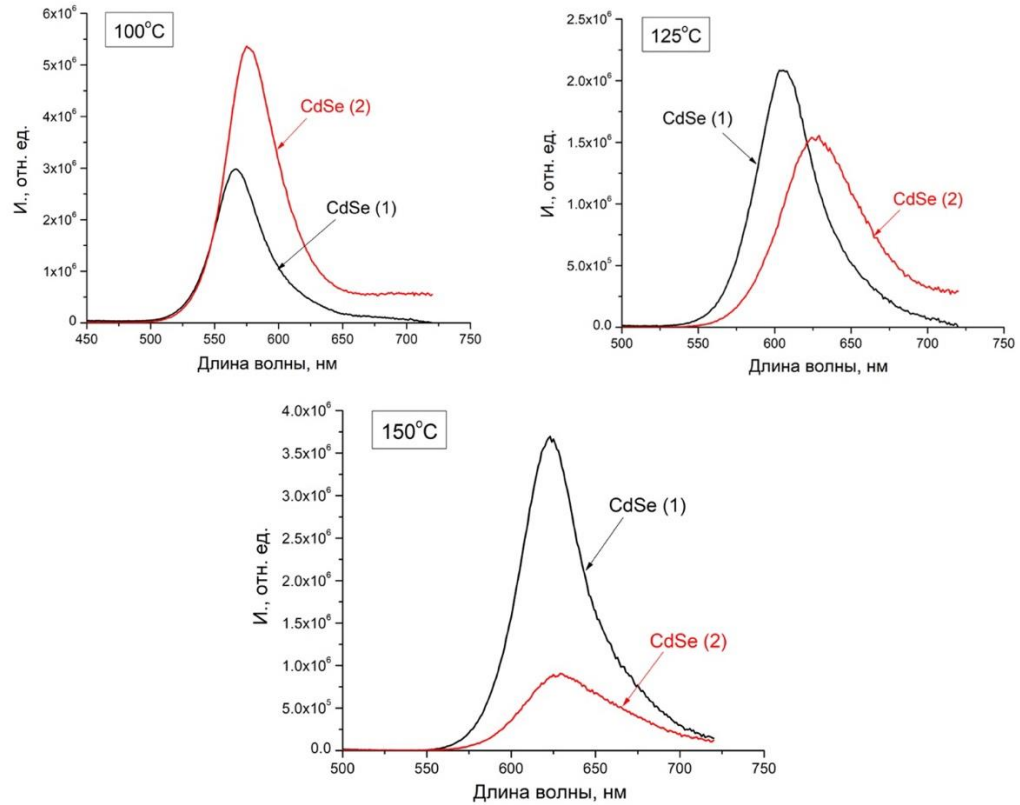


Рисунок 3.38 - Спектры фотолюминесценции нанокompозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe (№1, №2)

Таблица 3.5- Максимумы спектров фотолюминесценции образцов тонкопленочных нанокompозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe

№	Образец	Температура синтеза, °C	Пик фотолюминесценции, нм
1	CdSe/ПММА (1)	100	567
2	CdSe/ПММА (2)		575
3	CdSe/ПММА (1)	125	604
4	CdSe/ПММА (2)		626
5	CdSe/ПММА (1)	150	623
6	CdSe/ПММА (2)		628

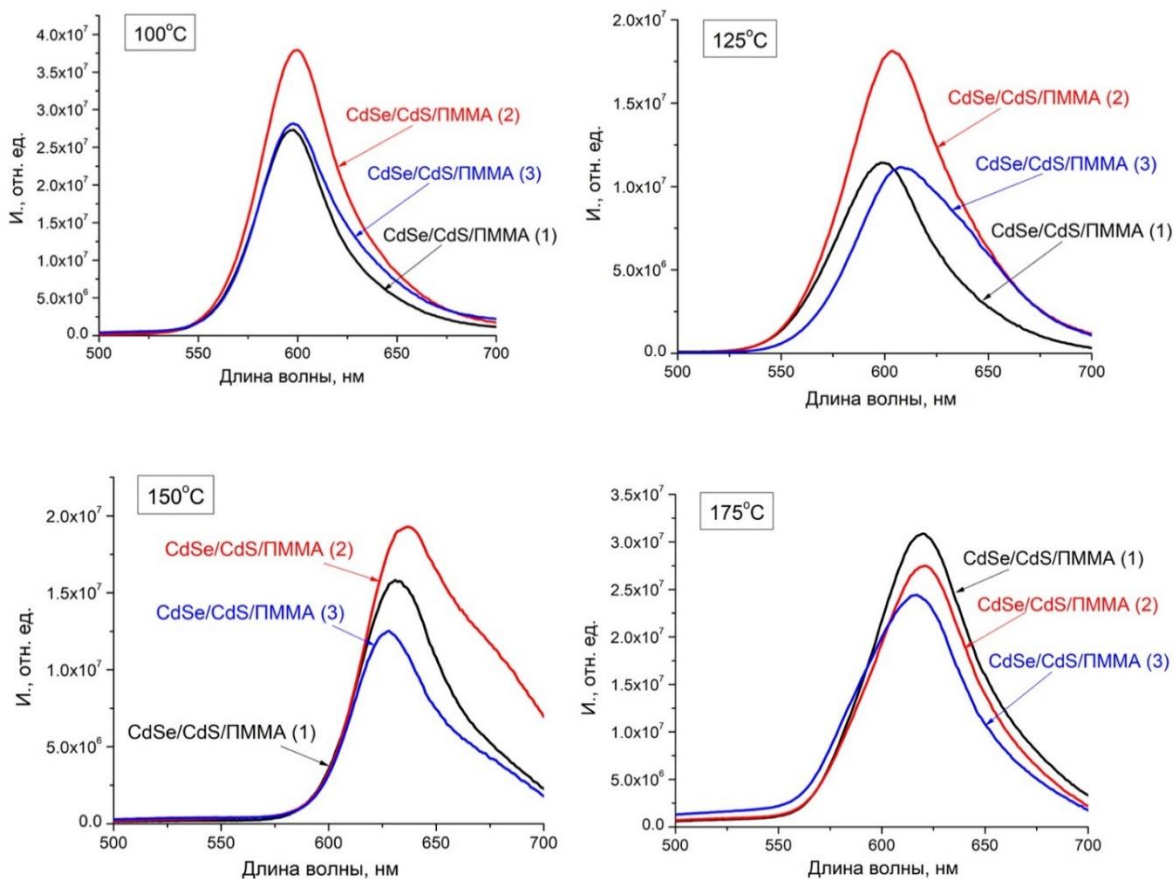


Рисунок 3.39 - Спектры фотолюминесценции нанокompозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe/CdS (№1-№3)

Были получены тонкопленочные нанокompозиты, содержащие КТ CdSe/CdS со структурой ядро/оболочка. Было отмечено, что нанокompозиты, содержащие КТ CdSe/CdS (100-125°C) (рисунок 3.39), проявляют максимальную интенсивность с концентрацией КТ – 0,005 моль/л, которая на ~30% выше по сравнению с образцами № 1 и № 3. Для тонкопленочных нанокompозитов, содержащих КТ CdSe/CdS (150°C), с увеличением концентрации сначала наблюдали рост интенсивности фотолюминесценции на ~15 %, дальнейшее увеличение концентрации приводило к снижению

интенсивности на ~30 %. Для нанокомпозитов, содержащих КТ CdSe/CdS (175°C), максимальная интенсивность наблюдалась при самой низкой концентрации КТ 0,001 моль/л. Ее интенсивность была на ~10% и ~20% выше по сравнению с образцами №2 и №3, соответственно. Максимумы спектров фотолюминесценции нанокомпозитов, содержащих КТ CdSe/CdS, представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Максимумы спектров фотолюминесценции нанокомпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe/CdS

№	Образец	Температура синтеза, °С	Пик фотолюминесценции, нм
1	CdSe/CdS/ПММА (1)	100	597
2	CdSe/CdS/ПММА (2)		597
3	CdSe/CdS/ПММА (3)		599
4	CdSe/CdS/ПММА (1)	125	598
5	CdSe/CdS/ПММА (2)		603
6	CdSe/CdS/ПММА (3)		607
7	CdSe/CdS/ПММА (1)	150	630
8	CdSe/CdS/ПММА (2)		636
9	CdSe/CdS/ПММА (3)		627
10	CdSe/CdS/ПММА (1)	175	619
11	CdSe/CdS/ПММА (2)		620
12	CdSe/CdS/ПММА (3)		615

Были получены полимерные тонкопленочные нанокомпозиты, содержащие КТ CdSe/ZnS, и исследованы их фотолюминесцентные свойства (рисунок 3.40).

Было показано, что максимальную интенсивность демонстрируют нанокompозиты содержащие КТ CdSe/ZnS (100-125°C) с концентрацией 0,005 моль/л. Для них интенсивность фотолюминесценции увеличивалась на ~70% и ~60%, соответственно по сравнению с образцами №1. Дальнейшее увеличение концентрации приводило к снижению интенсивности фотолюминесценции на 40 %. Тонкопленочные нанокompозиты, содержащие КТ CdSe/ZnS (150-175°C) демонстрируют максимальную интенсивность с концентрацией КТ 0,001 моль/л. Для нанокompозитов с КТ CdSe/ZnS (150°C) увеличение концентрации приводило к снижению интенсивности на 45% и 10% для образца №2 и №3, соответственно. Для нанокompозитов с КТ CdSe/ZnS (175°C) увеличение концентрации приводило к снижению интенсивности на 70% и 60% для образца №2 и №3, соответственно. Максимумы спектров фотолюминесценции нанокompозитов, содержащих КТ CdSe/ZnS, представлены в таблице 3.7.

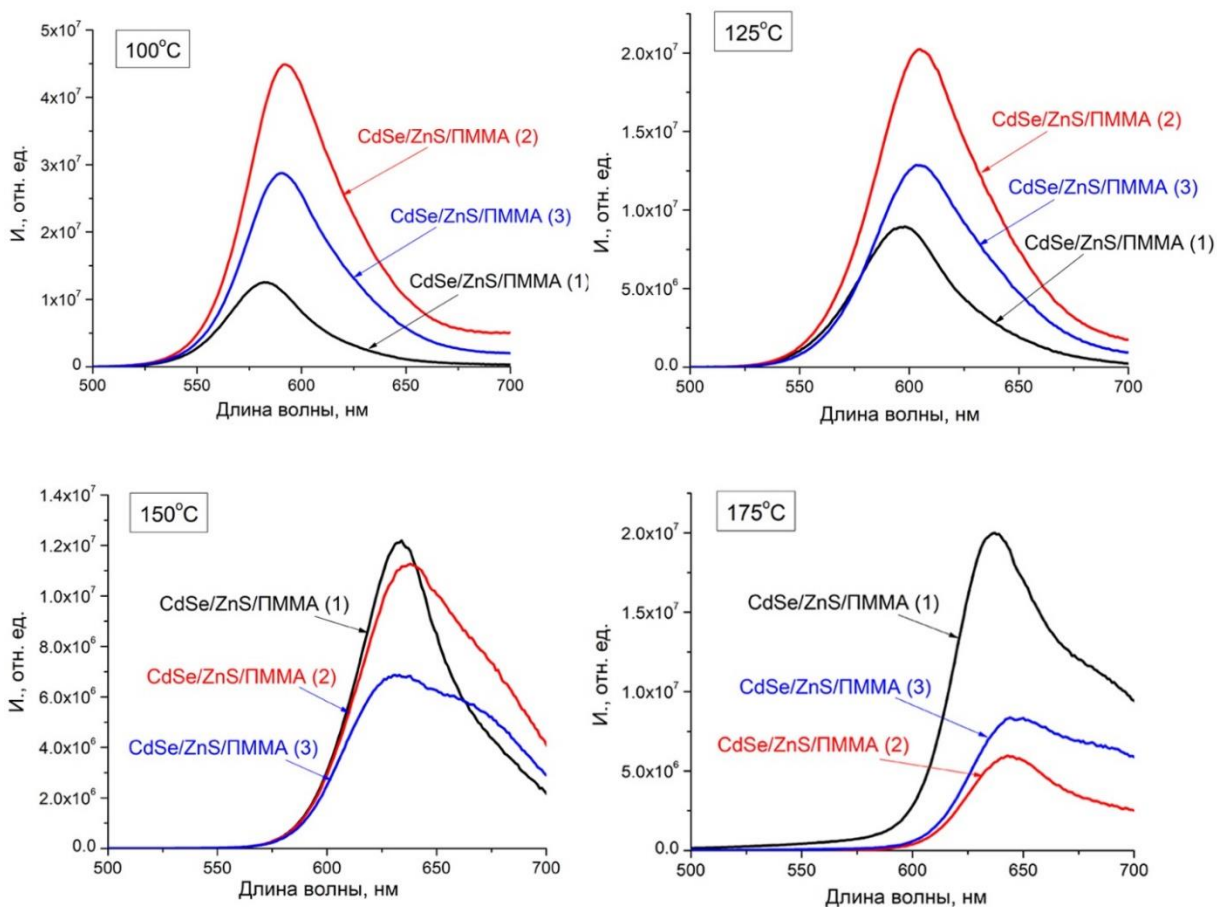


Рисунок 3.40 - Спектры фотолюминесценции нанокompозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe/ZnS (№1-№3)

Для нанокompозитов, содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS (125 °C), максимальную интенсивность наблюдали для образца №2, которая на ~35% и ~15% была выше по сравнению с образцами № 1 и № 3, соответственно (рисунок 3.41). Было выявлено, что нанокompозиты, содержащие КТ CdSe/CdS/ZnS (150°C), демонстрируют максимальную интенсивность с самой высокой концентрацией КТ – 0,01 моль/л. Интенсивность фотолюминесценции данных композитов была на ~65% выше по сравнению с образцом №1 и на 10% выше по сравнению с образцом №2. Максимумы пиков фотолюминесценции нанокompозитов, содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS,

представлены в таблице 3.7. При этом стоит отметить, что увеличение концентрации КТ не приводило к смещению пика фотолюминесценции в длинноволновую область, что может свидетельствовать об отсутствии агломерации частиц и эффективности структур ядро/оболочка/оболочка (рисунок 3.42).

Таблица 3.7 - Максимумы спектров фотолюминесценции нанокomпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe/ZnS

№	Образец	Температура синтеза, °С	Пик фотолюминесценции, нм
1	CdSe/ZnS/ПММА (1)	100	582
2	CdSe/ZnS/ПММА (2)		591
3	CdSe/ZnS/ПММА (3)		589
4	CdSe/ZnS/ПММА (1)	125	596
5	CdSe/ZnS/ПММА (2)		603
6	CdSe/ZnS/ПММА (3)		603
7	CdSe/ZnS/ПММА (1)	150	632
8	CdSe/ZnS/ПММА (2)		637
9	CdSe/ZnS/ПММА (3)		631
10	CdSe/ZnS/ПММА (1)	175	636
11	CdSe/ZnS/ПММА (2)		643
12	CdSe/ZnS/ПММА (3)		645

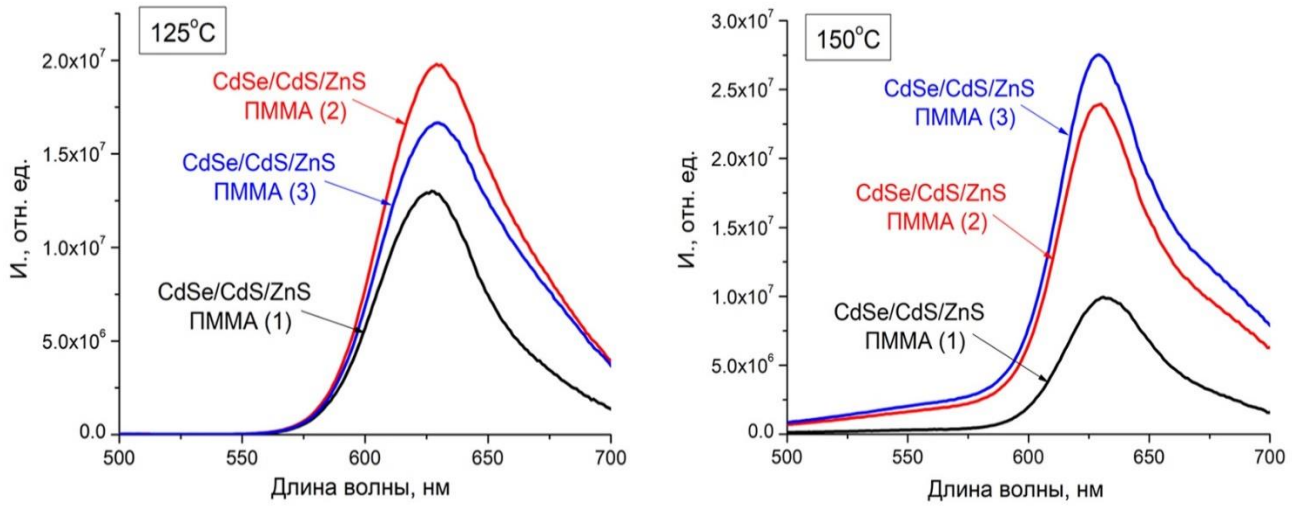


Рисунок 3.41 - Спектры фотолуминесценции нанокмпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS (№1-№3)

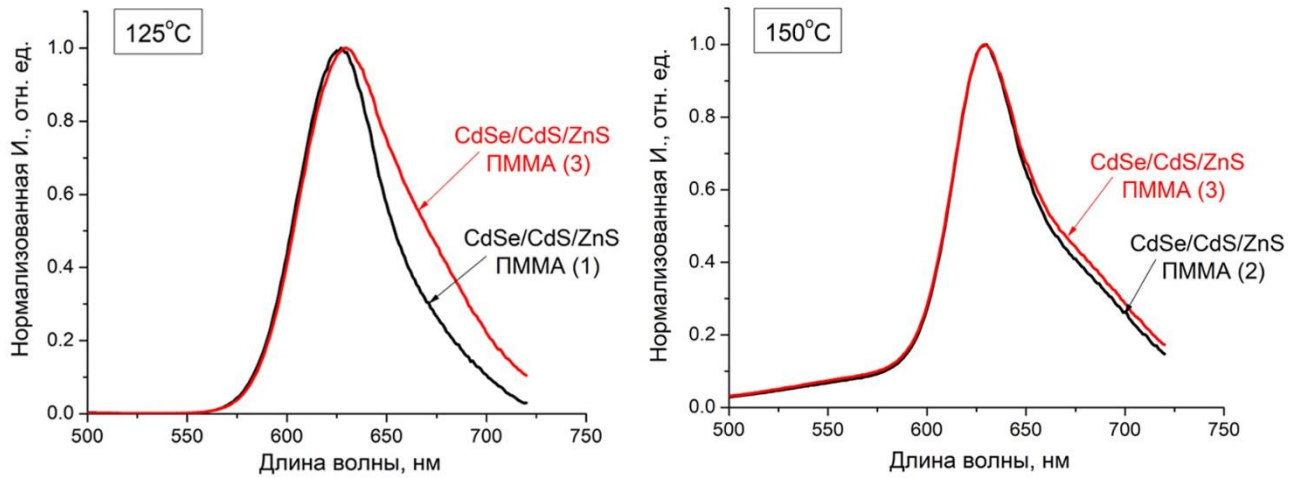


Рисунок 3.42 - Нормированные спектры фотолуминесценции нанокмпозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS (№1, №3)

Таблица 3.8 - Максимумы спектров фотолюминесценции нанокompозитов на основе (ПММА), содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS

№	Образец	Температура синтеза, °С	Пик фотолюминесценции, нм
1	CdSe/CdS/ZnS/ПММА (1)	125	626
2	CdSe/CdS/ZnS/ПММА (2)		628
3	CdSe/CdS/ZnS/ПММА (3)		628
4	CdSe/CdS/ZnS/ПММА (1)	150	631
5	CdSe/CdS/ZnS/ПММА (2)		628
6	CdSe/CdS/ZnS/ПММА (3)		628

В работе был проведен сравнительный анализ полученных тонкопленочных нанокompозитов, содержащих КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS, в зависимости от концентрации.

Для нанокompозитов, содержащих КТ, полученных при 125 °С, сравнивалась интенсивность фотолюминесценции (рисунок 3.43). Для нанокompозитов, содержащих различные типы КТ (125 °С), было выявлено, что максимальную интенсивность демонстрировали нанокompозиты, содержащие КТ CdSe/CdS/ZnS. Для образцов №1 и №3 максимальную интенсивность демонстрировали нанокompозиты, содержащие КТ CdSe/CdS/ZnS, для образцов №2 интенсивность нанокompозитов, содержащих КТ CdSe/ZnS, была незначительно выше интенсивности нанокompозитов, содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS.



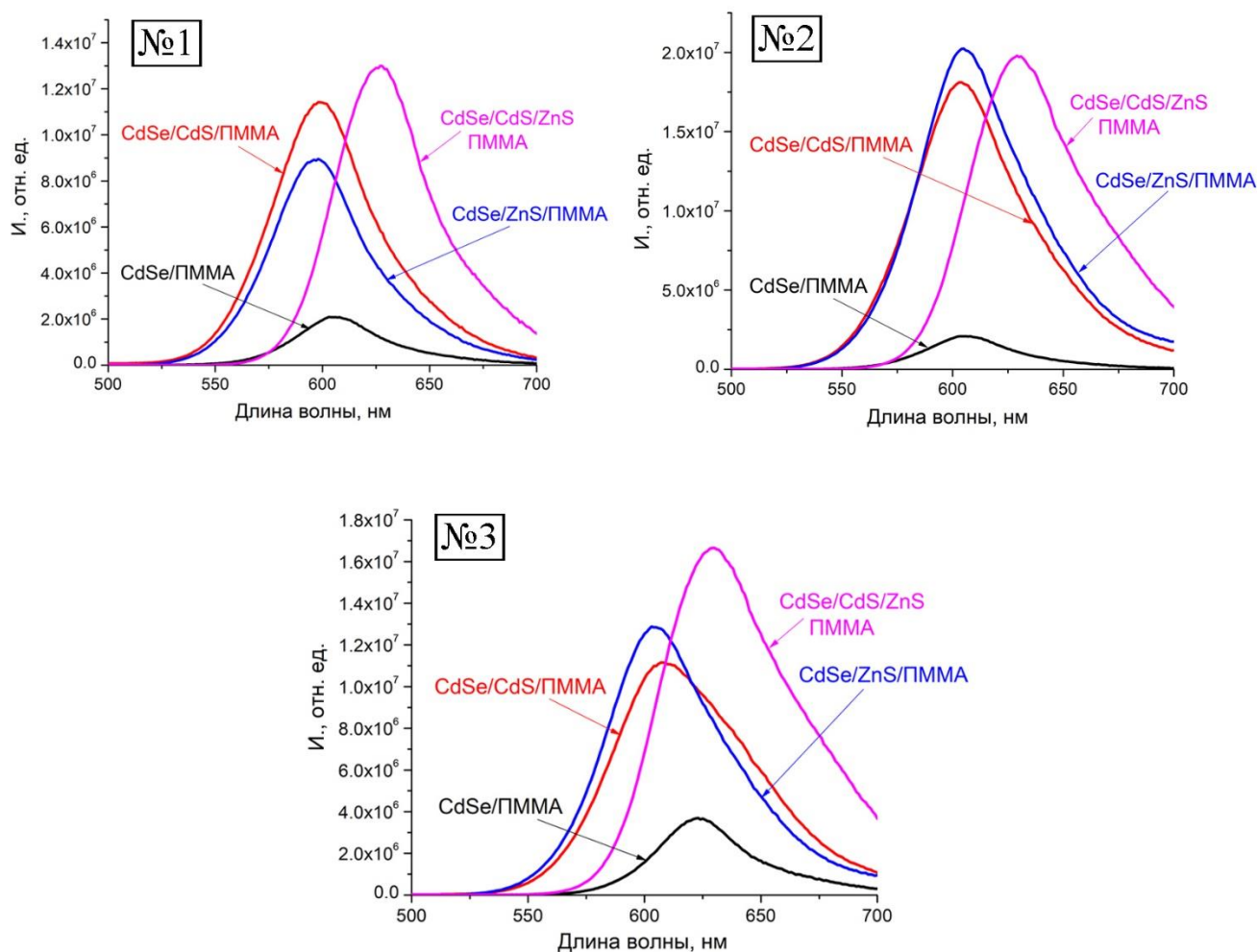


Рисунок 3.43 - Спектры фотолуминесценции нанокompозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, КТ CdSe/CdS, КТ CdSe/ZnS, КТ CdSe/CdS/ZnS (125°C)

Также сравнивалась интенсивность фотолуминесценции для нанокompозитов, содержащих КТ, полученных при 150 °C (рисунок 3.44).

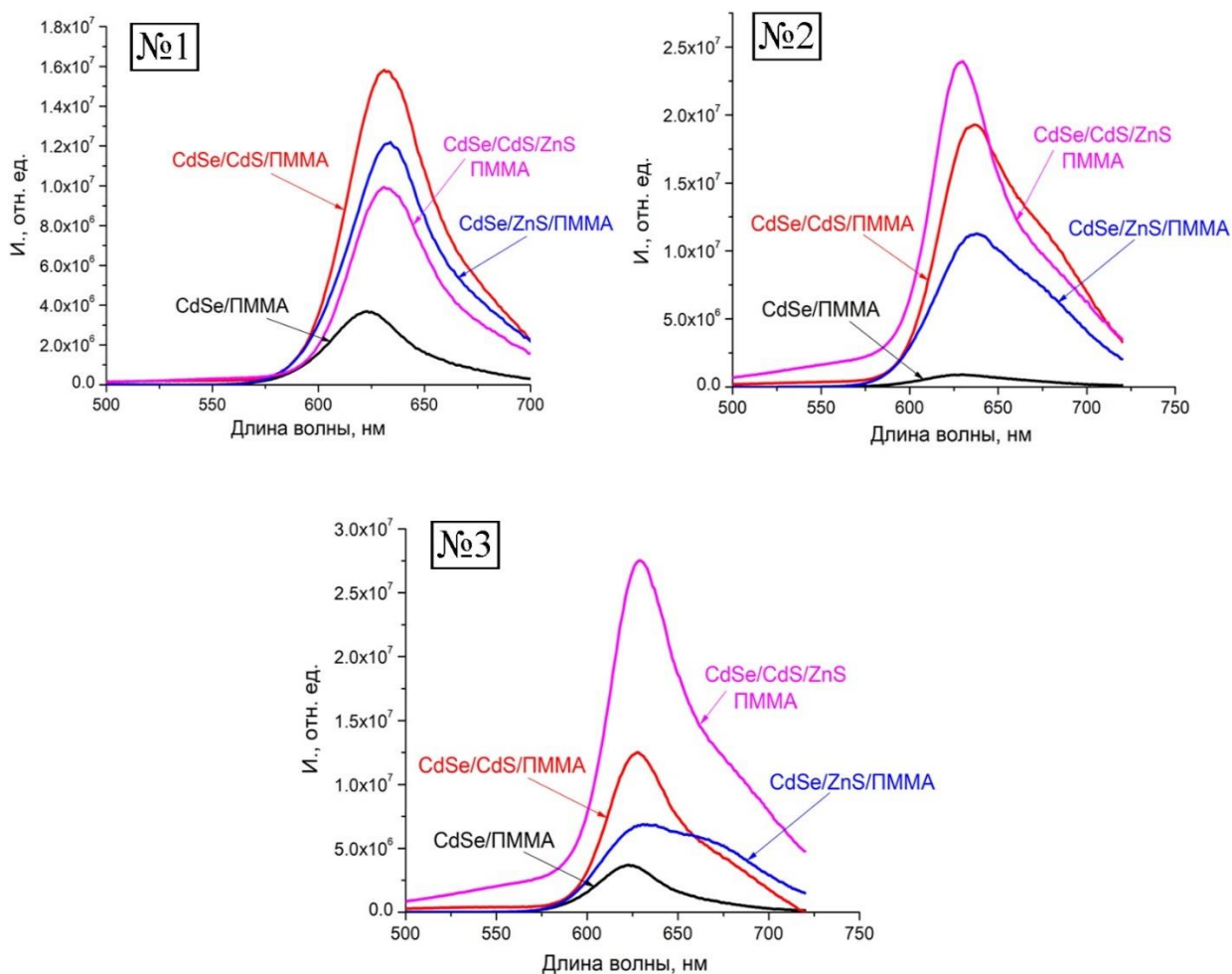


Рисунок 3.44 - Спектры фотолюминесценции нанокompозитов на основе ПММА, содержащих КТ CdSe, КТ CdSe/CdS, КТ CdSe/ZnS, КТ CdSe/CdS/ZnS (150°C)

Для образцов №1 максимальную интенсивность фотолюминесценции демонстрировали нанокompозиты, содержащие КТ CdSe/CdS. Для образцов №2 и №3 максимальную интенсивность фотолюминесценции демонстрировали нанокompозиты, содержащих КТ CdSe/CdS/ZnS.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены полупроводниковые квантовые точки CdSe с размерами от 2,0 до 5,2 нм в различных водно-спиртовых средах, способные флуоресцировать в видимом диапазоне длин волн. Показано, что КТ CdSe, полученные в глицерине, отличались улучшенными фотолюминесцентными свойствами и минимальной люминесценцией дефектов по сравнению с КТ, полученными в водно-этанольной среде и диэтиленгликоле.

2. Разработана методика получения КТ со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS, CdSe/ZnS в среде глицерин при 100 – 175 °С. Показано, что наращивание оболочки CdS на поверхности КТ CdSe, полученных при 150 °С, приводило к увеличению интенсивности фотолюминесценции на ~90 %, при этом пик фотолюминесценции сдвигался в длинноволновую область. Наращивание оболочки ZnS на поверхности КТ CdSe, полученных при 150 °С, приводило к увеличению интенсивности фотолюминесценции на ~90 % и практически не смещало эмиссионный пик.

3. Впервые разработан одностадийный метод получения КТ со структурой ядро/оболочка/оболочка в среде глицерин при 100 – 150 °С. Выявлено, что КТ CdSe/CdS/ZnS, полученные при 150 °С, отличались улучшенными фотолюминесцентными свойствами по сравнению с КТ CdSe, интенсивность фотолюминесценции возрастала на ~75%.

4. Разработаны тонкопленочные наноконкомпозиты на основе полиметилметакрилата, содержащие КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS. Было выявлено, что для КТ CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS характерна общая зависимость интенсивности фотолюминесценции от концентрации КТ: увеличение концентрации от 0,001 М до 0,01 М приводило к плавному росту интенсивности фотолюминесценции, а затем к ее падению вследствие агрегации КТ и концентрационному тушению.

5. Показано, что тонкопленочные нанокомпозиты на основе ПММА, содержащие КТ CdSe/CdS/ZnS, полученные при 150°C, с увеличением концентрации КТ, демонстрировали рост интенсивности фотолюминесценции до 65 %, что не характерно для других типов КТ. Выявлено, что увеличение концентрации КТ CdSe/CdS/ZnS не приводило к смещению пиков фотолюминесценции нанокомпозитов в длинноволновую область, что может свидетельствовать об отсутствии агломерации частиц и эффективности структур ядро/оболочка/оболочка.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

К основным научным перспективам развития темы можно отнести исследование генерационных характеристик тонкопленочных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые квантовые точки. Основными технологическими перспективами развития темы является разработка блочных полимерных нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые и перовскитные квантовые точки.

### Список сокращений и обозначений

SILAR – ионно-послойная адсорбция и реакция

КТ – квантовые точки

ФЛ – фотолюминесценция

КВ ФЛ – квантовый выход фотолюминесценции

НК – нанокристаллы

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ТГК – тиогликолевая кислота

ШЗЗ – ширина запрещенной зоны

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ДЭГ – диэтиленгликоль

ПММА – полиметилметакрилат

ТЭОС – тетраэтоксисилан  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$

**Список литературы**

1. Cheng. J. Recent advances in optoelectronic devices based on 2D materials and their heterostructures / J. Cheng, C. Wang, X. Zou, and L. Liao. // *Adv. Opt. Mater.* –2019. –V.7. –P.180-441.
2. Sayan G. Quantum Dots and Polymer Nanocomposites Synthesis, Chemistry, and Applications / G. Sayan, Poushali D., Jyotishkumar P. // CRC Press. –2023. –V.3. –P.22.
3. Zhao. H. Size dependence of temperature-related optical properties of PbS and PbS/CdS core-shell quantum dots / H. Zhao, H. Liang, F. Vidal, F. Rosei, A. Vomiero, and D. Ma. // *Phys. Chem.* –2014. –V.118. –P.20585-20593.
4. Ma. H. Size-dependent optical properties and carriers' dynamics in CdSe/ZnS quantum dots / H. Ma, G. H. Ma, W. J. Wang, X. X. Gao, and H. L. Ma. // *Chinese Phys. B.* –2008. –V.17. –P.1280.
5. Rabouw.F.T. Excited-state dynamics in colloidal semiconductor nanocrystals / F.T. Rabouw, C. de Mello Donega. // *Top. Curr. Chem.* –2016. –V.374. –P.1-30.
6. Jamieson, T. Biological applications of quantum dots / T. Jamieson, Bakhshi, R., Petrova, D., Pockock, R., Imani, M., Seifalian, A.M. // *Biomaterials.* –2007. –V.28. –P.4717-4732.
7. Jacak, L. Quantum Dots / L. Jacak, Hawrylak, P., Wojs, A. // Springer Science. –2013.
8. Michler, P. Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications and New Concepts // Springer Science & Business Media. –2003.
9. Wu, H.L. Semiconductor quantum dots: an emerging candidate for CO<sub>2</sub> photoreduction / H.L. Wu, Li, X.B., Tung, C.H., Wu, L.Z. // *Adv. Mater.* –2019. –V. 31. –P.36.

10. Molaei, M.J. A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence / M.J. Molaei, // *Talanta*. –2019. –V.196. –P. 456-478.
11. Divsar, F. Quantum Dots: Fundamental and Applications / F. Divsar, // *IntechOpen*. –2020.
12. Nair, A. Natural carbon-based quantum dots and their applications in drug delivery: a review / A. Nair, Haponiuk, J.T., Thomas, S., Gopi, S. // *Biomed and Pharmacother*. –2020. V.132.
13. Abd Rani, U. A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment / U. Abd Rani, Ng, L.Y., Ng, C.Y., Mahmoudi, E. // *Adv. Colloid Interface Sci*. –2020. –V.278.
14. Vyas, Y. Review on hydrogen production photocatalytically using carbon quantum dots: future fuel / Y. Vyas, Chundawat, P., Dharmendra, D., Punjabi, P.B., Ameta, C. // *Int. J. Hydrog. Energy*. –2021. –V.46. –P.208-241.
15. Girma.W. M. Synthetic strategies and biomedical applications of I–III–VI ternary quantum dots / W. M. Girma, M. Z. Fahmi, A. Permadi, M. A. Abate, and J. Y. Chang. // *J. Mater. Chem. B*. –2017. –V.5. –P.6193-6216.
16. Underwood. D. F. Ultrafast carrier dynamics in CdSe nanocrystals determined by femtosecond fluorescence upconversion spectroscopy / D. F. Underwood, T. Kippeny, and S. J. Rosenthal. // *J. Phys. Chem. B*. –2000. –V.105. –P.436-443.
17. Chen.J. All solution-processed stable white Quantum dot light-emitting diodes with Hybrid ZnO@TiO<sub>2</sub> as blue emitters / J. Chen, D.Zhao, C. Li, F. Xu, W. Lei, L. Sun, A. Nathan, and X. W. Sun. // *Sci. Reports*. –2014. –V.4. –P. 1-6.
18. Kumar.D. S. Quantum nanostructures (QDs): An overview / D. S. Kumar, B. J. Kumar, and H. M. Mahesh. // *Synth. Inorg. Nanomater*. –2018. –P.59-88.

19. Guo-rong, H. A novel method to produce potassium chromate from carbon ferrochrome / H. Guo-rong, Jia-liang, W., Zhong-dong, Peng.; Ke, D. // J. Cent. South Univ.–2015. –V.22. –P. 1264-1268.

20. Al-Sagheer, L.A. The luminescence and quantum optical efficiency characteristics of Lu-doped CdSe QDs prepared by ethylglycol assisted solvothermal approach for laser diode and multicolor display window applications / L.A.Al-Sagheer, M. Alshehrie, Ahmed. // Optik. –2021. –V.226. –P.165950.

21. Fan, F. et al. Continuous- wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet- selective epitaxy // Nature. 2017. Vol.544. P. 75–79.

22. Lim, J. Optical gain in colloidal quantum dots achieved with direct-current electrical pumping / J. Lim, Park, Y.-S. & Klimov, V. I. // Nat. Mater. – 2018. –V.17. –P.42-48.

23. Aboulaich, A. One-Pot Noninjection Route to CdS Quantum Dots via Hydrothermal Synthesis / A. Aboulaich, Billaud, D.; Abyan, M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. –2012. –V.4. –P.2561.

24. Liu, X. Hydrothermal Synthesis of CdSe Quantum Dots and Their Photocatalytic Activity on Degradation of Cefalexin / X. Liu, Ma, C.; Yan, Y.; et al. // Ind. Eng. Chem. Res. –2013. –V.52. –P.15015.

25. Liu, C. One-pot Hydrothermal Synthesis of Water-dispersible ZnS Quantum dots modified with mercaptoacetic Acid / C. Liu; Ji, Y.; Tan, T. // J. Alloys Compd. –2013. –V.570. –P.23.

26. Sarkar, S. Size Dependent photo- luminescence property of hydrothermally synthesized Crystalline Carbon Quantum dots / S. Sarkar; Banerjee, D.; Ghorai, U. K.; et al. // J. Lumin. –2016. –V.178. –P.314-323.

27. Peng, X. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions / X. Peng; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. // J. Am. Chem. Soc. –1998. –V.120. –P. 5343-5344.



28. Lamer, V. K. Theory Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols / V. K. Lamer; Dinegar, R. H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. –V.72. –P. 4847-4854.
29. Cao, Y. C. One-Pot Synthesis of High-Quality Zinc-Blende CdS Nanocrystals / Y. C. Cao; Wang, J. // *J. Am. Chem. Soc.* –2004. –V.126. –P.14336-14337.
30. Ouyang, J. Multiple Families of Magic Sized CdSe Nanocrystals with Strong Bandgap Photoluminescence Via Noninjection One-Pot Syntheses / J. Ouyang; Zaman, M. B.; Yan, F. J.; et al. // *J. Phys. Chem.* –2008. –V.112. –P.13805-13811.
31. Zhou, J. Toward Biocompatible Semiconductor Quantum Dots: From Biosynthesis and Bioconjugation to Biomedical Application / J. Zhou; Yang, Y.; Zhang, C. Y. // *Chem. Rev.* –2015. –V.115. –P.11669.
32. Kuo, C. Y. Ligands Affect the Crystal Structure and Photovoltaic Performance of Thin Films of PbSe Quantum dots / C. Y. Kuo; Su, M. S.; Ku, C. S.; et al. // *J. Mater. Chem.* –2011. –V.21. –P.11605.
33. Jiang, F. Fabrication and Optical Properties of Water Soluble CdSeS Nanocrystals Using Glycerin as Stabilizing Agent / F. Jiang, Tan, G. // *PLoS ONE.* –2013. –V.8. –P.77253.
34. Lucas. T. A. Improving Photoluminescence Quantum Yield of CdTe Quantum Dots Using a Binary Solvent (Water + Glycerin) in the One-Pot Approach Synthesis / T. A. Lucas, Isabella F. S. Aversa, Ellen Raphael, André S. Polo, Alfredo Duarte, Marco A. Schiavon, Luciano S. Virtuoso. // *J. Braz. Chem. Soc.* –2020. – V.0. –P.1-9.
35. Lin.S. L. High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors / S. L. Lin, N. Pradhan, Y. J. Wang and X. G. Peng, *Nano Lett.* // *Nano Letters.* –2004. –V.4. –P. 2261-2264.

36. Karl, M. et al. Flexible and ultra-lightweight polymer membrane lasers // Nat. Commun. 2018. Vol.9. P. 1525.
37. Ma, R. Applications of nanolasers / R. Ma, Oulton, R. F. // Nat. Nanotechnol. –2019. –V.14. –P.12-22.
38. Chen, S. M. Electrically pumped continuous-wave III–V quantum dot lasers on silicon / S. M. Chen, // Nat. Photonics. –2016. –V.10. –P.307-311.
39. Wang, Y. Blue liquid lasers from solution of CdZnS/ZnS ternary alloy quantum dots with quasi-continuous pumping / Y. Wang, // Adv. Mater. –2015. –V.27. –P.169-175.
40. Wang, Y. Advances and prospects of lasers developed from colloidal semiconductor nanostructures / Y. Wang, Sun, H. D. // Prog. Quantum Electron. –2018. –V.60. –P. 1-29.
41. Zhu, Y. P. On-chip single-mode distributed feedback colloidal quantum dot laser under nanosecond pumping / Y. P. Zhu. // ACS Photonics. –2017. –V.4. –P. 2446-2452.
42. Smirnov, J. R. C. Flexible distributed feedback lasers based on nanoimprinted cellulose diacetate with efficient multiple wavelength lasing / J. R. C. Smirnov. // npj Flex. Electron. –2019. –V.3. –P.17.
43. Ali, T. Developing flexible liquid crystal defect mode lasers / T. Ali. // Proceedings of SPIE. –2020. –Vol.11303. XV. 113030.
44. Karl, M. Flexible and ultra-lightweight polymer membrane lasers / M. Karl. // Nat. Commun. –2018. –V.9. –P.1525.
45. Chen, Y. J. Flexible distributed-feedback colloidal quantum dot laser / Y. J. Chen. // Appl. Phys. Lett. –2011. –V.99. –P.241103.
46. Gao, S. Lasing from colloidal InP/ZnS quantum dots / S. Gao. // Opt. Express. –2011. –V.19. –P. 5528-5535.

47. Berdin, A. Continuously tunable polymer membrane laser / A. Berdin. // *Opt. Express.* –2019. –V.27. –P. 25634=25646.
48. Fan, F. Continuous-wave lasing in colloidal quantum dot solids enabled by facet-selective epitaxy / F. Fan. // *Nature.* –2017. –Vol.544. –P.75-79.
49. Xie, W. Colloidal quantum dots enabling coherent light sources for integrated silicon-nitride photonics / W. Xie // *J. Sel. Top. Quant. Electr.* –2017. –V.23. –P. 1-13.
50. Rahim, A. Expanding the silicon photonics portfolio with silicon nitride photonic integrated circuits / A. Rahim. // *J. Light. Technol.* –2017. –V.35. P.639-649.
51. Erik, T. Nanocomposites in context / T. Erik, Thostenson, C., Tsu-Wei, C. // *Composites Science and Technology.* –2005. –V.65. –P.491-516.
52. Guzelurk, B. Stable and Low-Threshold Optical Gain in CdSe/CdS Quantum Dots: An All-Colloidal Frequency Up-Converted Laser / B. Guzelurk, Kelestemur, Y., Gungor, K., Yeltik, Aydan; Akgul, Mehmet Zafer; Wang, Yue; Chen, Rui; Dang, Cuong; Sun, Handong; Demir, Hilmi Volkan. // *Advanced Materials.* –2015. –V.27. –P.2741-2746.
53. Chen Y. Colloidal quantum dot random laser / Y. Chen, J. Herrnsdorf, B. Guilhabert et al. // *Optics Express.* –2011. –V.19. –P.2996-3003.
54. Rogach, A. L. Synthesis and Characterization of Thiol-Stabilized CdTe Nanocrystals / A. L. Rogach; Katsikas, L.; Kornowski, A.; et al. // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* –1996. –V.100. –P.1772-1778.
55. Nakane, Y. Aqueous Synthesis of Glutathione-Coated PbS Quantum Dots with Tunable Emission for Non-Invasive Fluorescence Imaging in the Second near-Infrared Biological Window (1000–1400 nm) / Y. Nakane; Tsukasaki, Y.; Sakata, T.; et al. // *Chem. Commun.* –2013. –V.49. –P. 7584-7586.

56. Rogach, A. Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence / A. Rogach; Kershaw, S. V.; Burt, M.; et al. // *Adv. Mater.* –1999. –V.11. –P.552-555.
57. Lincheneau. C. Synthesis and properties of ZnTe and ZnTe/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals / C. Lincheneau., M. Amelia , M. Oszajca , A. Boccia , F. D'Orazi , M. Madrigale , R. Zanoni , R. Mazzaro , L. Ortolani , V. Morandi , S. Silvi , K. Szacilowski and A. Credi. // *J. Mater. Chem. C.* –2014. –V.2. –P.2877-2886.
58. Tang, B. Synthesis and Characterization of Wavelength- Tunable, Water-Soluble, and near-Infrared-Emitting CdHgTe Nanorods / B. Tang; Yang, F.; Lin, Y.; et al. // *Chem. Mater.* –2007. –V.19. –P.1212-1214.
59. Pradhan, N. Single-Precursor, One-Pot Versatile Synthesis under near Ambient Conditions of Tunable, Single and Dual Band Fluorescing Metal Sulfide Nanoparticles / N. Pradhan; Efrima, S. // *J. Am. Chem. Soc.* –2003. –V.125. –P.2050-2051.
60. Li. K. Technical synthesis and biomedical applications of graphene quantum dots / K. Li., W. Liu, Y. Ni, D. Li, D. Lin, Z. Su, G. Wei, // *J. Mater. Chem.* –2017. –V.5. –P. 4811-4826.
61. Liu. X. Hydrothermal synthesis of CdSe quantum dots and their photocatalytic activity on degradation of cefalexin / X. Liu, C. Ma, Y. Yan, G. Yao, Y. Tang, P. Huo, W. Shi, Y. Yan, // *Ind. Eng. Chem. Res.* –2013. V.52. –P.15015-15023.
62. Murray, C. B. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E=sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites / C. B. Murray; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. // *J. Am. Chem. Soc.* –1993. –V.115. –P. 8706- 8715.

63. Cao. Y. Surface-related nonlinear optical for large and tunable nonlinear absorption / Y. Cao, C. Wang, B. Zhu and Y. Gu. // *Opt. Mater.* –2017. –V.66. –P.59-64.
64. Li.H. Size-and shape-controlled synthesis of PbSe and PbS nanocrystals via a facile method / H. Li., D. Chen, L. Li, F. Tang, L. Zhang and J. Ren. // *CrystEngComm*, –2010. –V.12. –P. 1127-1133.
65. Ratnesh. R. K. Hot injection blended tunable CdS quantum dots for production of blue LED and a selective detection of Cu<sup>2+</sup> ions in aqueous medium / R. K. Ratnesh // *Opt. Laser Technol.* –2019. –V.116. –P.103-111.
66. Kyobe. J. W. Synthesis of CdTe quantum dots capped with castor oil using a hot injection solution method / J. W. Kyobe, M. D. Khan, G. Kinunda, E. B. Mubofu and N. Revaprasadu. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* –2020. –V.106. –P. 104780.
67. Mir.I. A. Hot injection versus room temperature synthesis of CdSe quantum dots: A differential spectroscopic and bioanalyte sensing efficacy evaluation / I. A. Mir, K. Das, K. Rawat and H. B. Bohidar. // *Colloids Surf.* –2016. –V.494. –P.162-169.
68. Wang. B. ZnSe quantum dots downshifting layer for perovskite solar cells / B. Wang, B. Li, T. Shen, M. Li and J. Tian. // *J. Energy Chem.* –2018. –V.27. –P.736-741.
69. Hines. M. A. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution / M. A. Hines., G. D. Scholes. // *Adv. Mater.* –2003. –V.15. –P.1844-1849.
70. Alferov. Z. I. The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology / Z. I. Alferov. // *Rev. Mod. Phys.* –2001. –V.73. –P.767.

71. Kroemer. H. Quasielectric Fields and Band Offsets: Teaching Electrons New Tricks / H. Kroemer. // *Reviews of Modern Physics*. –2001. –V.73. –P.783-793.
72. Agrawal. G. P. Long-Wavelength Semiconductor Lasers / G. P. Agrawal, N. K. Dutta. // Van Nostrand Reinhold. –1986.
73. Zory P. S. Quantum Well Lasers / P. S. Zory. // *Academic*. –1993.
74. L. A. Coldren and S. W. Corzine. Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits // Wiley. 1995.
75. Kapon. E. Semiconductor Lasers / E. Kapon. // *Academic*. –1999.
76. Arakawa, Y. Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current / Y. Arakawa, Sakaki, H. // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. –V.40. –P. 939-941.
77. Dingle. R. Quantum effects in heterostructure lasers / R. Dingle, C. H. Henry. // *U.S. Patent*. –1976. –No.3982207.
78. Arakawa. Y. Multidimensional quantum well laser and temperature dependence of its threshold current / Y. Arakawa, H. Sakaki. // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. –V.40. –P.939-941.
79. Kozlov, O. V. Sub-single- exciton lasing using charged quantum dots coupled to a distributed feedback cavity / O. V. Kozlov, // *Science*. –2019. –V.365. –P. 672-675.
80. Wu, K. Towards zero- threshold optical gain using charged semiconductor quantum dots / K. Wu, Park, Y.-S., Lim, J. & Klimov, V. I. // *Nat. Nanotechnol.* –2017. –V.12. –P.1140-1147.
81. Cragg, G. E. Suppression of Auger processes in confined structures / G. E. Cragg, Efros, A. L. // *Nano Lett.* –2010. –V.10. –P.313-317.

82. Park, Y. Effect of the core/shell interface on Auger recombination evaluated by single- quantum-dot spectroscopy / Y. Park, S., Bae, W. K., Padilha, L. A., Pietryga, J. M. & Klimov, V. I. // *Nano Lett.* –2014. –V.14. –P. 396-402.
83. Bae, W. K. Controlled alloying of the core–shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of Auger recombination / W. K. Bae, // *ACS Nano.* – 2013. –V.7. –P. 3411-3419.
84. Bisschop, S. The impact of core/shell sizes on the optical gain characteristics of CdSe/CdS quantum dots / S. Bisschop, Geiregat, P., Aubert, T. & Hens, Z. // *ACS Nano.* –2018. –V.12. –P.9011-9021.
85. Lim, J. Optical gain in colloidal quantum dots achieved with direct-current electrical pumping / J. Lim, Park, Y.-S. & Klimov, V. I. // *Nat. Mater.* – 2017. –V.17. –P. 42-49.
86. Roh, J. Optically pumped colloidal- quantum-dot lasing in LED- like devices with an integrated optical cavity / J. Roh, Park, Y.-S., Lim, J. & Klimov, V. I. // *Nat. Commun.* –2020. –V.11. –P.271.
87. Klimov. V. I. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: implications for lasing and solar energy conversion / V. I. Klimov. // *J. Phys. Chem.* –2006. –V.110. –P. 16827-16845.
88. Klimov. V. I. Nanocrystal quantum dots: from fundamental photophysics to multicolor lasing / V. I. Klimov. // *Los Alamos Science.* –2003. – V.28. –P.214-220.
89. Fu, S. Some basic aspects of polymer nano- composites: A critical review / S. Fu, Sun, Z., Huang, P., Li, Y., Hu, N. // *Nano Materials Science.* –2019. –V.1 –P. 2-30.

90. Gacitua, W. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review / W. Gacitua, Ballerini, A., Zhang, J. // *Maderas. Ciencia y Tecnología*. – 2005. –V.7. –P.3.
91. Peng. J. A universal double-side passivation for high open-circuit voltage in perovskite solar cells: role of carbonyl groups in poly (methyl methacrylate) / J. Peng. // *Advanced Energy Materials*. –2018. –Vol.8. –P.18-28.
92. Chen C. Flexible inorganic CsPbI<sub>3</sub> perovskite nanocrystal-PMMA composite films with enhanced stability in air and water for white light-emitting diodes / C. Chen // *Nanotechnology*. –2020. –V.31. –P.225602.
93. Chen G. H. Polycarbonate light guide plates with embedded quantum dots fabricated by large-scale injection moulding for wide colour gamut displays / G. H. Chen // *Materials & Design*. –2021. –V. 201.109504.
94. Valerini D. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix / D. Valerini // *Physical Review B*. –2005. –V.71.235409.
95. Vassilakopoulou A. Polystyrene based perovskite light emitting diode / A. Vassilakopoulou, Papadatos D., Koutselas I. // *Applied Materials Today*. –2018. –V.12. P. 15-20.
96. Wei S. Luminescent perovskite nanocrystal-epoxy resin composite with high stability against water and air / S. Wei // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. –V.789. –P. 209-214.
97. Meyns M. Polymer-enhanced stability of inorganic perovskite nanocrystals and their application in color conversion LEDs / M. Meyns // *ACS applied materials & interfaces*. –2016. –V. 8. –P.19579-19586.
98. Dantas de Oliveira, A. Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller, Nanocomposites / A. Dantas de Oliveira, Gonçalves Beatrice, C. A. // *Recent Evolutions, Subbarayan Sivasankaran IntechOpen*. –2018.



99. Akpan, E. I. Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites / E. I. Akpan, Shen, X., Wetzal, B., Friedrich, K. // Elsevier. –2019. – P.47-83.
100. Chan Y. Blue semiconductor nanocrystal laser / Y. Chan, J. S. Steckel, P. T. Snee et al. // Applied Physics Letters. –2005. –V.86. –P.1-3.
101. Ferreira D. L. Growth kinetics of CdTe colloidal nanocrystals / D. L. Ferreira, F. O. Silva, L. C. D. S. Viol. // Journal of Chemical Physics. –2009. –V.131 –P.084712.
102. Heiba, Z. K. Hybrid Luminescent CdS@ ZnS Nanocomposites / Z. K. Heiba, Mohamed M. B. and Imam N. G. // Ceramics International. –2015. –V.41. – P.12930 -12938.
103. Ekimov. A. I. Absorption and intensity- dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions: Erratum / A. I. Ekimov, A. V. Rodina, A. L. Efros, C. Flytzanis, D. Ricard, F. Hache, I. A. Kudryavtsev, M. C. Schanne-Klein, and T. V. Yazeva. // J. Opt. Soc. Am. B. – 1994. –V.11. –P.524.
104. Sukhovatkin V. Room-temperature amplified spontaneous emission at 1300 nm in solution-processed PbS quantum-dot films / V. Sukhovatkin, S. Musikhin, I. Gorelikov et al. // Optics Letters. –2005. –V.30. –P.171-173.
105. Fitzmorris, B. C. Synthesis and structural, optical, and dynamic properties of core/shell/shell CdSe/ZnSe/ZnS quantum dots / B. C. Fitzmorris, Cooper, J. K., Edberg, J. // J Phys Chem C. –2012. –V.116. –P.25065-25073.
106. Divsar, F. Quantum Dots - Fundamental and Applications, Quantum Confinement Effect of 2D Nanomaterials. –2020.
107. Kaur, M. Development of colloidal semiconductor nanocrystals: synthesis, properties and their outlook for light emitting diodes (LEDs) / M. Kaur, Singh, P., Kaur, G., Kaur, M., Sharma, J., Kumar, M., Kumar, A. // International Journal on Emerging Technologies. –2019. –V.10. –P. 16-34.

108. Bardajee, G. R. Antibacterial and Optical Properties of a New Water Soluble CdSe Quantum Dots Coated by Multidentate Biopolymer / G. R. Bardajee, Hooshyar, Z. and Jafarpour, F. // *J. Photochem. Photobiol.* –2013. –V.252. –P.46-52.
109. Colvin, V. L., Schlamp, M. C., Alivisatos, A. P. // *Nature.* –1994. –Vol.370. –P.354-357.
110. Dabbousi, B. O. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer / B. O. Dabbousi, Bawendi, M. G., Onitsuka, O., Rubner, M. F. Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites // *Appl. Phys. Lett.* –1995. –V.66. –P.1316.
111. Keskin, İ.Ç. The radioluminescence and optical behavior of nanocomposites with CdSeS quantum dot / İ.Ç. Keskin, Türemiş, M., Katı, M.İ., Kibar, R., Şirin, K., Çipiloğlu, M. A., Kuş, M., Büyükçelebi, S., Çetin, A. // *J. Lumin.* –2017. –V.185. –P.48-54.
112. Chang T.W. Efficient excitation transfer from polymer to nanocrystals / T.W. Chang, Musikhin, S., Bakueva, L., Levina, L., Hines, M. A., Cyr, P. W., Sargent, E. H. // *Appl. Phys. Lett.* –2004. –V.84. –P.4295.
113. Trauzettel B. Spin qubits in graphene quantum dots / B. Trauzettel, Bulaev, D. V., Loss D. // *Nature Phys.* –2007. –V.3. –P.192-196.
114. Sun K. In vivo dynamic monitoring of small molecules with implantable polymer-dot transducer / K. Sun, Tang, Y., Li, Q. // *ACS Nano.* –2016. –V.10. –P.6769-6781.
115. Konstantatos G. Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain / G. Konstantatos, Badioli, M., Gaudreau, L. // *Nat Nanotechnol.* –2012. –V.7. –P.363-368.

116. Gao G. Carbon nanodot decorated graphitic carbon nitride: new insights into the enhanced photocatalytic water splitting from ab initio studies / G. Gao, Jiao, Y., Ma, F. // *Phys Chem Chem Phys*. –2015. –V.17. –P.31140-31144.
117. Li S. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications / S. Li, Lin, M., Toprak, M. S., Kim, Do-Y, Muhammed, M. // *Nano Reviews*. –2010. –V.1. –P.1.
118. Salhi B. Nanowires: a new pathway to nanotechnology-based applications / B. Salhi, Hossain, M. K., Mukhaimer, A. W. // *J Electroceram*. –2016. –V.37. –P.34-49.
119. Righetto M. The elusive nature of carbon nanodot fluorescence: an unconventional perspective / M. Righetto, Carraro, F., Privitera, A. // *J Phys Chem C*. –2020. –V.124. –P. 22314-22320.
120. Zvaigzne M. Quantum Dot-Polyfluorene Composites for White-Light-Emitting Quantum Dot-Based LEDs / M. Zvaigzne, Domanina, I., Ilâ'gach, D., Yakimansky, A., Nabiev, I., Samokhvalov, P. // *Nanomaterials*. –2020. –V.10. –P.2487.
121. Fu S. Some basic aspects of polymer nano-composites: A critical review / S. Fu, Sun, Z., Huang, P., Li, Y., Hu, N. // *Nano Materials Science*. –2019. –V.1. –P. 2-30.
122. Li, S. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications / S. Li, Lin, M., Toprak, M. S., Kim, Do-Y, Muhammed, M. // *Nano Reviews*. –2010. –V.1. –P.1.
123. Hanemann, T. S. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications / T. S. Hanemann, Dorothée V. // *Materials*. –2010. –V.3. –P.3468-3517.

124. Rozenberg B.A. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites / B.A. Rozenberg, R. Tenne // *Progress in Polymer Science*. –2008. –V.33. –P.40-112.
125. Bachs-Herrera, A. Electrospinning of Polymers: Blends, Nanocomposites, Additives and Applications / A. Bachs-Herrera, Yousefzade, O., del Valle, L. J., Puiggali, J. Melt // *Applied Sciences*. –2021. –V.11. –P.1808.
126. Bhattacharya, M. Polymer Nanocomposites: A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers / M. Bhattacharya // *Materials*. –2016. –V.9. –P. 262.
127. Šupová Martynková, G.S. Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review / G.S. Šupová Martynková, Barabaszová, K. // *Science of Advanced Materials*. –2011. –V.3. –P.1-25.
128. Rane, A. V. Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites / A. V. Rane, Kanny, K., Abitha, V. K., Thomas, S. // *Woodhead Publishing*. –2018.
129. Kim T. Design Strategy of Quantum Dot Thin-Film Solar Cells / T. Kim // *Small*. –2020. –Vol.16. –P. 2002460.
130. Pejova B. Semiconducting thin films of zinc selenide quantum dots / B. Pejova, Tanuševski A., Grozdanov I. // *Journal of Solid-State Chemistry*. –2004. –V.177. –P. 4785-4799.
131. Qaid S. M. H. Optical and structural properties of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots/PFO polymer composite thin films / S. M. H. Qaid // *Journal of colloid and interface science*. –2020. –V.563. –P.426-434.
132. Ramazanov, M. Synthesis and optical properties of PVC-CdS-based nanocomposites / M. Ramazanov, Hajiyeva, F., Babayev, Y., Valadova, G., Nuriyeva, S., & Shirinova, H. // *Journal of Elastomers & Plastics*. –2019. –V.52. –P.159-166.

133. Kwon, Y.T. Synthesis of CdSe/ZnSe Quantum Dots Passivated with a Polymer for Oxidation Prevention / Y.T. Kwon, Choi, Y.-M., Kim, K.-H., Lee, C.-G., Lee, K.-J., Kim, B.-S. and Choa Y.-H. // Surf. Coat. Technol. –2014. –V.259. –P.83-86.

134. Gordillo. H. Polymer/QDs nanocomposites for waveguiding applications / H. Gordillo, I. Suárez, R. Abargues, P.R. Cantó, S. Albert, J.P.M. // J. Nanomater. –2012. –V.1. –P. 9.

135. Ramalingam G. Bio-Encapsulated CdSe/ZnSe Composite Nanorods / G. Ramalingam // Journal of Nanoscience and Technology. –2016. –V.2. –P.130-133.

136. Yu, H. Two versus Three-Dimensional Quantum Confinement in Indium Phosphide Wires and Dots / H. Yu, Li, J., Loomis, R. A., Wang, L.-W. and Buhro, W. E. // Nat. Mater. –2003. –V.2. –P.517-520.

137. Mthethwa, T. P. Properties of electrospun CdS and CdSe filled poly (methyl methacrylate) (PMMA) nanofibers / T. P. Mthethwa, Moloto, M. J., De Vries, A., & Matabola, K. P. // Materials Research Bulletin. –2011. –V.46. –P.569-575.

138. EL-SWIE. H. Fluorescence, thermal and mechanical properties of PMMA-CdSe QD film / H. EL-SWIE, I. RADOVIC, D. B. STOJANOVIC, D. M. SEVIC, M. S. RABASOVIC, P. USKOKOVIC, V. RADOJEVIC. // JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS. –2017. –V.19. –P.228-233.

139. Badawi, A. Characterization of the optical and mechanical properties of CdSe QDs/PMMA nanocomposite films / A. Badawi // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. –2015. –V.26. –P.3450-3457.

140. Suárez H. Colloidal QDs-polymer nanocomposites / H., Suárez, Rodríguez-Cantó, Gordillo, I., P., Abargues, R., García-Calzada, R., Chyrvony, V., Martínez-Pastor, J. // Proc. SPIE. –2012. –V.8424.

141. Sun, D. Transparent PMMA/ZnO nanocomposite films based on colloidal ZnO quantum dots / D. Sun, Miyatake, N., Sue, H. // *Nanotechnology*. – 2007. –V.18. –P.215606.
142. Pan, H. Nonlinear optical properties of colloidal CdSe/ZnS quantum dots in PMMA / H. Pan, Chu, H., Li, Y., Qi, N., Zhao, S., Li, G., & Li, D. // *Nanotechnology*. –2020. –V.31. –P.19.
143. Yingming, S. Core-shell CdSe/ZnS quantum dots polymer composite as the saturable absorber at 1.3  $\mu\text{m}$ : Influence of the doping concentration / S. Yingming, Pan, H., Chu, H., Mamat, M., Abudurexiti, A., Li, D. // *Physics Letters A*. –2021. –V.400. –P.127307.
144. Pang, L. PMMA quantum dots composites fabricated via use of pre-polymerization / L. Pang, Shen, Y., Tetz, K., Fainman, Y. // *Optics express*. –2005. –V.13. –P. 44-49.
145. Woelfle, C. Transparent and flexible quantum dot–polymer composites using an ionic liquid as compatible polymerization medium / C. Woelfle, Claus, R. // *Nanotechnology*. –2006. –V.18. –P.025402.
146. Colombo, A. Highly transparent nanocomposite films from water- based poly(2-ethyl-2-oxazoline)/TiO<sub>2</sub> dispersions / A. Colombo, Tassone, F., Mauri, M., Salerno, D., Delaney, J-K., Palmer, M-R., Rie, R-D-L, Simonutti, R // *RSC Advances*. –2012. –V.2. –P. 6628-6636.
147. Zeng, X.F. Effective Solution Mixing Method to Fabricate Highly Transparent and Optical Functional Organic–Inorganic Nanocomposite Film / X.F Zeng, Kong, X-R., Ge, J-L., Liu, H-T., Gao, C., Shen, Z-G., Chen, J. // *Ind. Eng. Chem. Res*. –2011. –V.50. –P.3253–3258.
148. Coleman, J. N. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites / J. N. Coleman, Khan, U., Blau, W. J., Gun'ko, Y. K. // *Carbon*. –2006. –Vol.44. –P.1624-1652.

149. Shukla, V. Review of electromagnetic interference shielding materials fabricated by iron ingredients / V. Shukla // *Nanoscale Adv.* –2019. –V.1. –P.1640-1671.
150. Song, H. Photoluminescent (CdSe) ZnS quantum dot–polymethylmethacrylate polymer composite thin films in the visible spectral range / H. Song, Lee, S. // *Nanotechnology.* –2007. –V.18. –P. 55402-55406.
151. Рубинов А. Н. Лазеры на красителях / А. Н. Рубинов // *Физическая энциклопедия.* –1990. –Т. 2. – С. 564-704.
152. Adachi, S. *Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors* / S. Adachi // Springer New York. –1999.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

УТВЕРЖДАЮ  
Декан ФФ НИ ТГУ

 С.Н. Филимонов  
« 20 »  2023 г.

**Акт о результатах испытаний**

образцов квантовых точек и нанокompозитов, содержащих квантовые точки в лаборатории фотофизики и фотохимии молекул ФФ НИ ТГУ в рамках совместной работы с кафедрой наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Изготовлены квантовые точки со структурой ядро, ядро/оболочка, ядро/оболочка/оболочка, а также тонкопленочные нанокompозиты на основе ПММА, содержащие полученные квантовые точки. Определены длины максимумов спектров фотолюминесценции для полученных квантовых точек и полимерных нанокompозитов, содержащих квантовые точки.

По результатам испытаний:

- квантовые точки CdSe демонстрируют фотолюминесценцию в диапазоне длин волн от 520 до 620 нм.
- квантовые точки CdSe/CdS демонстрируют фотолюминесценцию в диапазоне длин волн от 600 до 635 нм.
- квантовые точки CdSe/ZnS демонстрируют фотолюминесценцию в диапазоне длин волн от 565 до 615 нм.
- квантовые точки CdSe/CdS/ZnS демонстрируют фотолюминесценцию в диапазоне длин волн от 580 до 635 нм.
- тонкопленочные нанокompозиты на основе ПММА, содержащие квантовые точки CdSe, демонстрируют фотолюминесценцию в диапазоне длин волн от 565 до 630 нм.



- тонкопленочные нанокompозиты на основе ПММА, содержащие CdSe/CdS демонстрируют фотолюминесценцию в диапазоне длин волн от 595 до 635 нм.

- тонкопленочные нанокompозиты на основе ПММА, содержащие CdSe/ZnS демонстрируют фотолюминесценцию в диапазоне длин волн от 580 до 645 нм.

- тонкопленочные нанокompозиты на основе ПММА, содержащие CdSe/CdS/ZnS демонстрируют фотолюминесценцию в диапазоне длин волн около 630 нм.

#### Выводы:

- квантовые точки CdSe, CdSe/CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS/ZnS демонстрируют фотолюминесценцию в видимой области от 520 до 635 нм.

- интенсивность фотолюминесценции квантовых точек со структурой ядро/оболочка CdSe/CdS, CdSe/ZnS демонстрируют интенсивность фотолюминесценции на ~90 % выше по сравнению с квантовыми точками со структурой ядро.

- квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, полученные при 150 °С, отличаются наименьшей люминесценцией дефектов, интенсивность фотолюминесценции на 75 % выше по сравнению с квантовыми точками CdSe.

- концентрация квантовых точек CdSe/CdS/ZnS не влияет на положение пика фотолюминесценции нанокompозитов, что может свидетельствовать об отсутствии агломерации частиц и эффективности структур ядро/оболочка/оболочка.

Испытанные образцы разрушены и подлежат утилизации.

Доцент НИ ТГУ ...



Е.Н. Тельминов