

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П. Н. Лебедева
Российской академии наук

На правах рукописи

Селюков Александр Сергеевич

**Оптические свойства коллоидных
полупроводниковых нанокристаллов CdSe
планарной геометрии**

Специальность 01.04.05 — оптика

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте имени П. Н. Лебедева Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Ващенко Андрей Александрович

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Витухновский Алексей Григорьевич

Официальные оппоненты: **Овчинников Олег Владимирович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
заведующий кафедрой Оптики и спектроскопии
Кокин Сергей Михайлович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Российский университет транспорта (МИИТ)»,
профессор кафедры «Физика»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится 25 декабря 2017 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д002.023.03 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П. Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П. Н. Лебедева Российской академии наук и на сайте www.lebedev.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д002.023.03
доктор физико-математических наук

А.С. Золотько

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

В настоящее время одной из актуальных научных и прикладных задач является разработка эффективного и экономичного источника света. Одним из путей решения этой проблемы стало создание новых светоизлучающих диодов на основе органических люминесцентных материалов [1–3] (ОСИД). В простейшем случае эти устройства состоят из стеклянной подложки с нанесённым на неё прозрачным анодом, металлического катода и помещённого между ними активного излучающего слоя [4]. При подключении к источнику напряжения между катодом и анодом начинают протекать встречные потоки разноименно заряженных частиц (электронов и дырок, соответственно); встречаясь в активном излучающем слое, частицы рекомбинируют с испусканием света. К достоинствам органических светоизлучающих диодов можно отнести низкую стоимость технологии, высокий квантовый выход излучения, возможность изготовить источник света в практически любой области видимого спектра. Однако существуют и принципиальные недостатки, связанные с малым временем наработки на отказ таких приборов, фотодеградацией и электрохимическими процессами, возникающими в органическом люминесцентном слое. Кроме того, эффективные органические люминофоры сами по себе зачастую имеют достаточно высокую себестоимость.

Для исключения вышеперечисленных негативных эффектов в настоящее время используется ряд подходов, например, полная герметизация приборов, усложнение технологии для устранения влияния органических растворителей и примесей. Альтернативным же решением может служить отказ от использования органических люминофоров в качестве центров излучательной рекомбинации в пользу полупроводниковых нанокристаллов на основе прямозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ (CdSe, CdS и т.д.). Нанокристаллы практически не подвержены деградации и имеют высокий квантовый выход люминесценции. Кроме того, при использовании достаточно простой, дешёвой и хорошо масштабируемой процедуры коллоидного синтеза на основе одного и того же материала могут быть получены нанокристаллы с различными спектрами излучения, перекрывающими всю видимую область спектра, поскольку эмиссионные свойства нанокристаллов в первую очередь определяются эффектом размерного квантования [5]. При этом нанокристаллы имеют

узкие линии поглощения и излучения [6–8] и обладают малыми временами релаксации электронного возбуждения [8; 9].

На текущем этапе развития гибридных ОСИД с полупроводниковыми нанокристаллами довольно хорошо изучены светодиоды на основе сферических нанокристаллов (квантовых точек) [10–15] и соответствующая технология уже достаточно широко применяется. Для подобных устройств уже получены эмиттеры базовых цветов (красный, зелёный, синий, RGB), демонстрирующие высокую внешнюю квантовую эффективность (свыше 10%) и низкие рабочие напряжения порядка 2-3 В при яркости излучения в единицы и десятки тысяч кд/м², что открывает заманчивые перспективы создания дисплеев на основе квантовых точек.

Тем не менее, возможные варианты геометрии коллоидных нанокристаллов не ограничиваются лишь сферическими наночастицами, и в последнее время весьма широкий интерес вызывают полупроводниковые нанокристаллы планарной геометрии (2D нанокристаллы, нанопластины, нанодиски, квантовые ямы) на основе халькогенидов кадмия. Ожидается, что планарные нанокристаллы позволят вывести технологию гибридных ОСИД на новый уровень, увеличив их внешнюю квантовую эффективность и цветовой охват. В данный момент, существуют лишь единичные работы, посвящённые изучению свойств коллоидных полупроводниковых 2D эмиттеров на основе халькогенидов кадмия в составе ОСИД [16; 17]. Кроме того, в этих работах были получены ОСИД на основе планарных нанокристаллов со сложной структурой (гетероструктур, либо легированных материалов), которые в силу некоторых особенностей (связанных как с геометрией так и со свойствами гетероструктур, обусловленными несопадением параметров кристаллических решёток используемых материалов) способны излучать лишь в зелёной и красной областях видимого спектра. При этом, как показывает практика, для получения синего свечения, необходимого для полного набора RGB, пригодны лишь коллоидные полупроводниковые планарные нанокристаллы, состоящие из одного материала (CdSe, CdTe, CdS).

Цель данной работы состоит в изучении оптических свойств нового класса низкоразмерных объектов – полупроводниковых нанокристаллов CdSe планарной геометрии, – а также производного типа наночастиц винтовой формы или наносвистков CdSe и исследовании перспектив использования

таких нанокристаллов в качестве излучающих центров в составе гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Осуществить комплексное и последовательное исследование спектральных характеристик 2D нанокристаллов и наноситков CdSe, а также динамики релаксации возбуждённого состояния в этих нанокристаллах. Кроме того, необходимо было провести сравнение полученных результатов со свойствами полупроводниковых сферических нанокристаллов CdSe.
2. На основании экспериментальных результатов произвести оценку перспектив использования планарных нанокристаллов CdSe для создания активного эмиссионного слоя в гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодах.
3. Исследовать нелинейно-оптический отклик планарных нанокристаллов CdSe и провести сравнение полученных результатов с данными для сферических нанокристаллов CdSe.
4. Разработать и оптимизировать структуры гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодов с полупроводниковыми планарными нанокристаллами CdSe в качестве эмиттеров, а также подобрать технологические методики нанесения слоёв светодиодов и оптимизировать режимы нанесения.
5. Исследовать оптические и электрофизические свойства созданных прототипов светодиодов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Планарные нанокристаллы CdSe обладают самыми узкими линиями межзонной люминесценции ($\Delta\lambda_{FWHM} \sim 10$ нм), положение максимумов которых ($\lambda = 461, 508, 558$ нм) варьируется строго в зависимости от толщины нанокристаллов (3, 4 и 5 монослоёв CdSe), а также наименьшими временами релаксации возбуждённого состояния ($\tau < 2$ нс) среди всех коллоидных нанокристаллов различных форм и строения.
2. В спектрах поглощения 2D нанокристаллов CdSe со структурой сфалерита различной толщины (3, 4 и 5 монослоёв CdSe) в соот-

ветствии с законом дисперсии вблизи центра зоны Бриллюэна проявляются пары пиков, обусловленные переходами из подзон лёгких и тяжёлых дырок валентной зоны в зону проводимости. При этом максимумы этих пар имеют значения 2.87 и 2.71 эВ, 2.61 и 2.46 эВ, 2.41 и 2.25 эВ.

3. При сворачивании нанопластин CdSe в структуры винтовой формы происходит красный сдвиг максимума их фотолюминесценции $\Delta E \approx 33$ мэВ (~ 6 нм), обусловленный возникновением внутренних полей, связанных с механическими напряжениями при скручивании.
4. Коллоидный раствор планарных нанокристаллов CdSe проявляет фотоиндуцированный нелинейно-оптический отклик. Величина фотоиндуцированной добавки к показателю преломления составляет $\Delta n_{NPLs} = -1.2 \cdot 10^{-2}$ и сопоставима с соответствующей величиной для сферических нанокристаллов.
5. Нелинейный эффект имеет нетепловую природу, поскольку он демонстрирует характерные времена накопления нелинейности $\tau_{st} \sim 300$ мс, что существенно отличается от времени установления наведённой нелинейной тепловой линзы $t_c \sim 20$ мс. Аберрационные картины, полученные в дальней зоне, соответствуют Гауссовому (нетепловому) распределению фотоиндуцированной добавки к показателю преломления в среде, что подтверждается расчетами с использованием интеграла Френеля-Киргоффа.
6. Основными центрами люминесценции в гибридном органо-неорганическом светодиоде со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/2D нанокристаллы CdSe/TAZ/Al являются именно планарные нанокристаллы CdSe. Существенное влияние на их электролюминесценцию оказывает выбор транспортных слоёв.
7. Электролюминесценция 2D нанокристаллов CdSe сдвинута в красную область относительно их фотолюминесценции на величину $\Delta E_{EL} \sim 30$ мэВ (~ 7 нм) вследствие эффекта Штарка.
8. Возможный цветовой охват устройств на основе 2D эмиттеров существенно шире, чем цветное пространство sRGB.

Научная новизна:

1. Для полупроводниковых нанокристаллов планарной геометрии впервые обнаружен красный сдвиг максимума фотолюминесценции при их сворачивании в спиралевидные структуры типа свитка и продемонстрировано, что сворачивание нанопластин в свитки не влияет на время жизни возбуждённых состояний в них.
2. Для коллоидного раствора планарных нанокристаллов CdSe впервые обнаружен эффект фотоиндуцированной оптической нелинейности и проведено его сравнение со сферическими нанокристаллами.
3. Впервые изготовлен функциональный гибридный органо-неорганический светоизлучающий диод со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/2D нанокристаллы CdSe/TAZ/Al на основе слоя планарных нанокристаллов CdSe в качестве активного излучающего элемента и изучены его оптические и электрофизические свойства.
4. Впервые обнаружено и объяснено значительное уширение спектра электролюминесценции планарных нанокристаллов CdSe по сравнению с их фотолюминесценцией.
5. Впервые произведена оценка хроматических координат для нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв и показано, что эти люминофоры могут существенно расширить цветовой охват по сравнению со стандартным цветовым пространством sRGB.

Научная и практическая значимость данной работы определяется тем, что продемонстрированы перспективы использования нового класса полупроводниковых низкоразмерных люминофоров в качестве материала активного излучающего слоя в гибридных органо-неорганических светоизлучающих диодах, поскольку изученные эмиттеры могут позволить увеличить область цветового охвата светоизлучающих устройств, а также их эффективность и долговечность. С другой стороны, полученные в рамках работы результаты, в частности, малые времена релаксации возбуждения носителей зарядов и нелинейно-оптические свойства планарных нанокристаллов позволяют говорить о возможности их использования при создании нелинейно-оптических затворов и переключателей, а также нанофотонных интеграль-

ных схем. В свою очередь, научная ценность работы состоит в том, что полученные результаты дополняют общую картину исследований, связанных с изучением оптических и электрофизических свойств планарных нанокристаллов.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современной измерительной аппаратуры, а также применением в рамках исследований хорошо отработанных подходов оптической и времяразрешённой спектроскопии с использованием актуальных методов и алгоритмов обработки и анализа данных. Успешная реализация технологической части работы, связанной с изготовлением органических светоизлучающих диодов, обусловлена реализацией технологических процессов в условиях чистой комнаты с использованием специальных технологических установок для вакуумного напыления, центрифугирования и анализа характеристик структур, помещенных в боксы с регенерируемой инертной атмосферой.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на 8 всероссийских и международных конференциях: XIV Международная молодёжная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2014 г.), XV Школа молодых учёных «Актуальные проблемы физики» (Москва, 2014 г.), 18-я международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2015 г.), Восьмая Всероссийская конференция «Необратимые процессы в физике» (Москва, 2015 г.), IV и V Международные молодёжные научные школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, 2015 и 2016 гг.), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2015 и 2016 гг.), а также на нескольких заседаниях Московского семинара по люминесценции в ФГБУН ФИАН им. П.Н. Лебедева Российской академии наук и семинаре Лаборатории квантовой электроники Института Электрофизики УрО РАН (Екатеринбург, 2017 г.).

Личный вклад. Все проблемы, рассмотренные в данной работе, за исключением синтеза нанокристаллов и их морфологической и структурной характеристики, были сформулированы и решены автором либо при его непосредственном участии. Вклад автора состоит в получении экспериментальных данных, их обработке посредством комплекса вычислительных решений, созданного автором, решении технологических и оптимизационных задач при

создании органических светоизлучающих диодов, а также интерпретации полученных результатов.

Представленные в диссертационной работе научные результаты были получены в Отделе люминесценции ФИАН им. П.Н. Лебедева. Работа выполнялась в рамках Государственного задания, а также в рамках грантов Российского научного фонда (проекты № 15-19-00205 и 17-72-20088), Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № МК-7514.2015.2) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-02-31269, 14-02-90452, 15-02-05856, 16-02-00594, 16-29-11805, 16-32-00426, 17-02-01408 и 17-32-80050).

Публикации. Результаты, полученные в диссертации, опубликованы в 18 научных работах, 5 из которых изданы в реферируемых журналах, входящих в базу Web of Science [А1–А5], 13 – в материалах, трудах и тезисах докладов конференций [Б1–Б13].

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и проанализирована научная новизна проведённых исследований, продемонстрирована научная и практическая значимость полученных результатов, изложены положения, выносимые на защиту. Представлена структура диссертации, даны сведения об апробации работы и представлен список публикаций по теме диссертации.

В **Главе 1 «Обзор литературы»** приведены сведения о теоретических подходах к описанию свойств квантовых ям и изложены основы наиболее распространённых методов их синтеза: «физических» (молекулярно-лучевая эпитаксия, осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы) и «химических» (коллоидный синтез). Кроме того, были изложены результаты ряда экспериментальных работ по тематике диссертации, посвящённых планарным нанокристаллам CdSe и нанокристаллам CdSe винтовой формы, в которых освещены первые успешные попытки создания таких нанокристаллов, исследования поверхностных состояний и люминесценции дефектов, мерцание флуоресценции и приведены сведения об изучении морфологии винтовых структур CdSe. Помимо этого, представлены мировые достижения, связанные с созданием источников света (лазеров и гибридных

орга̀но-неорганических светоизлучающих светодиодов) на основе коллоидных 2D нанокристаллов.

В Главе 2 «Техника проведения экспериментов и методы обработки экспериментальных данных» подробно описаны экспериментальные методики и технологические подходы, использованные в рамках работы. Изложена методика коллоидного синтеза планарных нанокристаллов CdSe и наноструктур CdSe винтовой формы. Представлены краткие сведения об оборудовании и методах, применявшихся для морфологической и структурной характеристики объектов исследования. Описаны условия и экспериментальные установки для регистрации спектральных (поглощение, фотолюминесценция), а также кинетических (времяразрешённые измерения затухания интенсивности фотолюминесценции) характеристик образцов. Рассмотрены принципы колориметрической характеристики люминофоров и светодиодов на их основе (оценка хроматических координат по спектральным данным). Подробно описан процесс измерения нелинейно-оптического отклика коллоидных растворов нанокристаллов, а также изложен физический механизм, лежащий в основе данного подхода. Для технологической части работы (изготовление гибридных органико-неорганических светоизлучающих диодов с планарными нанокристаллами CdSe в качестве эмиттеров), описан процесс подготовки подложек, а также использованные в работе методики нанесения тонких плёнок (термическое напыление в вакууме и центрифугирование), подробно охарактеризованы соответствующие режимы нанесения, обрисованы процессы изготовления контактов и инкапсуляции.

В Главе 3 «Экспериментальное исследование оптических свойств 2D нанокристаллов CdSe» приведены результаты спектроскопических и нелинейно-оптических исследований планарных нанокристаллов CdSe, а также образующихся при их сворачивании наносвитков CdSe, которые дополнены сравнением исследованных характеристик со сферическими квантовыми точками CdSe. В первую очередь был проведён морфологический анализ исследованных образцов (рис. 1а). В результате было обнаружено, что одна из трёх популяций исследованных нанопластин CdSe имела толщину $d = 1.5$ нм, а средние латеральные размеры нанокристаллов оказались равны $a = 15$ нм и $b = 47$ нм. Полученные результаты были дополнительно проверены при помощи атомно-силового микроскопа (рис. 1б),

который также показал значение толщины 1.5 нм и один из латеральных размеров ~ 20 нм [A3]. Толщины двух других популяций были определены по результатам оптической спектроскопии, так как пластины синтезируются с точностью до одной атомной плоскости и их толщины различаются на половину постоянной решётки объёмного CdSe $a/2 \sim 0.3$ нм [18]. Данный подход на сегодняшний день является общепринятым [19]. Кристаллическая структура нанопластин CdSe была исследована при помощи рентгеновского анализа. В результате при помощи сравнения дифракционных максимумов, наблюдавшихся в эксперименте, $2\theta = 25.3^\circ, 41.5^\circ, 49.5^\circ$ и 60.1° и рефлексов, характерных для объёмного CdSe, было показано, что планарные нанокристаллы имели кристаллическую решётку типа сфалерита (кубическую решётку).

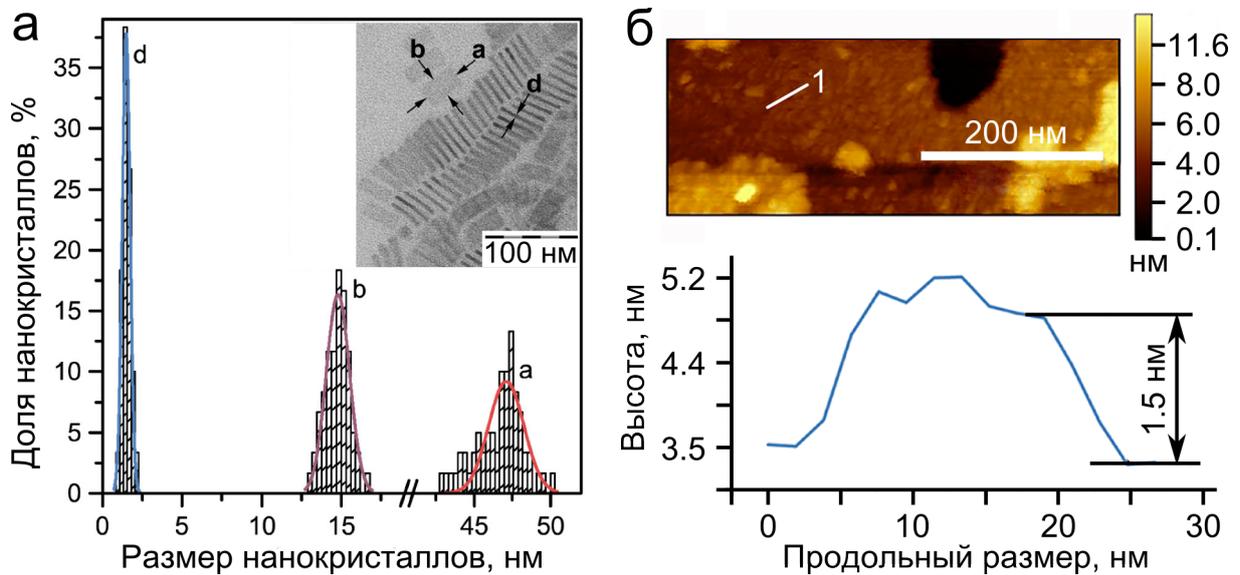


Рис. 1 — а — статистические распределения размеров: толщины (d), а также продольных размеров (a и b) — для одной из синтезированных популяций планарных нанокристаллов, полученные при обработке фотографии с просвечивающего электронного микроскопа (на врезке) [A4]; каждое из распределений нормировано соотношением $\int f(x)dx = 1$, где x — соответствующая размерность нанокристалла и б — дифрактограмма для той же популяции планарных нанокристаллов: в нижней части рисунка штрихами показаны положения рефлексов, свойственных объёмному CdSe с кубической структурой, в верхней — с гексагональной [A3].

Таким образом, в работе изучались рассмотрены оптические свойства планарных нанокристаллов CdSe с кубической кристаллической структурой

толщиной 1.2, 1.5 и 1.8 нм, соответствующей 3–5 монослоям (МС) CdSe, и латеральными размерами 20–70 нм.

В спектрах оптического поглощения растворов планарных нанокристаллов CdSe были обнаружены характерные для квантовых ям пары экситонных переходов $1S_{lh}-1S_e$ и $1S_{hh}-1S_e$, положения которых определяются характером размерного квантования в квантовых ямах и строго дискретным образом зависят от их толщины (см. таблицу 1).

Таблица 1 — Характеризация спектров поглощения нанопластин CdSe [А3].

Образец а					
Длина волны, нм	459	432	390	368	-
Толщина, монослои	3	3	2	2	-
Соответствующий переход	hh-e	lh-e	hh-e	lh-e	-
Образец б					
Длина волны, нм	504	477	461	431	393
Толщина, монослои	4	4	3	3	2
Соответствующий переход	hh-e	lh-e	hh-e	lh-e	hh-e
Образец в					
Длина волны, нм	552	517	461	435	-
Толщина, монослои	5	5	3	3	-
Соответствующий переход	hh-e	lh-e	hh-e	lh-e	-

Кроме того, при сравнении спектров оптического поглощения растворов планарных нанокристаллов и твёрдых было обнаружено, что во втором случае экситонные особенности проявляются гораздо слабее. Данный эффект был связан с образованием упорядоченных структур (сверхрешёток) при накапывании раствора на стеклянную подложку, о чём убедительно свидетельствуют фотографии с просвечивающего электронного микроскопа (см. рис. 1а).

Исследования спектров фотолюминесценции 2а, показали, что нанокристаллы CdSe с толщиной 3, 4 и 5 монослоёв имеют линии межзонной люминесценции с максимумами на $\lambda = 461, 508$ и 558 нм, а ширины полос люминесценции на полувысоте ($FWHM$) составляют 11, 12 и 16 нм [А3]. При этом стоксовские сдвиги полос межзонной люминесценции нанопластин относительно краёв поглощения имели значения $\Delta\lambda = 2, 5$ и 6 нм в порядке возрастания их толщины. Это значительно меньше, чем характерные значения

стоксовских сдвигов для сферических коллоидных нанокристаллов [20], что обусловлено меньшей величиной энергетического расщепления между «тёмным» и «светлым» экситонными состояниями в нанопластинах [21]. Таким образом, положения максимумов фотолюминесценции также в зависимости от толщины нанопластин варьируются дискретным образом благодаря эффекту размерного квантования по данному направлению.

В дополнение к линиям излучения, связанным с межзонным переходом, в низкоэнергетической области спектров для всех трёх популяций нанопластин наблюдались широкие полосы, обусловленные люминесценцией дефектных состояний. Параметры этих полос следующие: для нанопластин толщиной 3 монослоя $\lambda_{\max} = 630$ нм, $FWHM = 118$ нм, при увеличении толщины пластин на один монослой $\lambda_{\max} = 704$ нм, $FWHM = 159$ нм, и для самых толстых нанопластин $\lambda_{\max} = 748$ нм, $FWHM = 173$ нм.

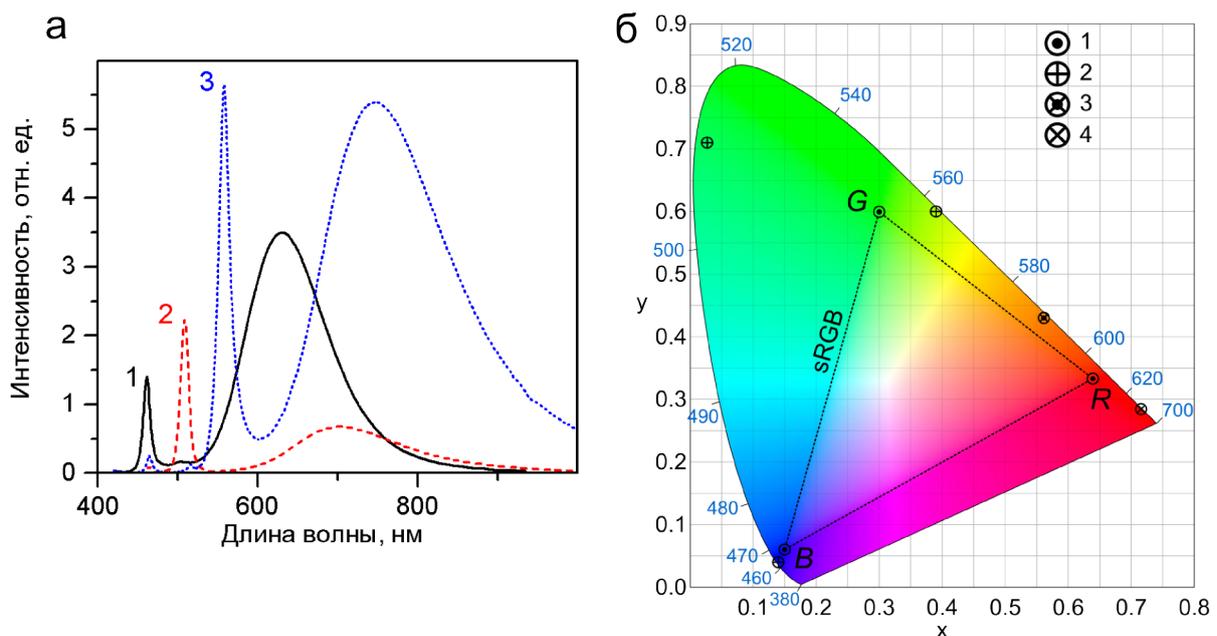


Рис. 2 — а — спектры фотолюминесценции нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв (кривые 1, 2 и 3 на панели а, соответственно) [А3] и б —хроматическая диаграмма [А3]: 1-вершины пространства sRGB (пространство ограничено пунктирной линией); 2-фотолюминесценция нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв; 3-фотолюминесценция нанопластин CdSe/CdS [19]; 4-фотолюминесценция нанопластин CdSe/CdZnS [16] (эта точке соответствует также и электролюминесценции этих образцов).

Таблица 2 — Цветовые координаты в пространстве CIE x y Y (1931) (координата Y не приводится, поскольку она соответствует визуальной яркости сигнала) [A3].

	x	y
CdSe (3 МС)	0.14	0.04
CdSe (4 МС)	0.03	0.71
CdSe (5 МС)	0.39	0.6
CdSe/CdS [19]	0.57	0.43
CdSe/CdZnS [16]	0.71	0.28

Кроме того, с использованием полученных спектральных данных, а также данных из [19] и [16] были оценены хроматические координаты (x ; y) для люминесценции нанопластин CdSe, а также планарных нанокристаллов CdSe/CdS и CdSe/CdZnS [A3]. Полученные результаты были отмечены на хроматической диаграмме вместе с цветовым пространством sRGB (рис. 2б) и приведены в таблице 2. В результате было показано, что нанопластины демонстрируют крайне высокую степень монохроматичности излучения, что выделяет их среди других типов полупроводниковых нанокристаллов, в особенности для дисплейных приложений.

Наконец, для популяций нанопластин CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоёв в максимумах их полос излучения ($\lambda = 461, 508$ и 558 нм) было изучено затухание интенсивности фотолюминесценции [A3] и продемонстрировано, что фотолюминесценция нанопластин имеет характерные времена затухания менее 2 нс.

Далее, уже для нанокристаллов винтовой формы, полученных при латеральном разращивании нанопластин CdSe также были проведены морфологические исследования [A2], показавшие, что геометрические параметры полученных скрученных наноструктур: внешний и внутренний диаметры свитка $D = 29$ нм и $d = 23$ нм, соответственно, длина свитка $L = 100$ нм, расстояние между соседними слоями свитка $h = 3$ нм; латеральные размеры исходных нанопластин $A = 100$ – 150 нм и $B = 100$ – 150 нм, а также толщина исходных пластин $l = 1.2$ нм. В результате обработки изображений было получено, что среднее число оборотов в свитке составлял ~ 2.5 .

В рамках изучения оптического поглощения растворов винтовых наноструктур CdSe [A2] было проведено сравнение с обычными нанопластинами и квантовыми точками CdSe. Было показано, что структура поглощения, свойственная квантовым ямам, при сворачивании нанопластин с характерными латеральными размерами $\sim 20\text{--}70$ нм в наносвитки существенным образом не меняется, что объясняется неизменностью характера размерного квантования в направлении поперечного размера структур (толщины), в то время как экситонные особенности в спектрах поглощения наносвитков и нанопластин оказались существенно уже, нежели соответствующий пик для квантовых точек CdSe радиусом $r = 2.1$ нм [22], что объясняется отсутствием у нанопластин и наносвитков дисперсии по толщине. Кроме того, в спектре поглощения наносвитков CdSe было обнаружено падение интенсивности пика для тяжёлых дырок, а также площади кривой под этим пиком, которые были ассоциированы с падением силы осциллятора соответствующего перехода. Эффект был связан с возникновением в нанопластинах внутреннего кристаллического поля при их сворачивании в наносвитки.

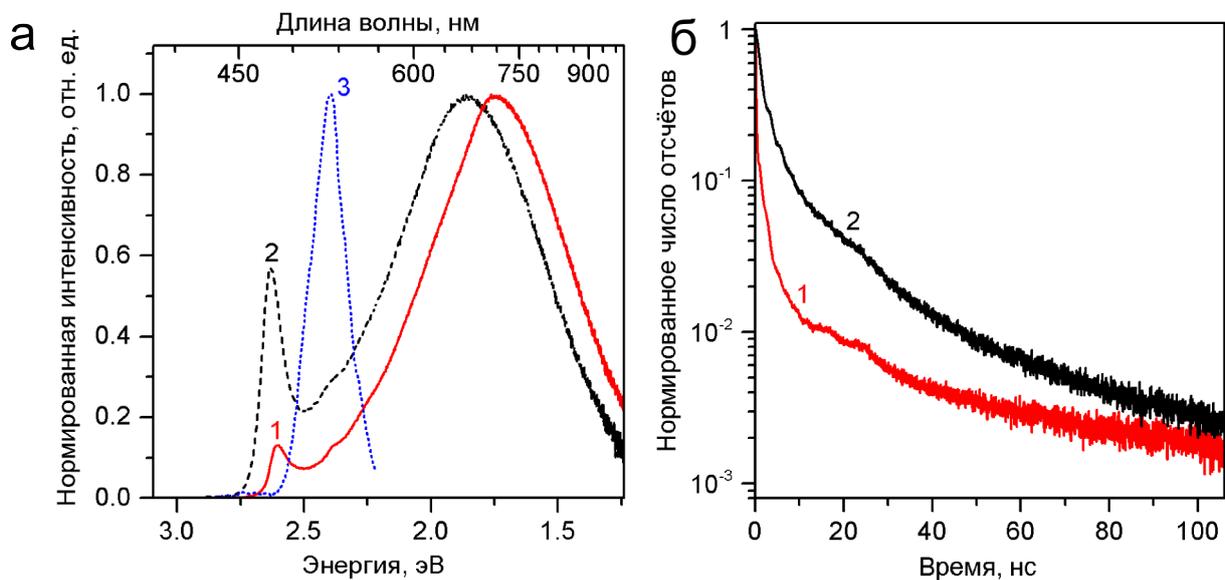


Рис. 3 — а — Спектры фотолюминесценции 1-нанопластин и 2-наносвитков CdSe [A2], а также 3- квантовых точек CdSe, данные для квантовых точек были взяты из работы [22] и б — кривые затухания фотолюминесценции для 1-наносвитков и 2-квантовых точек CdSe, полученные в соответствующих максимумах межзонной люминесценции [A2]. Для нанопластин и наносвитков кривые затухания совпадают.

При изучении межзонной фотолюминесценции 3а наносвитков CdSe [A2] был обнаружен её красный сдвиг величиной $\Delta E \approx 33$ мэВ ($\Delta\lambda \approx 6$ нм) относительно фотолюминесценции нанопластин, при этом максимумы самих полос межзонной люминесценции соответствовали 2.601 эВ ($\lambda = 477$ нм) и 2.634 эВ ($\lambda = 471$ нм), а ширины полос по оценкам составляли $\Delta E \approx 140$ мэВ ($\Delta\lambda \approx 25$ нм) для наносвитков и $\Delta E \approx 110$ мэВ ($\Delta\lambda \approx 20$ нм) для нанопластин. Наблюдавшийся красный сдвиг, а также существенное снижение интенсивности межзонной люминесценции также были объяснены возникновением внутреннего кристаллического поля, связанного с механическими напряжениями при сворачивании нанопластин в наносвитки. Кроме того, для наносвитков по относительному увеличению интенсивности люминесценции дефектов (максимум при $E = 1.74$ эВ ($\lambda = 694$ нм) с шириной на полувысоте $\Delta E = 660$ мэВ ($\Delta\lambda = 254$ нм)) был сделан вывод об усилении их влияния на эмиссионные свойства по сравнению с нанопластинами ($\Delta E = 690$ мэВ ($\Delta\lambda = 242$ нм)). Наконец, было проведено сравнение фотолюминесценции наносвитков и нанопластин с квантовыми точками CdSe радиусом $r = 2.1$ нм [22], которое показало, что полосы межзонной люминесценции 2D объектов оказываются заметно уже, нежели чем у сферических нанокристаллов.

Сравнение затухания интенсивности фотолюминесценции наносвитков, нанопластин и квантовых точек CdSe 3б, во-первых, показало, что характеристики затухания для нанопластин и наносвитко фактически идентичны [A2], что свидетельствует о неизменности характера влияния эффекта размерного квантования на эти характеристики при сворачивании нанопластин. С другой стороны, было показано, что фотолюминесценция 2D объектов затухает значительно быстрее по сравнению с 0D объектами и данному наблюдению было дано объяснение.

При изучении нелинейно-оптического отклика коллоидных растворов планарных и сферических наночастиц CdSe [A5] было продемонстрировано накопление нелинейности с характерными временами накопления $\tau = 300$ мс и схожим характером возрастающих зависимостей Δn от времени с выходом их на постоянную величину Δn , при этом значения нелинейной добавки к показателю преломления составили $\Delta n_{2D} = -1.2 \cdot 10^{-2}$ в случае 2D нанокристаллов и $\Delta n_{0D} = -1.4 \cdot 10^{-2}$ в случае 0D нанокристаллов (см. рис. 4).

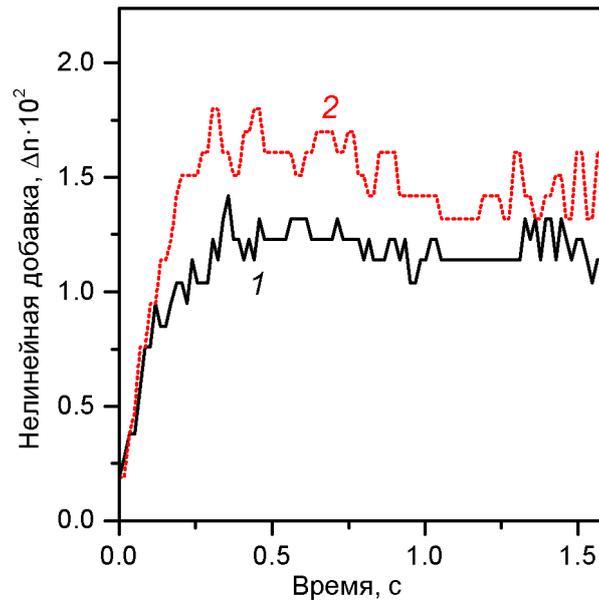


Рис. 4 — Зависимости нелинейной добавки к показателю преломления Δn от времени с момента начала освещения кюветы лазерным пучком, полученные для растворов 1-нанопластин и 2-квантовых точек CdSe в гексане [A5].

Обсуждался нетепловой характер наблюдаемого явления. В пользу нетепловой природы эффекта были выдвинуты три аргумента: соответствие характерных времён $\tau \sim 300$ мс, полученных в эксперименте, характерным временам в процессе мерцания флуоресценции, предположительно приводящим к возникновению нелинейности; несоответствие характерными временами процессов в экспериментах и оцененным для экспериментальных условий характерным временем $t_c \sim 20$ мс установления нелинейной тепловой линзы; наконец, были рассмотрены результаты моделирования картин интенсивности в дальней зоне Гауссовых пучков, прошедших через тонкую нелинейную среду с различным распределением нелинейности, были проведены параллели с экспериментами и сделан вывод о том, что экспериментальные результаты соответствуют профилю распределения нелинейности, имеющему место в случае нетепловой нелинейности.

В Главе 4 «Гибридные органо-неорганические светоизлучающие диоды на основе 2D-нанокристаллов CdSe в качестве активного излучающего слоя» было произведено изучение электролюминесценции нанопластин CdSe [A1; A4] толщиной 4 монослоя (1.5 нм) с латеральными размерами 15–50 нм, излучающими при оптическом возбуждении на длине волны 508 нм. Данные нанопластины были выбраны для использования в светодио-

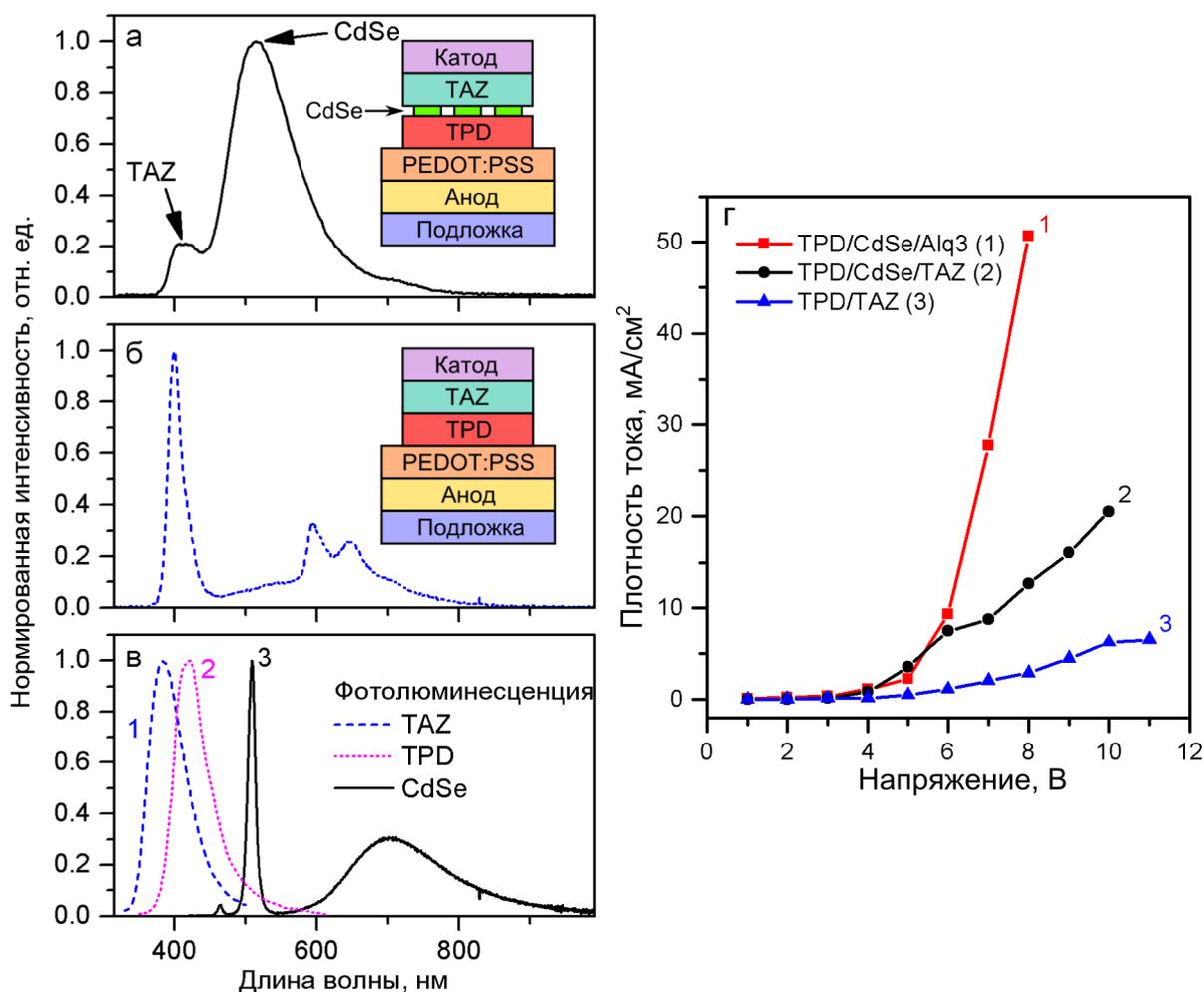


Рис. 5 — Электролюминесценция образцов со структурами TPD/CdSe/TAZ и TPD/TAZ и фотолюминесценция их составляющих [A4]: а – спектр электролюминесценции образца с нанопластинами CdSe и электронно-проводящим слоем TAZ; б – спектр электролюминесценции контрольного устройства без нанопластин CdSe; в – спектры фотолюминесценции веществ слоёв: 1-TAZ, 2-TPD и 3-нанопластины CdSe, на врезках схематически изображены соответствующие структуры светодиодов; г – вольт-амперные характеристики для образцов со структурами TPD/CdSe/Alq₃, TPD/CdSe/TAZ и TPD/TAZ (без нанопластин) [A4], соответственно.

дах по результатам исследований, изложенных в предыдущей главе. Первый созданный светодиод со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/CdSe/Alq₃/Al не позволил зарегистрировать излучение нанопластин CdSe из-за доминирующего вклада электролюминесценции Alq₃. В результате структура светодиода была модернизирована за счёт замены электронно-транспортного слоя с

Alq₃ на TAZ. Подобная оптимизация позволила получить устройство в котором излучали именно нанопластины CdSe, что подтвердилось сравнением с контрольным устройством с той же структурой, но без нанопластин, а также сравнением со спектрами фотолюминесценции материалов, составлявших структуру диодов 5 (а, б, в). Для электролюминесценции ($\lambda = 515$ нм) был обнаружен красный сдвиг относительно фотолюминесценции ($\lambda = 508$ нм) величиной $\Delta\lambda = 7$ нм ($\Delta E = 30$ мэВ), который был объяснён влиянием эффекта Штарка во внешнем поле. Кроме того, произошло существенное уширение спектра электролюминесценции по сравнению с фотолюминесценцией, которое было объяснено влиянием приповерхностных эффектов в окрестности границ разделов слоёв, а также электрического поля на эмиссионные свойства нанопластин CdSe и, кроме того, спектры электролюминесценции устройства без нанопластин свидетельствовали о том, что в крыльях в электролюминесценцию вносят вклад транспортные слои. При помощи хроматической диаграммы было продемонстрировано, что наблюдаемое уширение электролюминесценции оказывает существенное влияние на цветность устройства. В рамках изучения электрофизических характеристик для устройства с нанопластинами было получено напряжение включения 5.5 В; также для всех устройств были получены вольт-амперные характеристики 5г. Было показано, что присутствие нанопластин в структуре устройства приводит к увеличению токов через него из-за непосредственного замыкания транспортных слоёв через отдельные нанопластины.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые состоят в следующем:

1. Для нового класса полупроводниковых наночастиц – нанопластин CdSe – проведено исследование спектрально-кинетических свойств. В результате было продемонстрировано, что 2D нанокристаллы CdSe обладают самыми узкими линиями межзонной люминесценции ($\Delta\lambda_{FWHM} \sim 10$ нм), положение максимумов ($\lambda = 461, 508, 558$ нм) варьируется строго в соответствии с эффектом размерного квантования и зависимости от их толщины, которая варьируется с точностью до одного атомного слоя и составляет 3, 4 и 5 монослоёв CdSe. Кроме того, было обнаружено, что нанопластины CdSe проявляют наименьшие характерные времена релаксации возбуждённого

состояния ($\tau < 2$ нс) среди всех коллоидных нанокристаллов различных форм и композиции. Для спектров оптического поглощения обнаружено, что для 2D нанокристаллах CdSe со структурой сфалерита различной толщины (3, 4 и 5 монослоёв CdSe) в соответствии с законом дисперсии вблизи центра зоны Бриллюэна в поглощении проявляются пары пиков, обусловленные переходами из подзон лёгких и тяжёлых дырок валентной зоны в зону проводимости. При этом максимумы этих пар имеют значения 2.87 и 2.71 эВ, 2.61 и 2.46 эВ, 2.41 и 2.25 эВ и также варьируются строго в зависимости от толщины нанопластин CdSe.

2. Проведено систематическое исследование оптических свойств наноструктур CdSe винтовой формы, которые образуются из плоских нанокристаллов при значительном увеличении (до сотен нм) их латеральных размеров. Обнаружено, что при сворачивании нанопластин CdSe в наносвитки при фотовозбуждении происходит красный сдвиг максимума их межзонной люминесценции ($\Delta E \approx 33$ мэВ (~ 6 нм)), связанный с возникновением внутренних кристаллических полей, обусловленных механическими напряжениями деформации кристаллической решётки.
3. Изучен нелинейно-оптический отклик коллоидного раствора нанопластин CdSe и обнаружено, что величина фотоиндуцированной добавки к показателю преломления составляет $\Delta n_{NPLs} = -1.2 \cdot 10^{-2}$ и сопоставима с соответствующей величиной для сферических нанокристаллов CdSe. Характерные времена накопления нелинейности при этом для обоих типов нанокристаллов составляют $\tau \sim 300$ мс. В пользу нетепловой природы эффекта был приведён ряд доводов: влияние эффекта мерцания флуоресценции, различие между характерными «тепловыми» временами $\tau_c \sim 20$ мс и временами, наблюдаемыми в эксперименте, а также результаты расчётов распределения интенсивности Гауссовых пучков в дальней зоне с использованием интеграла Френеля-Кирхгофа.
4. На основе нанопластин CdSe, выполнявших роль эмиттера, был изготовлен гибридный органо-неорганический светоизлучающий диод со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/2D CdSe/TAZ/Al с рабо-

чим напряжением 5.5 В. Анализ спектральных характеристик электролюминесценции устройства и фотолюминесценции его составляющих показал, что основными центрами люминесценции в данном устройстве являются именно планарные нанокристаллы CdSe. Кроме того, при оптимизации структур светодиодов было продемонстрировано, что на их электролюминесценцию оказывает существенное влияние выбор транспортных слоёв.

5. Для созданного светодиода с нанопластинами CdSe обнаружен красный сдвиг электролюминесценции 2D нанокристаллов относительно их фотолюминесценции на величину $\Delta E_{EL} = 30$ мэВ (~ 7 nm), который был объяснён проявлением эффектом Штарка для квантово-размерных нанобъектов.
6. Для полученного устройства и различных неорганических люминофоров 2D геометрии были проведёны колориметрические исследования. Оценка хроматических координат, основанная на спектральных характеристиках образцов, показывает, что при использовании 2D эмиттеров в светоизлучающих устройствах возможно существенное расширение цветового охвата дисплеев на их основе по сравнению с цветовым пространством sRGB.

Публикации автора по теме диссертации

Публикации в научных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus:

- A1. Ващенко А.А., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Селюков А.С., Васильев Р.Б., и Соколикова М.С. Органический светоизлучающий диод на основе плоского слоя полупроводниковых нанопластинок CdSe в качестве эмиттера // Письма в ЖЭТФ. — 2014. — сен. — Т. 100, № 2. — С. 94–98. — URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/2049/article_30851.pdf.
- A2. Васильев Р.Б., Соколикова М.С., Витухновский А.Г., Амброзевич С.А., Селюков А.С., и Лебедев В.С. Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe // Квантовая Электроника. — 2015. — сен. — Т. 45, № 9. — С. 853–857.

- А3. Селюков А.С., Витухновский А.Г., Лебедев В.С., Ващенко А.А., Васильев Р.Б., и Соколикowa М.С. Электролюминесценция коллоидных квазидвумерных полупроводниковых наноструктур CdSe в гибридном светоизлучающем диоде // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. — 2015. — апр. — Т. 147, № 4. — С. 687–701. — URL: http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/r_147_687.pdf.
- А4. Vitukhnovsky A.G., Lebedev V.S., Selyukov A.S., Vashchenko A.A., Vasiliev R.B., and Sokolikova M.S. Electroluminescence from colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets in hybrid organic–inorganic light emitting diode // Chemical Physics Letters. — 2015. — jan. — Vol. 619. — Pp. 185–188. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.002>.
- А5. Селюков А.С., Исаев А.А., Витухновский А.Г., Литвак В.Л., Кацаба А.В., Коршунов В.М., и Васильев Р.Б. Нелинейно-оптический отклик нанокристаллов CdSe планарной и сферической геометрии // Физика и Техника Полупроводников. — 2016. — июл. — Т. 50, № 7. — С. 947–950. — URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43299>.

Публикации в материалах, трудах и тезисах докладов конференций:

- Б1. Селюков А.С., Кацаба А.В., Амброзевич С.А. и др. Люминесценция нанопластинок и наносвитков CdSe // Тезисы лекций и докладов XIV Международной молодёжной конференции по люминесценции и лазерной физике. — Иркутск: 2014. — С. 119–120.
- Б2. Селюков А.С., Витухновский А.Г., Лебедев В.С. и др. Полупроводниковые нанопластины – новый класс низкоразмерных объектов. Фото- и электрофизические свойства // Сборник трудов XV Школы молодых учёных «Актуальные проблемы физики». — Москва: 2014. — С. 220–221.
- Б3. Селюков А.С., Кацаба А.В., Амброзевич С.А. и др. Люминесценция нанопластин и наносвитков CdSe // Сборник трудов Восьмой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в физике». — Т. Часть III. — Москва: 2015. — С. 5–6.

- Б4. *Селюков А.С., Витухновский А.Г., Лебедев В.С. и др.* Органический светоизлучающий диод на основе нанопластин CdSe // Сборник трудов Восьмой Всероссийской конференции «Необратимые процессы в физике». — Т. Часть III. — Москва: 2015. — С. 7–9.
- Б5. *Селюков А.С., Амброзевич С.А., Витухновский А.Г. и др.* Оптические свойства наносвистков CdSe // Сборник трудов 18-ой международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». — Ульяновск: 2015. — С. 175–177.
- Б6. *Литвак В.Л., Селюков А.С., Амброзевич С.А., Соколикова М.С.* Оптические свойства скрученных наноструктур CdSe // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015». — Москва: 2015. — URL: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_27_7101.htm.
- Б7. *Соловей В.Р., Селюков А.С., Ващенко А.А., Соколикова М.С.* Электролюминесценция наноструктур CdSe планарной геометрии // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015». — Москва: 2015. — URL: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_27_7101.htm.
- Б8. *Селюков А.С., Ващенко А.А., Лебедев В.С. и др.* Электролюминесценция планарных наноструктур CdSe // Тезисы докладов IV Международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». — Т. Часть I. — Москва: 2015. — С. 175–177.
- Б9. *Федянин В.В., Селюков А.С., Кацаба А.В. и др.* Оптическая спектроскопия наноструктур CdSe, свёрнутых в спираль // Тезисы докладов IV Международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». — Т. Часть I. — Москва: 2015. — С. 175–177.
- Б10. *Соловей В.Р., Селюков А.С., Ващенко А.А., Амброзевич С.А.* Перспективы использования коллоидных нанокристаллов различной геометрии в органических светоизлучающих диодах // Сборник тезисов докла-

дов Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016». — Т. Том 2. — Москва: 2016. — С. 50–51.

- Б11. *Коршунов В.М., Селюков А.С., Кацаба А.В.* Нелинейно-оптический отклик планарных и сферических нанокристаллов CdSe // Сборник тезисов докладов Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016». — Т. Том 2. — Москва: 2016. — С. 48–49.
- Б12. *Литвак В.Л., Селюков А.С., Ващенко А.А. и др.* Коллоидные нанокристаллы различной геометрии для органических светоизлучающих диодов // Тезисы докладов V Международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». — Т. Часть 1. — Москва: 2016. — С. 270–272.
- Б13. *Коршунов В.М., Селюков А.С., Исаев А.А. и др.* Нелинейно-оптический отклик планарных и сферических нанокристаллов CdSe // Тезисы докладов V Международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». — Т. Часть 1. — Москва: 2016. — С. 262–264.

Список литературы

1. *Adachi C., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R.* Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device // *Journal of Applied Physics*. — 2001. — nov. — Vol. 90, no. 10. — Pp. 5048–5051. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.1409582>.
2. *Sun Y., Forrest S.R.* High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers // *Applied Physics Letters*. — 2007. — dec. — Vol. 91, no. 26. — P. 263503. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.2827178>.
3. *Wu C.-C., Lin Y.-T., Wong K.-T. et al.* Efficient Organic Blue-Light-Emitting Devices with Double Confinement on Terfluorenes with Ambipolar Carrier Transport Properties // *Advanced Materials*. — 2004. — jan. — Vol. 16, no. 1. — Pp. 61–65. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.200305619>.

4. *Tang C.W., VanSlyke S.A.* Organic electroluminescent diodes // *Applied Physics Letters*. — 1987. — sep. — Vol. 51, no. 12. — Pp. 913–915. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
5. *Ekimov A.I., Onushchenko A.A.* Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals // *JETP Letters*. — 1981. — Vol. 34. — Pp. 345–349. — URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1517/article_23187.pdf.
6. *Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G.* Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *Journal of the American Chemical Society*. — 1993. — Vol. 115, no. 19. — Pp. 8706–8715. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00072a025>.
7. *Peng X., Manna L., Yang W. et al.* Shape control of CdSe nanocrystals // *Nature*. — 2000. — Vol. 404, no. 6773. — P. 59.
8. *Vitukhnovsky A.G., Shul'ga A.S., Ambrozevich S.A. et al.* Effect of branching of tetrapod-shaped CdTe/CdSe nanocrystal heterostructures on their luminescence // *Physics Letters A*. — 2009. — jun. — Vol. 373, no. 26. — Pp. 2287–2290. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.04.053>.
9. *Talapin D.V., Nelson J.H., Shevchenko E.V. andl Aloni S. et al.* Seeded Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Nanoheterostructures with Rod and Tetrapod Morphologies // *Nano Letters*. — 2007. — oct. — Vol. 7, no. 10. — Pp. 2951–2959. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl072003g>.
10. *Anikeeva P.O., Halpert J.E., Bawendi M.G., Bulović V.* Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum // *Nano Letters*. — 2009. — jul. — Vol. 9, no. 7. — Pp. 2532–2536. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl9002969>.
11. *Qian L., Zheng Y., Xue J., Holloway P.H.* Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures // *Nature Photonics*. — 2011. — aug. — Vol. 5, no. 9. — Pp. 543–548. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.171>.

12. Kwak J., Bae W.K., Lee D. et al. Bright and Efficient Full-Color Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using an Inverted Device Structure // *Nano Letters*. — 2012. — may. — Vol. 12, no. 5. — Pp. 2362–2366. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl3003254>.
13. Song K.W., Costi R., Bulović V. Electrophoretic Deposition of CdSe/ZnS Quantum Dots for Light-Emitting Devices // *Advanced Materials*. — 2012. — dec. — Vol. 25, no. 10. — Pp. 1420–1423. — URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201203079>.
14. Shen H., Cao W., Shewmon N.T. et al. High-Efficiency, Low Turn-on Voltage Blue-Violet Quantum-Dot-Based Light-Emitting Diodes // *Nano Letters*. — 2015. — feb. — Vol. 15, no. 2. — Pp. 1211–1216. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl504328f>.
15. Lee K.-H., Han C.-Y., Kang H.-D. et al. Highly Efficient, Color-Reproducible Full-Color Electroluminescent Devices Based on Red/Green/Blue Quantum Dot-Mixed Multilayer // *ACS Nano*. — 2015. — nov. — Vol. 9, no. 11. — Pp. 10941–10949. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05513>.
16. Chen Z., Nadal B., Mahler B. et al. Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence // *Advanced Functional Materials*. — 2013. — jul. — Vol. 24, no. 3. — Pp. 295–302. — URL: <https://doi.org/10.1002/adfm.201301711>.
17. Fan F., Kanjanaboos P., Saravanapavanantham M. et al. Colloidal CdSe_{1-x}S_xNanoplatelets with Narrow and Continuously-Tunable Electroluminescence // *Nano Letters*. — 2015. — jul. — Vol. 15, no. 7. — Pp. 4611–4615. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01233>.
18. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — dec. — Vol. 130, no. 49. — Pp. 16504–16505. — URL: <https://doi.org/10.1021/ja807724e>.
19. Mahler B., Nadal B., Bouet C. et al. Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — nov.

— Vol. 134, no. 45. — Pp. 18591–18598. — URL: <https://doi.org/10.1021/ja307944d>.

20. *Poles E., Selmarten D.C., Mičić O.I., Nozik A.J.* Anti-Stokes photoluminescence in colloidal semiconductor quantum dots // *Applied Physics Letters*. — 1999. — aug. — Vol. 75, no. 7. — Pp. 971–973. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.124570>.
21. *Biadala L., Liium F., Tessier M.D. et al.* Recombination Dynamics of Band Edge Excitons in Quasi-Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets // *Nano Letters*. — 2014. — mar. — Vol. 14, no. 3. — Pp. 1134–1139. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl403311n>.
22. *Ekimov A.I., Kudryavtsev I.A., Efros Al.L. et al.* Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions // *Journal of the Optical Society of America B*. — 1993. — jan. — Vol. 10, no. 1. — P. 100. — URL: <https://doi.org/10.1364/josab.10.000100>.