

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАЗИДВУМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР CdSe В ГИБРИДНОМ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩЕМ ДИОДЕ

А. С. Селюков^a, А. Г. Витухновский^{a,b,c}, В. С. Лебедев^{a,c},*

А. А. Ващенко^a, Р. Б. Васильев^d, М. С. Соколова^d

^a *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^b *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия*

^c *Московский физико-технический институт (государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^d *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 13 октября 2014 г.

Представлены результаты исследования синтезированных в работе квазидвумерных наноструктур, представляющих собой полупроводниковые коллоидные нанопластинки CdSe с характерным продольным размером 20–70 нм и толщиной в несколько атомных слоев. Методами ТЕМ- и АФМ-микроскопии и рентгеновской дифракции изучена их морфология, определены кристаллическая структура и размеры. При комнатных и криогенных температурах исследованы спектры и кинетика фотолюминесценции таких наноструктур (квантовых ям). С использованием органических материалов TAZ и TPD, составляющих соответственно электронный и дырочный транспортные слои, разработан гибридный светоизлучающий диод, который функционирует на основе нанопластинок CdSe в качестве плоского активного элемента (эмиттера). Получены спектральные и вольт-амперные характеристики созданного устройства с длиной волны излучения $\lambda = 515$ нм. Напряжение включения устройства составило 5.5 В (видимое проявление свечения). Использование подобного типа квазидвумерных наноструктур является перспективным для создания гибридных светодиодов с чистым цветом и низкими рабочими напряжениями.

DOI: 10.7868/S0044451015040035

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие нанофотоники тесно связано с разработкой новых композитных наноматериалов и с изучением фундаментальных механизмов их взаимодействия с оптическим излучением. Проведение фундаментальных исследований оптических свойств композитных материалов необходимо для решения ряда актуальных задач субволновой оптики [1–4] и для многочисленных приложений в на-

нотехнологии [5–9]. Новые композитные материалы и гибридные наноструктуры широко используются для создания на их основе фотонных и оптоэлектронных устройств будущего поколения, таких как солнечные батареи [10–13], светоизлучающие диоды [14–16] и нанолазеры [17–19]. Композитные наноматериалы используются для разработки фотонных переключателей [20, 21], биосенсоров [22], нановолноводов [23–26] и металлизированных оптических зондов ближнего поля с диэлектрической [27–30] и полупроводниковой [31–33] сердцевиной, предназначенных для создания локализованных на нанометровых масштабах световых полей.

*E-mail: vslebedev.mobile@gmail.com

Особый интерес для оптоэлектроники представляют разнообразные композитные наноматериалы различного состава, формы и размеров, состоящие из неорганической и органической компонент [34, 35]. Это связано с тем, что органические полупроводниковые материалы являются менее дорогими для многих приложений, чем их неорганические аналоги, а также с тем, что многие органические материалы обладают уникальными оптическими и электрофизическими свойствами. Большое число работ выполнено, в частности, по исследованию разнообразных эффектов взаимодействия света с гибридными металлоорганическими наноструктурами, в том числе с двухкомпонентными и трехкомпонентными наночастицами сферической формы [36–43] и в форме нанопалочек [44–46], содержащими металлы и молекулярные J-агрегаты органических красителей.

Наряду с этим во многих ведущих научно-технологических центрах интенсивно проводятся фундаментальные и прикладные исследования, нацеленные на разработку фотонных и оптоэлектронных устройств, которые функционируют на основе композитных материалов, содержащих органические компоненты и коллоидные полупроводниковые нанокристаллы различной формы и размеров. Это обусловлено уникальными оптическими свойствами полупроводниковых нанокристаллов и возможностями эффективного управления ими благодаря наличию квантоворазмерных явлений и эффектов формы. В частности, широко исследуются процессы и механизмы фото- и электролюминесценции коллоидных нанокристаллов сферической формы (CdSe, CdS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, ZnSe/CdSe/ZnS и др.), внедренных в органические матрицы. Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы и органические материалы успешно применяются для создания гибридных фотовольтаических элементов [47–50]. Большое количество работ было посвящено разработкам и исследованиям гибридных светоизлучающих диодов на основе плоского излучающего слоя квантовых точек в качестве эмиттера, расположенного между электронным и дырочным органическими транспортными слоями диода. Плоский слой квантовых точек, расположенный между электронным и дырочным слоями диода (или несколько смещенный внутрь того или иного органического транспортного слоя), выполняет при этом роль активного «излучающего» элемента светоизлучающего устройства. Большинство из этих работ по созданию органических светоизлучающих диодов на квантовых точках (QD-OLED) было проведено с использова-

нием квантовых точек сферической формы как однородных (т.е. только с ядром без внешнего покрытия), так и композитных типа «ядро-оболочка» и ядро с двойной оболочкой (CdZnSe, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, ZnSe/CdSe/ZnS и др.) [51–58]. Проводились также работы по изучению электролюминесценции гибридных светодиодов (QD-LED), созданных на основе коллоидных полупроводниковых наноструктур CdSe/CdS в форме тетрапода [59].

В отличие от получивших широкое распространение сферических квантовых точек, а также нанокристаллов в форме тетраподов [59], в нескольких недавних работах были синтезированы полупроводниковые коллоидные квазидвумерные наноструктуры — нанопластины (CdSe, CdS, CdTe, CdSe/CdS, CdSe/CdZnS) с поперечным размером в несколько атомных слоев и с характерным продольным размером 30–200 нм [60–64]. В силу квантового конфайнмента положения пиков фотолуминесценции таких квазидвумерных наноструктур сильно зависят от их толщины, а время жизни флуоресценции оказывается чрезвычайно коротким из-за гигантской силы осциллятора перехода [65]. Благодаря равномерной толщине нанопластинок их спектры фотолуминесценции оказываются очень узкими, так что спектральные ширины на полувысоте (FWHM) составляют величины $\Delta\lambda = 5\text{--}10$ нм и $\Delta\lambda = 20$ нм при $T = 300$ К [60, 62] соответственно для однокомпонентных нанопластинок (CdSe, CdS, CdTe) и для нанопластинок, состоящих из ядра и оболочки (например, CdSe/CdZnS). Все эти свойства оказываются весьма привлекательными для использования созданного из таких нанопластинок плоского неорганического слоя в качестве активного «излучающего» элемента в органическом светодиоде. Это было продемонстрировано недавно в работе [66], в которой был создан светодиод на основе слоя (толщиной 30–40 нм) нанопластинок CdSe/CdZnS, в которых ядро CdSe толщиной 1.2 нм было покрыто внешней оболочкой CdZnS толщиной 2 нм. В качестве электронного транспортного слоя диода использовался слой наночастиц ZnO толщиной 60 нм, а дырочным транспортным слоем являлись органические полупроводниковые полимеры: PVK ($\ell = 20\text{--}30$ нм) или РТРД ($\ell = 30\text{--}40$ нм). Кроме того, эти новые квазидвумерные наноструктуры могут найти применение для изготовления других новых устройств: эффективных гибридных транзисторов на основе органических и неорганических структур и фотовольтаических элементов.

В данной работе был проведен синтез квазидвумерных наноструктур в виде однокомпонентных

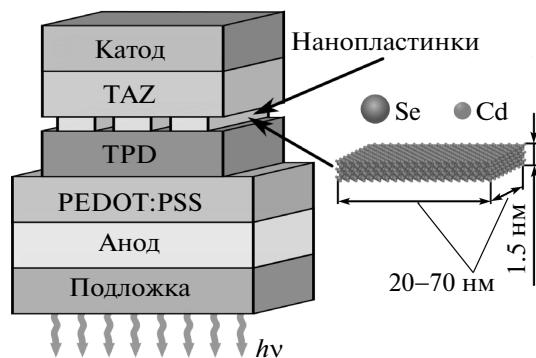


Рис. 1. Схематическое изображение светодиода NPL-OLED, состоящего из катода (Al); стеклянной подложки с нанесенными на нее прозрачным анодом (ITO) и слоем PEDOT:PSS, из которого в активные слои инжектируются дырки; органических транспортных слоев TAZ (e -слой) и TPD (p -слой); излучающего слоя нанопластинок CdSe

нанопластинок CdSe. Получены их спектры и изучена кинетика фотолюминесценции при комнатных и криогенных температурах. При использовании таких нанопластинок в качестве плоского активного элемента (эмиттера) нами разработан новый гибридный органический светодиод, Nanoplatelet — Organic Light Emitting Diode (NPL-OLED), с длиной волны излучения $\lambda = 515$ нм. В отличие от устройства [66], созданный нами светодиод функционирует на основе однокомпонентных нанопластинок CdSe (без внешней оболочки), а не нанопластинок типа ядро/оболочка. Это может иметь определенные преимущества для создания светодиодов с чистым цветом, так как спектры фотолюминесценции однокомпонентных полупроводниковых нанопластинок оказываются существенно более узкими по сравнению с нанопластинками, построенными по типу ядро/оболочка. Кроме того, из-за отсутствия внешней оболочки барьер для инжекции носителей заряда в однокомпонентные нанопластинки CdSe оказывается ниже, чем для композитных нанопластинок CdSe/CdZnS. Поэтому можно ожидать, что в перспективе светодиоды, созданные на основе однокомпонентных нанопластинок, смогут функционировать при меньших рабочих напряжениях. Отметим также, что в созданном нами светодиоде (см. рис. 1) в качестве электронного и дырочного транспортных слоев используются чисто органические материалы: TAZ [3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole] и TPD [N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,

N'-bis(phenyl)-benzidine]. Это вносит определенную специфику в скорость и механизм передачи энергии экситонного возбуждения слою нанопластинок, выполняющему роль эмиттера в гибридном светодиоде.

2. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОПЛАСТИНОК

В настоящее время методы синтеза нанокристаллов дополнились подходом к получению квазидвумерных атомно-тонких полупроводниковых наночастиц халькогенидов кадмия [67], представляющих собой новый класс полупроводниковых наноматериалов. Квазидвумерные наночастицы имеют строго фиксированную толщину, кратную целому числу (3–5) монослоев (ML). В отличие от сферических квантовых точек, для которых спектральная ширина полос поглощения и люминесценции определяется распределением частиц по размерам, для квазидвумерных наночастиц ширина полос рекордно мала — единицы нанометров [60]. Это может представлять большой интерес для создания светозлучающих диодов и фотодетекторов. Наблюдение выраженных, узких полос электронных переходов, равно как и возможность получения популяций наночастиц с одной толщиной делает данные объекты очень интересными и позволяет рассматривать их как новый класс наноструктур. Однако подходы к получению таких двумерных атомно-тонких нанобъектов в растворах остаются разработанными в малой степени. Опубликован синтез атомно-тонких наночастиц CdSe [60, 68], CdS [69] и CdTe [67] с использованием карбоксилатов кадмия. Квазидвумерные наночастицы получены путем роста в коллоидном растворе в неполярном растворителе октадецене в присутствии стабилизаторов — длинноцепочечных карбоновых кислот. Катионным прекурсором являются длинноцепочечные карбоксилаты кадмия, причем формирование двумерной морфологии прототируется присутствием ацетата кадмия.

2.1. Методика синтеза квазидвумерных наноструктур

Нанопластинки CdSe были получены нами по методике, аналогичной описанной в работах [60, 64]. Синтез проводился в некоординирующем растворителе октадецене, в инертной атмосфере, в качестве стабилизатора выступала олеиновая кислота. Прекурсорами кадмия и селена служили предваритель-

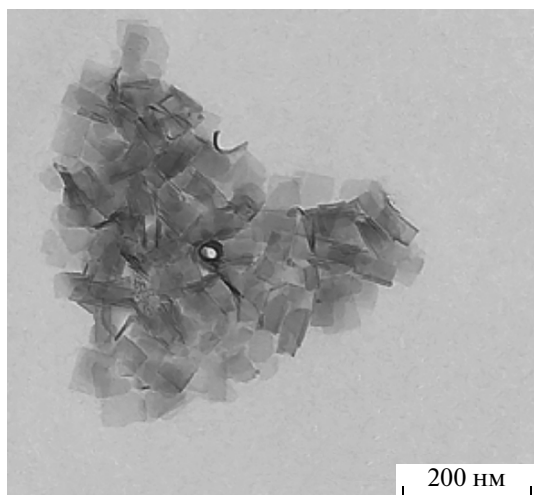


Рис. 2. Характерное ТЕМ-изображение синтезированных в работе полупроводниковых коллоидных нанопластинок CdSe

но приготовленные олеат кадмия и 0.1 М раствор селена в октадецене Se-ODE. Олеат кадмия был получен из ацетата кадмия и олеиновой кислоты, Se-ODE получался растворением селена в октадецене при $T = 220^\circ\text{C}$. При синтезе нанопластинок CdSe в предварительно дегазированный октадецен помещалась смесь олеата кадмия и селенового прекурсора, мольное отношение $[\text{Cd}]/[\text{Se}] = 4/1$. Смесь нагревалась в токе аргона при постоянном перемешивании до требуемой температуры, варьирувавшейся в диапазоне $170\text{--}250^\circ\text{C}$. При этой температуре в колбу добавлялась дополнительная порция ацетата кадмия. Затем при энергичном перемешивании реакционная смесь доводилась до температуры роста нанопластинок ($170\text{--}250^\circ\text{C}$). По истечении времени роста нанопластинок к реакционной смеси добавлялся 1 мл олеиновой кислоты, после чего смесь охлаждалась. Из реакционной смеси нанопластины осаждались с помощью ацетона, а затем переводились в гексан.

2.2. ТЕМ-изображения, структура и размеры пластинок

Синтезированные наноструктуры имели квазидвумерную морфологию и представляли собой пластинки прямоугольной формы с высокой однородностью формы и толщины (см. рис. 2). Нанопластины могут быть получены в виде популяций наночастиц строго определенной толщины. Толщины нанопластинок, относящихся к разным популяциям, различаются на целое число монослоев

CdSe. В данной работе получены три популяции квазидвумерных наночастиц CdSe с фиксированной толщиной: 1.2, 1.5 и 1.8 нм (в зависимости от условий синтеза), что соответствует 3–5 монослоям CdSe, при этом латеральный размер наночастиц составил от 20 до 70 нм. Результаты рентгеновских исследований показывают, что полученные нанопластины имеют кубическую кристаллическую структуру (типа сфалерита), поскольку экспериментальные максимумы на дифрактограмме (см. рис. 3) достаточно точно соответствуют положению пиков для объемного CdSe с кубической структурой. Толщина нанопластинок 1.5 нм, соответствующая 4 монослоям CdSe, была оценена при помощи атомно-силовой микроскопии (см. рис. 4). Остальные толщины квазидвумерных наночастиц были оценены из предположения, что между собой толщины нанопластинок различаются на 1 монослой CdSe, т. е. на половину постоянной решетки объемного CdSe (0.3 нм).

3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПЛАСТИНОК

3.1. Эксперимент

Спектры фотолюминесценции нанопластинок CdSe были зарегистрированы при помощи спектрометра Ocean Optics Maya Pro 2000 (рабочий диапазон длин волн: 200–1100 нм). Спектрометр был прокалиброван при помощи вольфрамовой лампы с целью учесть неодинаковую чувствительность прибора к излучению различных длин волн. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant 800-B (длина волны излучения — 405 нм, частота повторения импульсов — 40 МГц, длительность импульса — 75 пс). Исследуемый образец представлял собой покровное стекло с нанесенными на него из раствора в гексане нанопластинками CdSe. Спектр поглощения раствора нанопластинок CdSe в гексане был зарегистрирован при помощи спектрофотометра Specord M40. Для проведения эксперимента раствор был помещен в кварцевую кювету, установленную в кюветное отделение спектрофотометра.

С помощью метода время-коррелированного счета одиночных фотонов в работе были получены кривые затухания фотолюминесценции для всех трех типов синтезированных нанопластинок CdSe. Для измерений использовалась система счета одиночных

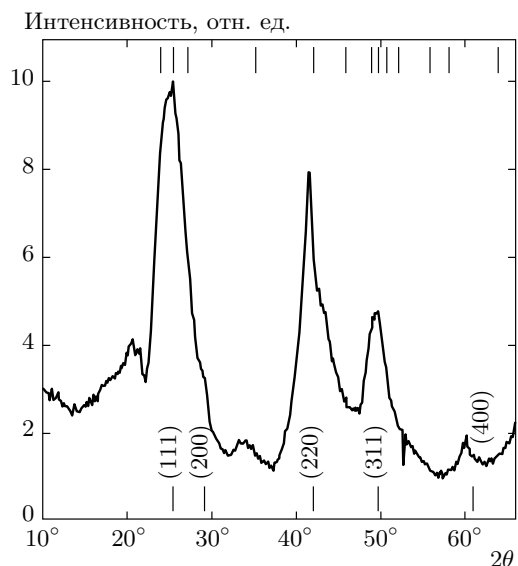


Рис. 3. Характерная дифрактограмма синтезированных нанопластинок CdSe. Штрихами показаны дифракционные максимумы для объемного CdSe с различными кристаллическими структурами: сверху — с гексагональной структурой, снизу — с кубической структурой

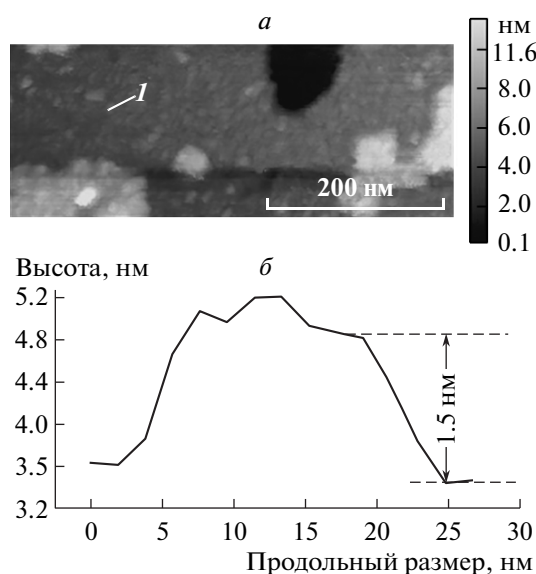


Рис. 4. а) AFM-изображение ансамбля квазидвумерных наночастиц CdSe. б) — Профиль отдельной нанопластинки

фотонов PicoQuant TimeHarp 100. Эта система имеет 4096 активных каналов и позволяет варьировать их ширину в диапазоне 35–1120 пс, таким образом, она дает возможность получать кривые затуха-

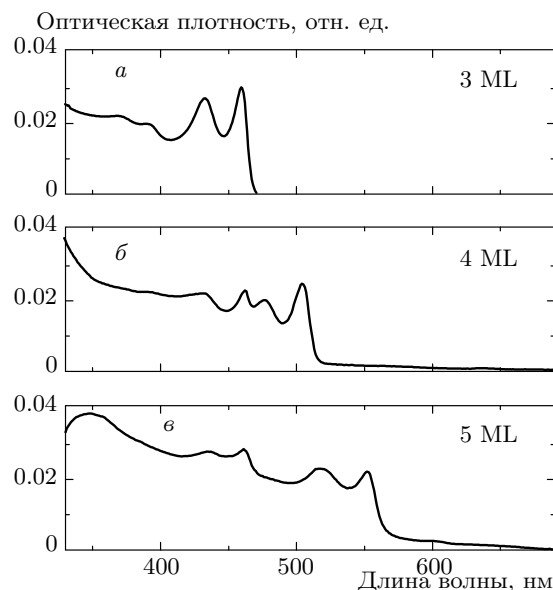


Рис. 5. Спектры поглощения света для нанопластинок, состоящих из 3, 4 и 5 монослоев CdSe, для раствора в гексане (соответственно рис. а, б, в)

хания люминесценции на временных интервалах от 120 нс до 4.5 мкс. Аппаратная функция при минимально возможной ширине канала составляет около 350 пс. В качестве источника возбуждения люминесценции, как и при регистрации спектров излучения, нами был использован полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant 800-B, работающий с частотой повторения импульсов 100 кГц. Одиночные фотоны регистрировались при помощи ФЭУ PicoQuant PMA-C 192-N-M, на входе которого был установлен монохроматор. Измерения проводились при ширине канала счета 35 пс.

3.2. Результаты эксперимента и сравнительный анализ полученных данных

3.2.1. Спектры фотопоглощения нанопластинок в растворе и в пленке

На рис. 5 представлены спектры поглощения растворов нанопластинок CdSe в гексане для трех различных образцов. В каждом образце присутствует доминирующая популяция нанопластинок одной толщины, которой соответствуют два пика в спектре поглощения, обусловленные переходами $1S_{hh}-1S_e$ (между зоной тяжелых дырок и зоной проводимости) и $1S_{lh}-1S_e$ (между зоной легких дырок и зоной проводимости). Остальные пики соответствуют нанопластинкам меньшей толщины, присутствующим

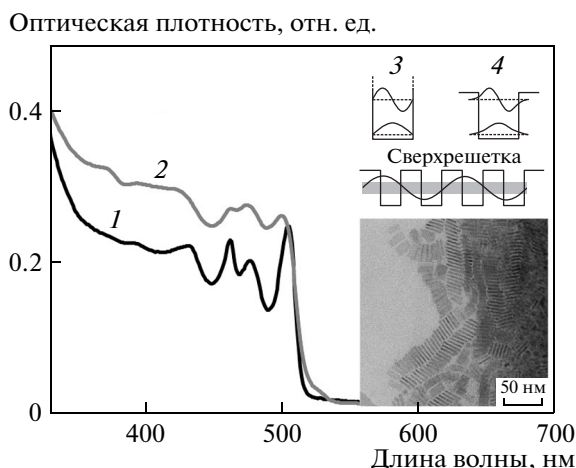


Рис. 6. Спектры поглощения света нанопластинок CdSe толщиной 4 монослоя в коллоидном растворе (кривая 1) и в пленке нанопластинок, высаженных из раствора в гексане на стеклянную подложку (кривая 2); 3 — квантовая яма с бесконечно высокими стенками, 4 — квантовая яма конечной глубины

в каждом из растворов в небольшой концентрации, и также обусловлены переходами $1S_{hh}-1S_e$ и $1S_{lh}-1S_e$. Следует отметить, что с увеличением толщины нанопластинок пики в спектре поглощения смещаются в более длинноволновую область, поскольку увеличение ширины квантовой ямы приводит к уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны. В табл. 1 для всех трех исследованных образцов приведены положения пиков поглощения и идентифицированы соответствующий им переход и толщина нанопластинок в монослоях.

Также нами проведено сравнение спектров поглощения нанопластинок CdSe толщиной 4 монослоя для тонкой пленки и раствора этих наночастиц в гексане (см. рис. 6). Обнаружено, что в случае тонкой пленки пики поглощения, обусловленные переходами $1S_{hh}-1S_e$ и $1S_{lh}-1S_e$, оказываются гораздо менее выраженными. В качестве объяснения этого эффекта может выступать тот факт, что при высаживании на подложку из раствора нанопластинок могут образовываться организованные структуры, «пакуясь» в столбики (см. ТЕМ на рис. 6) [61, 64]. В результате этого из-за конечности стенок квантовых ям волновые функции частиц, находящихся в них, проникают за пределы барьеров ямы. В таком случае волновые функции имеют не синусоидальный вид, а представляют собой функции Эйри. При расстоянии между квантовыми ямами порядка толщины одиночной ямы волновые функции

для частиц в соседних ямах могут перекрываться (см. рис. 6). Соответственно, частицы могут туннелировать между соседними ямами, что приводит к размытию экситонных резонансов. Следует отметить, что спектр поглощения нанопластинок в тонкой пленке сохранил ступенчатую структуру, характерную для двумерных полупроводниковых систем. Также для случая паковки нанопластинок в столбики в работе [61] рассматривалась возможность самопоглощения, поскольку при такой упаковке частицы прилегают друг к другу большими гранями.

3.2.2. Спектры и кинетика фотолюминесценции при комнатных и криогенных температурах

На рис. 7а представлены спектры фотолюминесценции нанопластинок CdSe толщиной 3 (кривая 1), 4 (кривая 2) и 5 монослоев (кривая 3), полученные при температуре $T = 300$ К. Максимумы межзонной люминесценции располагаются на длинах волн $\lambda = 461, 509, 558$ нм, ширины полос люминесценции (FWHM) составили 11, 12 и 16 нм. Следует отметить, что с увеличением толщины нанопластинок растет ширина полосы межзонной люминесценции. При сравнении с максимумами поглощения, соответствующими переходу $1S_{hh}-1S_e$, для трех исследованных образцов получены значения стоксовского сдвига соответственно $\Delta\lambda = 2, 5, 6$ нм. Эти значения являются довольно малыми по сравнению со стоксовскими сдвигами, характерными для квантовых точек, что объясняется малой энергией расщепления между «темным» и «светлым» экситонными состояниями в нанопластинках CdSe [71].

Кроме полос, обусловленных межзонной люминесценцией, в спектрах фотолюминесценции нанопластинок проявляются полосы, соответствующие люминесценции дефектных состояний. Эти полосы имеют следующие характеристики: для образца 1 — $\lambda_{max} = 630$ нм, FWHM = 118 нм, для образца 2 — $\lambda_{max} = 704$ нм, FWHM = 159 нм, для образца 3 — $\lambda_{max} = 748$ нм, FWHM = 173 нм.

На рис. 7б для сравнения приведены спектры фотолюминесценции нанопластинок CdSe/CdS и CdSe/CdZnS типа «ядро-оболочка», полученные в работах [62, 66]. Следует отметить, что для таких нанопластинок характерен существенный красный сдвиг максимума излучения относительно нанопластинок CdSe, составляющих их ядро. Так, нанопластинки CdSe/CdS были получены наращиванием на ядре CdSe толщиной 1.5 нм одного монослоя CdS, что привело к красному сдвигу максимума люминесценции: $512 \rightarrow 568$ нм,

Таблица 1. Характеризация спектров поглощения нанопластинок CdSe

Образец 1 (рис. 5а)					
Длина волны, нм	459	432	390	368	—
Толщина, монослой	3	3	2	2	—
Соответствующий переход	<i>hh-e</i>	<i>lh-e</i>	<i>hh-e</i>	<i>lh-e</i>	—
Образец 2 (рис. 5б)					
Длина волны, нм	504	477	461	431	393
Толщина, монослой	4	4	3	3	2
Соответствующий переход	<i>hh-e</i>	<i>lh-e</i>	<i>hh-e</i>	<i>lh-e</i>	<i>hh-e</i>
Образец 3 (рис. 5в)					
Длина волны, нм	552	517	461	435	—
Толщина, монослой	5	5	3	3	—
Соответствующий переход	<i>hh-e</i>	<i>lh-e</i>	<i>hh-e</i>	<i>lh-e</i>	—

а нанопластины CdSe/CdZnS — наращиванием на ядре CdS толщиной 1.2 нм оболочки CdZnS толщиной 2 нм, в этом случае имеется красный сдвиг $463 \rightarrow 643$ нм. Ширины полос межзонной люминесценции при этом составили соответственно 20 и 22 нм. Таким образом, нанопластины типа «ядро-оболочка» могут давать излучение с достаточно высокой степенью монохроматичности лишь в длинноволновой области видимого спектра, в то время как особый интерес представляют именно люминофоры с квазимонохроматическим излучением в коротковолновой области, такие как однокомпонентные нанопластины CdSe.

Для нанопластинок толщиной 3, 4 и 5 монослоев нами были получены кривые затухания фотолюминесценции в соответствующих максимумах излучения ($\lambda = 461, 509, 558$ нм) при температуре $T = 300$ К (см. рис. 8). Эти кривые могут быть аппроксимированы трехэкспоненциальной зависимостью

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 C_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (1)$$

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением толщины нанопластинок время релаксации возбужденных состояний увеличивается (табл. 2).

Нами было проведено сравнение фотофизических характеристик для нанопластинок толщиной

5 монослоев и сопоставимых по размеру (диаметру) квантовых точек (см. рис. 9а). Сравнение демонстрирует, что квантовые точки имеют существенно более широкую полосу межзонной люминесценции ($\text{FWHM} = 42$ нм) по сравнению с наиболее широкой из полученных полос межзонной люминесценции для нанопластинок ($\text{FWHM} = 16$ нм). Это указывает, что нанопластины являются гораздо более перспективным материалом, нежели квантовые точки, для получения чистых цветов в электролюминесценции гибридных OLED. Также для этих двух образцов нами было проведено сравнение кривых затухания люминесценции при $T = 300$ К (см. рис. 9б). Обе кривые могут быть аппроксимированы согласно формуле (1), результаты аппроксимации приведены в табл. 3.

Полученные времена затухания свидетельствуют о том, что релаксация возбужденных состояний в нанопластинах CdSe происходит быстрее, чем в сопоставимых по размеру квантовых точках, поэтому можно ожидать, что значение квантового выхода фотолюминесценции нанопластинок CdSe будет превышать соответствующее значение для квантовых точек из того же материала, а следовательно, гибридные OLED, использующие в качестве активного излучающего элемента слой нанопластинок CdSe, могут обладать более высокой внешней квантовой эффективностью по сравнению с OLED на квантовых точках.

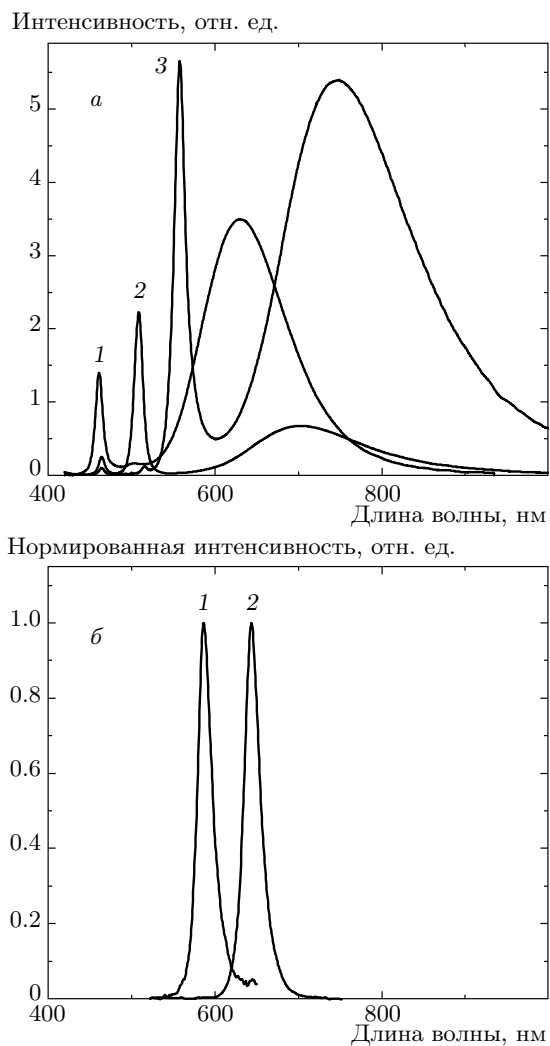


Рис. 7. Сравнение спектров фотолюминесценции непокрытых полупроводниковых нанопластинок CdSe различной толщины (кривые 1, 2 и 3 на рис. а соответствуют значениям $N = 3, 4, 5$ монослоев) со спектрами фотолюминесценции нанопластинок типа «ядро-оболочка» CdSe/CdS [62] (кривая 1 на рис. б) и CdSe/CdZnS [66] (кривая 2 на рис. б)

Для нанопластинок толщиной 4 монослоя были измерены спектры фотолюминесценции при температурах в диапазоне 300 К–85 К (при охлаждении) (см. рис. 10а) и кривые затухания фотолюминесценции — при $T = 300, 85$ К (см. рис. 10б).

Обратим внимание, что в спектрах фотолюминесценции происходит коротковолновый сдвиг максимума люминесценции (от 511 нм до 501 нм) при понижении температуры (рис. 10а). Эффект объясняется ослаблением экситон-фононного взаимодей-

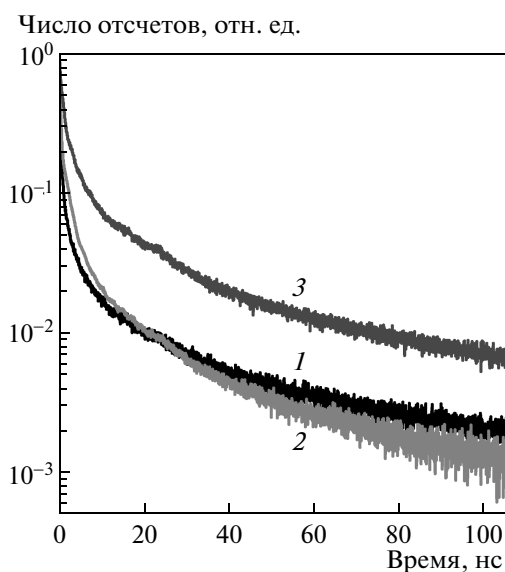


Рис. 8. Вид кривых затухания фотолюминесценции при различной толщине полупроводниковых нанопластинок CdSe (кривые 1, 2 и 3 соответствуют $N = 3, 4, 5$ монослоев). Числа отсчетов фотонов нормированы на единицу

Таблица 2. Параметры трехэкспоненциального разложения кривых затухания люминесценции для нанопластинок толщиной 3, 4 и 5 монослоев при $T = 300$ К

i	3 ML (461 нм)		4 ML (509 нм)		5 ML (558 нм)	
	C_i	$\tau_i, \text{нс}$	C_i	$\tau_i, \text{нс}$	C_i	$\tau_i, \text{нс}$
1	0.112	1.65	0.247	1.78	0.388	2.19
2	0.026	10.76	0.036	11.03	0.105	14.66
3	0.008	71.82	0.007	60.37	0.014	69.95

ствия [72]. При понижении температуры растет также интегральная интенсивность пика, обусловленного межзонной люминесценцией (см. вставку на рис. 10а). В свою очередь, при понижении температуры уменьшается время жизни возбужденных состояний (см. рис. 10б). В табл. 4 приведены результаты аппроксимации кривых затухания люминесценции, полученных при температурах $T = 300$ К и $T = 85$ К, трехэкспоненциальной зависимостью (1).

Отмеченный рост интегральной интенсивности люминесценции и уменьшение времени жизни возбужденных состояний при понижении температуры означают, что для нанопластинок, как и для других

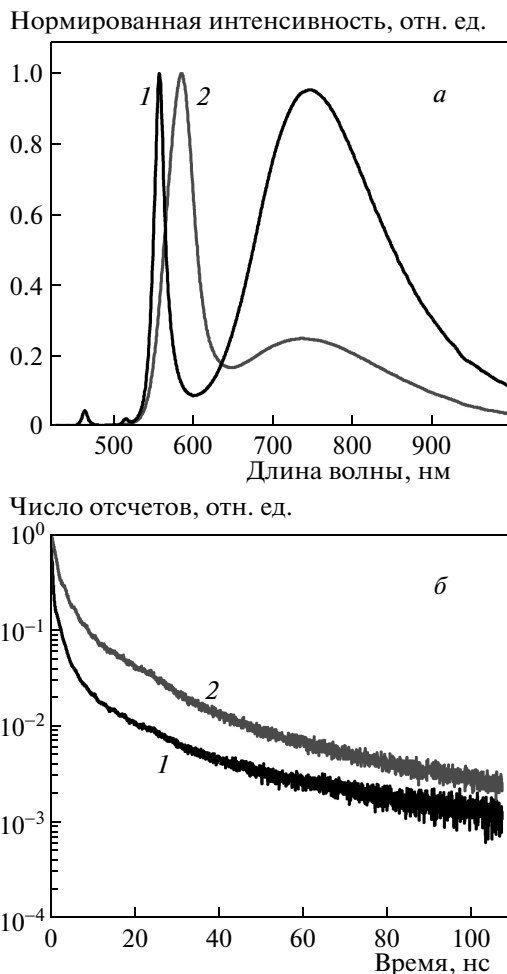


Рис. 9. Сравнение спектров и кинетики затухания фотолюминесценции полупроводниковых нанопластинок CdSe (кривые 1) и квантовых точек CdSe сопоставимого диаметра (кривые 2): а — спектры фотолюминесценции, б — кривые затухания люминесценции. Числа отсчетов фотонов нормированы на единицу

Таблица 3. Параметры трехэкспоненциального разложения кривых затухания люминесценции для нанопластинок и квантовых точек сравнимого диаметра при $T = 300$ К

i	Нанопластинки		Квантовые точки	
	C_i	τ_i , нс	C_i	τ_i , нс
1	0.247	1.78	0.583	2.27
2	0.036	11.03	0.152	12.70
3	0.007	60.37	0.013	66.29

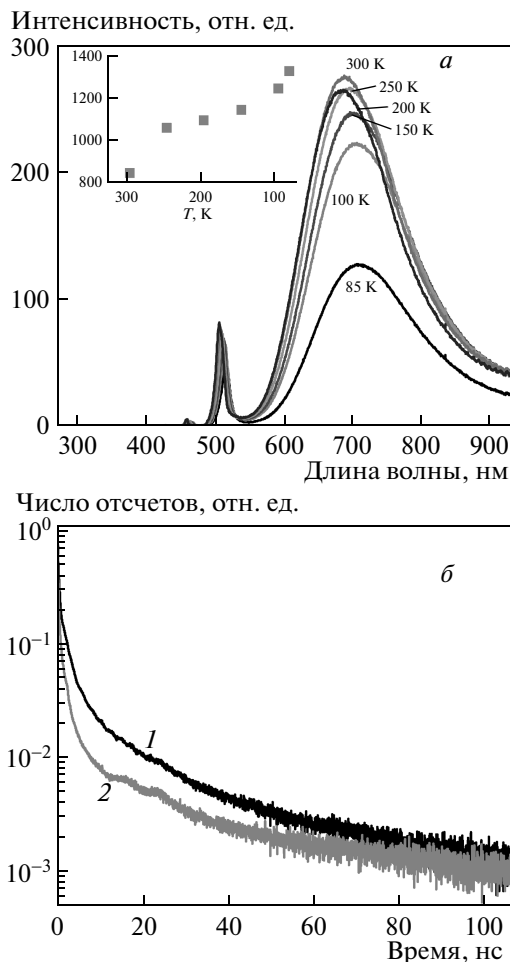


Рис. 10. а) Спектры фотолюминесценции нанопластинок CdSe ($\ell = 1.5$ нм) при различных температурах. Вставка: температурная зависимость интегральной интенсивности пика межзонной люминесценции. б) Кривые затухания люминесценции при $T = 300$ К (1) и $T = 85$ К (2). Числа отсчетов фотонов нормированы на единицу

Таблица 4. Параметры трехэкспоненциального разложения кривых затухания люминесценции для нанопластинок CdSe толщиной 4 монослоя при $T = 300$ К и $T = 85$ К

i	$T = 300$ К		$T = 85$ К	
	C_i	τ_i , нс	C_i	τ_i , нс
1	0.247	1.78	0.148	1.41
2	0.036	11.03	0.012	14.65
3	0.007	60.37	0.003	118.47

квантовых ям, характерен эффект гигантской силы осциллятора перехода [65].

4. ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО АКТИВНОГО И ОРГАНИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ СЛОЕВ СВЕТОДИОДОВ

4.1. Устройство гибридных светоизлучающих диодов

При исследовании электролюминесценции нанопластинок CdSe было изготовлено несколько образцов органических светодиодов с различной структурой. В качестве электротранспортных слоев (ETL) нами были использованы TAZ или Alq₃ [(Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)], дырочнопроводящим слоем (HTL) служил TAZ, а PEDOT:PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)] выступал в качестве слоя, из которого в активные слои устройств инжектировались дырки (HIL), активный излучающий слой устройств формировался из нанопластинок CdSe толщиной 4 монослоя. Все органические материалы, применявшиеся для изготовления светодиодов, были использованы без дополнительной очистки.

Исходные подложки ITO промывались в спиртовом растворе гидроксида натрия и несколько раз в бидистиллированной воде, затем высушивались в потоке сжатого воздуха. На подложки ITO для сглаживания их поверхности методом “spin-coating” наносился органический полимер PEDOT:PSS, выступавший также в роли дополнительного буферного слоя для дырок. Затем подложки высушивались на воздухе при $T = 90^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Раствор нанопластинок в толуоле смешивался с раствором TPD (5 г/л) в толуоле. Затем полученная смесь наносилась методом “spin-coating” при скорости вращения центрифуги 2000 об/мин. Толщина композитного слоя при этом составила около 10 нм. Далее подложки высушивались в аргоновой атмосфере при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Слои электропроводящих материалов Alq₃ и TAZ наносились методом термического напыления в вакууме, скорость и толщина напыления контролировалась при помощи отградуированного микрокварцевого резонатора. Далее на подложки через маску производилось напыление Al-контакта. В местах пересечения ITO и алюминия формировался пиксель — светящаяся область органического диода. Площадь пикселя составляла 16 мм². Нами было изготовлено 3 органических светодиода со следующими структурами:

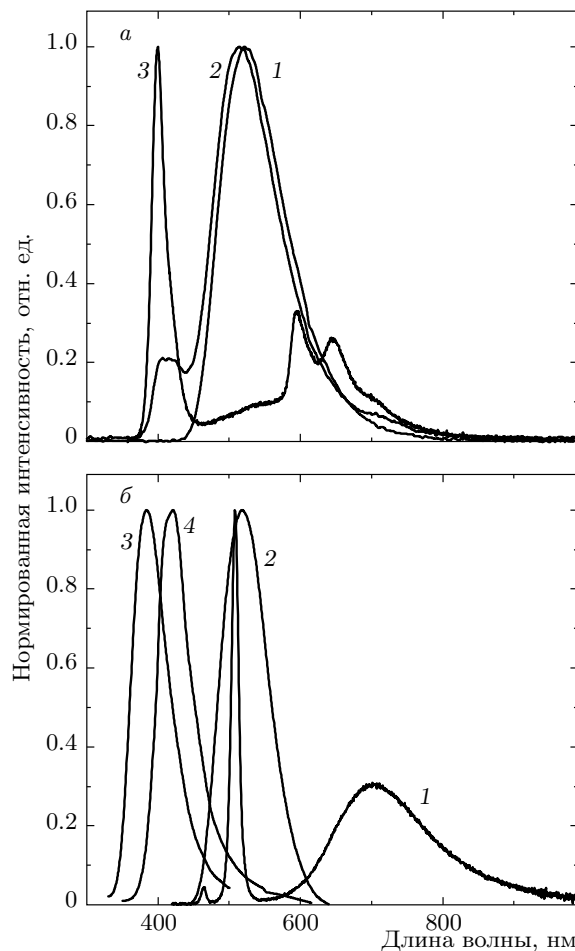


Рис. 11. а) Спектры электролюминесценции изготовленных светодиодов со структурами ITO/PEDOT:PSS/TPD/NPLs/Alq₃/Al (кривая 1), ITO/PEDOT:PSS/TPD/NPLs/TAZ/Al (кривая 2) и ITO/PEDOT:PSS/TPD/TAZ/Al (кривая 3). б) Спектры фотолюминесценции веществ, входящих в состав светодиодов: нанопластины CdSe (кривая 1), Alq₃ (кривая 2), TAZ (кривая 3) и TPD (кривая 4)

1. ITO/PEDOT:PSS/TPD/NPLs/Alq₃(40 нм)/Al;
2. ITO/PEDOT:PSS/TPD/NPLs/TAZ(40 нм)/Al;
3. ITO/PEDOT:PSS/TPD/TAZ(40 нм)/Al.

4.2. Спектры электролюминесценции светодиодов и фотолюминесценции их компонент

Спектры электролюминесценции светодиодов, а также спектры фотолюминесценции составляющих их материалов приведены на рис. 11. Кривая 1 на рис. 11а соответствует первому изготовленно-

му нами OLED. В качестве электропроводящего слоя был использован классический материал Alq_3 . Устройство имело максимум люминесценции на длине волны 522 нм и ширину линии излучения $\text{FWHM} = 107$ нм. Максимумы фотолюминесценции входивших в его состав нанопластинок CdSe и Alq_3 располагались на длинах волн 508 нм и 518 нм, соответственно, и имели ширины 10 нм и 77 нм (см. рис. 11б). Из полученных данных можно сделать вывод, что, поскольку Alq_3 проявляет значительную способность к электролюминесценции, его излучение в спектре органического светодиода подавило люминесценцию нанопластинок. Возможно, это связано с неоднородностью слоя нанопластинок и, следовательно, сквозным протеканием носителей заряда через него. Поэтому материал электропроводящего слоя был заменен на TAZ. Таким образом, второе изготовленное устройство имело структуру ITO/PEDOT:PSS/TPD/NPLs/TAZ/Al. Спектру электролюминесценции этого устройства соответствует кривая 2 на рис. 11а. Также для выяснения особенностей электролюминесценции нанопластинок был изготовлен третий контрольный образец со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/TAZ/Al. В этом устройстве отсутствовал активный слой из наночастиц (спектр электролюминесценции контрольного светодиода изображен на рис. 11а, кривая 3).

Из спектров, приведенных на рис. 11, можно сделать вывод, что после замены электропроводящего слоя с Alq_3 на TAZ в созданном устройстве проявляется именно электролюминесценция нанопластинок CdSe , поскольку максимумы фотолюминесценции органических материалов TAZ и TPD находятся в коротковолновой области ($\lambda = 384, 422$ нм, соответственно), а максимум фотолюминесценции нанопластинок CdSe ($\lambda = 508$ нм) приблизительно соответствует максимуму электролюминесценции: $\lambda = 515$ нм. Кроме того, в спектре электролюминесценции контрольного устройства без слоя нанопластинок (рис. 11а, кривая 3) отсутствуют полосы излучения с максимумами, близкими к $\lambda = 508$ нм, что дополнительно подтверждает правильность сделанных выводов. Красный сдвиг ($\Delta\lambda = 7$ нм) максимума электролюминесценции может быть объяснен возникновением квантоворазмерного эффекта Штарка [66, 70]. Полоса излучения, соответствующая люминесценции дефектных состояний, которая наблюдалась при изучении фотолюминесценции нанопластинок, в спектре электролюминесценции не проявляется из-за сравнительно малой концентрации нанопластинок в слое эмиттера. Тем не менее, в спектре электролюминесценции светодиода помимо

полосы, обусловленной излучением активного слоя, присутствует также полоса с максимумом излучения при $\lambda = 414$ нм. По-видимому, она обусловлена электролюминесценцией одного из транспортных слоев, вследствие частично сквозного протекания носителей заряда через слой нанопластинок. Скорее всего, эта полоса соответствует излучению электронного слоя TAZ, а не дырочного слоя TPD, поскольку для электролюминесценции характерны сдвиги максимумов излучения в длинноволновую область [73, 74].

Для электролюминесценции нанопластинок CdSe нами обнаружено существенное уширение спектра излучения по сравнению с их фотолюминесценцией (соответственно $\text{FWHM} = 107, 12$ нм). Объяснением этого эффекта может служить результат, полученный в разд. 3.2.1: поскольку нанопластины в активном излучающем слое наносились из раствора методом "spin-coating", они могли образовать упорядоченную структуру, изображенную на рис. 6, что привело к размытию экситонного резонанса.

4.3. Вольт-амперные характеристики

В работе были получены вольт-амперные характеристики всех изготовленных OLED (рис. 12). Напряжение включения (видимое проявление свечения) органического светодиода на нанопластинках CdSe составило 5.5 В, что сравнимо с рабочими напряжениями аналогичных гибридных светодиодов, использующих в качестве активных излучающих слоев полупроводниковые квантовые точки (см. [52–56]). Следует отметить, что органические светодиоды, содержащие полупроводниковые наночастицы, имеют большие токи, нежели устройство без нанопластинок. По-видимому, это связано с ориентацией нанопластин в композитном слое NPLs-TPD. Поскольку толщина этого слоя составляет около 10 нм, а латеральные размеры нанопластин имеют значения от 20 до 70 нм, может происходить прямое замыкание транспортных слоев через лежащие наклонно полупроводниковые наночастицы.

5. ХРОМАТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА

Как известно, для полноценной цветопередачи устройствами отображения информации необходимо смешение трех цветов (составляющих): красного (R), зеленого (G) и синего (B). Исходя из всех спектральных данных, приведенных в данной работе, нами были оценены цветовые координаты в про-

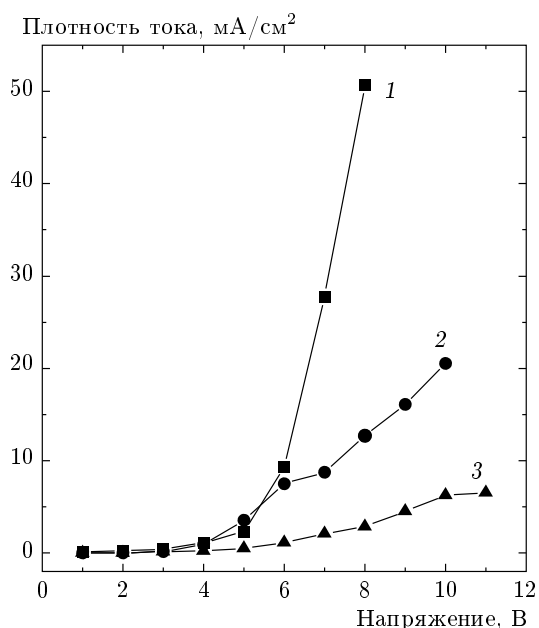


Рис. 12. Вольт-амперные характеристики гибридных светодиодов на нанопластинках CdSe со структурой активных слоев: TPD/NPLs/Alq₃ (кривая 1) и TPD/NPLs/TAZ (кривая 2). Кривая 3 соответствует устройству с электропроводящим слоем TAZ и дырочнопроводящим слоем TPD без нанопластинки

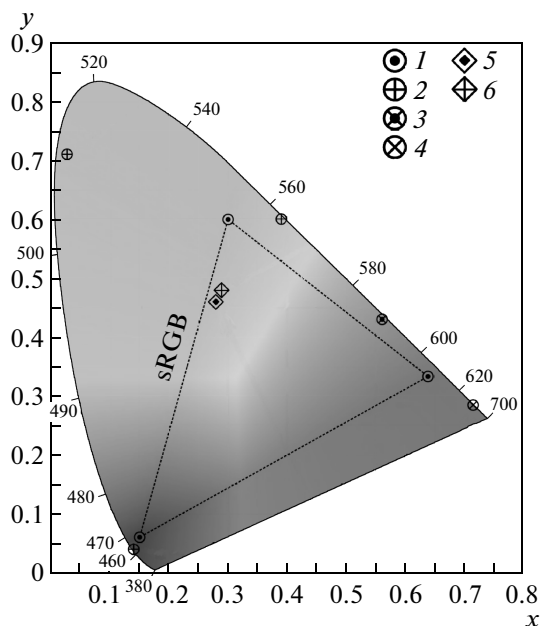


Рис. 13. Хроматическая диаграмма: 1 — вершины пространства sRGB (пространство ограничено пунктирной линией); 2 — фотолюминесценция нанопластинок CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоев; 3 — фотолюминесценция нанопластинок CdSe/CdS [62]; 4 — фото- и электролюминесценция нанопластинок CdSe/CdZnS [66]; 5 — электролюминесценция изготовленного NPL-OLED со структурой ITO/PEDOT:PSS/TPD/NPLs/TAZ/Al; 6 — то же, что и 5, без электролюминесценции TAZ

Таблица 5. Цветовые координаты в пространстве CIE xyY (1931) (координата Y не приводится, поскольку она соответствует визуальной яркости сигнала)

	<i>x</i>	<i>y</i>
3 ML CdSe NPLs (PL)	0.14	0.04
4 ML CdSe NPLs (PL)	0.03	0.71
5 ML CdSe NPLs (PL)	0.39	0.6
CdSe/CdS NPLs (PL) [62]	0.57	0.43
CdSe/CdZnS NPLs (PL & EL) [66]	0.71	0.28
NPL-OLED (EL)	0.28	0.46
NPL-OLED w/o TAZ (EL)	0.29	0.48

пространстве CIE xyY (1931). Первые две координаты отвечают в этой модели за цветовую составляющую, а координата Y соответствует визуальной яркости сигнала, поэтому далее мы будем обсуждать только координаты (x; y) (см. табл. 5). Символами 1 на

хроматической диаграмме (см. рис. 13) показаны положения вершин пространства sRGB: R(0.64; 0.33), G(0.33; 0.6) и B(0.15; 0.06). Символами 2 показаны координаты, рассчитанные из составляющих, соответствующих межзонной люминесценции в спектрах фотолюминесценции однослойных нанопластинок CdSe толщиной 3, 4 и 5 монослоев, символ 3 соответствует фотолюминесценции нанопластинок CdSe/CdS типа «ядро-оболочка», полученных в работе [62], символ 4 — фотолюминесценции нанопластинок CdSe/CdZnS (см. [66]), а также электролюминесценции созданного в этой работе NPL-LED на их основе. Как можно убедиться, все полученные из спектров фотолюминесценции точки находятся практически на границе хроматической диаграммы, что свидетельствует о высокой чистоте цвета, производимого этими объектами. Особенно интересным представляется тот факт, что нанопластинки CdSe толщиной 3 монослоя дают синий цвет, чистота которого значительно превышает требуемую

моделью sRGB, поэтому использование таких пластинок в качестве «В-составляющей», например, в OLED-панелях, может позволить получить устройства с существенно улучшенным цветовым охватом в этой области. Также следует отметить, что использование нанопластинок CdSe/CdZnS может увеличить цветовой охват в красной области. Тем не менее, очевидно, что полученные точки 2, 3, 4 не позволяют построить на их основе треугольник, полностью содержащий пространство sRGB, поскольку ни один из приведенных в данной работе видов нанопластинок не дает спектра люминесценции с необходимыми для получения подходящего зеленого цвета характеристиками. Возможным решением данной проблемы может быть наращивание на ядрах из нанопластинок CdSe толщиной 3 монослоя тонких оболочек из полупроводников с большей шириной запрещенной зоны.

На хроматической диаграмме символом 5 показана точка, соответствующая электролюминесценции созданного нами NPL-OLED, а символом 6 — точка с координатами, рассчитанными для спектра электролюминесценции нашего устройства, из которого была удалена составляющая, обусловленная электролюминесценцией TAZ. Как можно видеть, положения этих точек лишь несущественно различаются, поскольку ширина спектров и положения их максимумов были одинаковыми, а именно эти параметры играют ключевую роль при расчете цветовых координат. Именно существенное уширение спектра электролюминесценции нанопластинок CdSe толщиной 4 монослоя по сравнению с их фотолюминесценцией объясняет тот факт, что точка, соответствующая электролюминесценции изготовленного нами гибридного NPL-OLED, располагается ближе к центру хроматической диаграммы.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы и исследованы квазидвумерные наноструктуры, представляющие собой однокомпонентные нанопластинки CdSe, и впервые продемонстрирована возможность их использования в качестве активного «излучающего» слоя органического светодиода. Уникальные оптические свойства исследуемых квазидвумерных наноструктур (в том числе, малые ширины спектров фотолюминесценции и гигантские силы осцилляторов перехода) и полученные электрофизические параметры созданного устройства (например, низкие рабочие напряжения) указывают на пер-

спективность использования полупроводниковых коллоидных нанопластинок для создания новых гибридных светоизлучающих диодов и транзисторов с высоким внешним квантовым выходом и повышенной чистотой цвета, а также эффективных фотовольтаических элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-22-00273), РФФИ (гранты №№ 15-02-07777-а; 12-03-00839-а; 13-03-00760-а; 14-02-31269-мол-а; 14-02-90452-укр), программы «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения» Отделения физических наук РАН и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24, тема 1.1.8.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. Pohl, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **362**, 701 (2004).
2. L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (2006).
3. F. J. García de Abajo, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1267 (2007).
4. F. J. García-Vidal, L. Martín-Moreno, T. W. Ebbesen, and L. Kuiperes, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 729 (2010).
5. M.-C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.* **104**, 293 (2004).
6. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **105**, 1025 (2005).
7. W. Cai, V. Shalaev, *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications*, Springer, New York (2010).
8. M. Ohtsu, ed., *Progress in Nano-Electro-Optics V: Nanophotonic Fabrications, Devices, Systems, and Their Theoretical Bases*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2011).
9. Р. Б. Васильев, Д. Н. Дирин, А. М. Гаськов, *Успехи химии* **80**, 1190 (2011).
10. N. J. Smith, K. J. Emmett, and S. J. Rosenthal, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 043504 (2008).
11. R. R. Lunt, T. P. Osedach, P. R. Brown, J. A. Rowehl, and V. Bulović, *Adv. Mater.* **23**, 5712 (2011).
12. C. Guo, Y.-H. Lin, M. D. Witman, K. A. Smith, C. Wang, A. Hexemer, J. Strzalka, E. D. Gomez, and R. Verduzco, *Nano Lett.* **13**, 2957 (2013).
13. L.-Y. Chang, R. R. Lunt, P. R. Brown, V. Bulović, and M. G. Bawendi, *Nano Lett.* **13**, 994 (2013).

14. H. J. Bolink, H. Brine, E. Coronado, and M. Sessolo, *J. Mater. Chem.* **20**, 4047 (2010).
15. Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Nature Photonics* **7**, 13 (2013).
16. I-Ann Lei, Dai-Fu Lai, Trong-Ming Don, Wen-Chang Chen, Yang-Yen Yu, and Wen-Yen Chiu, *Mater. Chem. Phys.* **144**, 41 (2014).
17. M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner, *Nature* **460**, 1110 (2009).
18. J. Y. Suh, C. H. Kim, W. Zhou, M. D. Huntington, D. T. Co, M. R. Wasielewski, and T. W. Odom, *Nano Lett.* **12**, 5769 (2012).
19. И. И. Проценко, *УФН* **182**, 1116 (2012).
20. T. Yatsui, S. Sangu, T. Kawazoe, M. Ohtsu, S. J. An, J. Yoo, and G.-C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223110 (2007).
21. A. Agrawal, C. Susut, G. Stafford, U. Bertocci, B. McMorran, H. J. Lezec, and A. A. Talin, *Nano Lett.* **11**, 2774 (2011).
22. J. Shen, X. Yang, Y. Zhu, H. Kang, H. Cao, and C. Li, *Biosensors and Bioelectronics* **34**, 132 (2012).
23. Т. И. Кузнецова, В. С. Лебедев, *КЭ* **32**, 727 (2002).
24. R. Jones, H. Rong, A. Liu, A. W. Fang, D. Hak, and O. Cohen, *Opt. Express* **13**, 519 (2005).
25. Т. И. Кузнецова and В. С. Лебедев, *Phys. Rev. E* **78**, 016607 (2008).
26. D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi, *Nature Photonics* **8**, 13 (2014).
27. A. Naber, D. Molenda, U. C. Fischer, H.-J. Maas, C. Höppener, N. Lu, and H. Fuchs, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 210801 (2002).
28. Т. И. Кузнецова, В. С. Лебедев, and А. М. Tsvelik, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **6**, 338 (2004).
29. L. Novotny and S. J. Stranick, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 303 (2006).
30. C. Huber, A. Trügler, U. Hoheneste, Y. Priorc, and W. Kautek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2289 (2014).
31. T. Yatsui, K. Isumi, M. Kourogi, and M. Ohtsu, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2257 (2002).
32. Т. И. Кузнецова, В. С. Лебедев, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 70 (2004).
33. Т. И. Kuznetsova and В. С. Lebedev, *Phys. Rev. B* **70**, 035107 (2004).
34. V. M. Agranovich, Yu. N. Gartstein, and M. Litinskaya, *Chem. Rev.* **111**, 5179 (2011).
35. М. Н. Бочкарев, А. Г. Витухновский, М. А. Каткова, *Органические светоизлучающие диоды (OLED)*, Изд-во ДЕКОМ (2011).
36. G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, and A. Bouhelier, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 171 (2008).
37. N. T. Fofang, T.-H. Park, O. Neumann, N. A. Mirin, P. Nordlander, and N. Halas, *Nano Lett.* **8**, 3481 (2008).
38. V. S. Lebedev, A. G. Vitukhnovsky, A. Yoshida, N. Komatani, and Y. Yonezawa, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **326**, 204 (2008).
39. A. Yoshida, Y. Yonezawa, and N. Komatani, *Langmuir* **25**, 6683 (2009).
40. A. Yoshida and N. Komatani, *J. Phys. Chem. C* **114**, 2867 (2010).
41. В. С. Лебедев, А. С. Медведев, Д. Н. Васильев, Д. А. Чубич, А. Г. Витухновский, *КЭ* **40**, 246 (2010).
42. В. С. Лебедев, А. С. Медведев, *КЭ* **42**, 701 (2012).
43. В. С. Лебедев, А. С. Медведев, *КЭ* **43**, 1065 (2013).
44. G. A. Wurtz, P. R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R. J. Pollard, A. V. Zayats, W. Harrison, and C. Bower, *Nano Lett.* **7**, 1297 (2007).
45. A. Yoshida, N. Uchida, and N. Komatani, *Langmuir* **25**, 11802 (2009).
46. Б. И. Шапиро, Е. С. Кольцова, А. Г. Витухновский, Д. А. Чубич, А. И. Толмачев, Ю. Л. Сломинский, *Российские нанотехнологии* **6**, 83 (2011).
47. N. Zhao, T. P. Osedach, L.-Y. Chang, S. M. Geyer, D. Wanger, M. T. Binda, A. C. Arango, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *ACS Nano* **4**, 3743 (2010).
48. S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulović, M. Bawendi, and S. Gradečak, *Nano Lett.* **11**, 3998 (2011).
49. G. Jin, H.-T. Wei, T.-Y. Na, H.-Z. Sun, H. Zhang, and B. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 8606 (2014).
50. G. Seo, J. Seo, S. Ryu, W. Yin, T. K. Ahn, and S. I. Seok, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2015 (2014).
51. P. O. Anikeeva, C. F. Madigan, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Phys. Rev. B* **78**, 085434 (2008).

52. P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Nano Lett.* **9**, 2532 (2009).
53. L. Qian, Y. Zheng, J. Xue, and P. H. Holloway, *Nature Photon.* **5**, 543 (2011).
54. А. А. Ващенко, В. С. Лебедев, А. Г. Витухновский, Р. Б. Васильев, И. Г. Саматов, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 118 (2012).
55. А. Г. Витухновский, А. А. Ващенко, В. С. Лебедев, Р. Б. Васильев, П. Н. Брунков, Д. Н. Бычковский, *Физика и техника полупроводников* **47**, 962 (2013).
56. K. W. Song, R. Costi, and V. Bulović, *Adv. Mater.* **25**, 1420 (2013).
57. M. D. Ho, D. Kim, N. Kim, S. M. Cho, and H. Chae, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 12369 (2013).
58. K.-H. Lee, J.-H. Lee, H.-D. Kang, B. Park, Y. Kwon, H. Ko, C. Lee, J. Lee, and H. Yang, *ACS Nano* **8**, 4893 (2014).
59. J. I. Wong, N. Mishra, G. Xing, M. Li, S. Chakraborty, T. C. Sum, Y. Shi, Y. Chan, and H. Y. Yang, *ACS Nano* **8**, 2873 (2014).
60. S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and A. L. Efros, *Nat. Mater.* **10**, 936 (2011).
61. M. D. Tessier, L. Biadala, C. Bouet, S. Ithurria, B. Abecassis, and B. Dubertret, *ACS Nano* **7**, 3332 (2013).
62. B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriache, and B. Dubertret, *J. Amer. Chem. Soc.* **134**, 18591 (2012).
63. M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimović, V. Lorient, and B. Dubertret, *ACS Nano* **6**, 6751 (2012).
64. М. С. Соколикова, Р. Б. Васильев, А. М. Гаськов, *Ж. неорг. химии* **59**, 577 (2014).
65. J. Feldmann, G. Peter, E. O. Goebel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, and R. J. Elliot, *Phys. Rev. B* **59**, 2337 (1987).
66. Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, and B. Dubertret, *Adv. Func. Mater.* **24**, 295 (2014).
67. S. Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abecassis, X. Xu, and B. Dubertret, *Chem. Mater.* **25**, 2455 (2013).
68. Z. Li and X. Peng, *J. Amer. Chem. Soc.* **133**, 6578 (2011).
69. Z. Li, H. Qin, D. Guzin, M. Benamara, G. Salamo, and X. Peng, *Nano Res.* **5**, 337 (2012).
70. V. Wood, M. J. Panzer, J. M. Caruge, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulović, *Nano Lett.* **10**, 24 (2010).
71. L. Biadala, F. Liu, M. D. Tessier, D. R. Yakovlev, B. Dubertret, and M. Bayer, *Nano Lett.* **14**, 1134 (2014).
72. A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V. Artemyev, C. Thomsen, and U. Woggon, *Nano Lett.* **12**, 3151 (2012).
73. K. Wang, S. Huang, Y. Zhang, S. Zhao, H. Zhang, and Y. Wanga, *Chem. Sci.* **4**, 3288 (2013).
74. L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 875 (2003).