

УДК 681.7.068

**К.А. Свит, К.С. Журавлев**

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия

## **ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ CD<sub>x</sub>ZN<sub>1-x</sub>S, СФОРМИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ**

В диапазоне температур 80–300 К исследована фотолюминесценция нанокристаллов Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S ( $x=0,2$  и  $0,5$ ), сформированных в пленке Ленгмюра–Блоджетт бегеновой кислоты. В спектрах ФЛ можно выделить два пика: (i) низкоэнергетичный, который является доминирующим и значительно сдвигается при повышении содержания цинка в нанокристаллах и температуры, и (ii) высокоэнергетичный, положение которого слабо зависит от температуры и состава нанокристаллов. Обнаружено, что высокоэнергетичный пик наиболее ярко выражен при повышенных температурах (>290 К). Экспериментальные данные объяснены рекомбинацией через уровни глубоких центров, связанных с собственными дефектами и молекулами бегеновой кислоты на поверхности нанокристаллов.

**Ключевые слова:** нанокристаллы, метод Ленгмюра–Блоджетт, CdZnS, люминесценция, собственные дефекты.

**K.A. Svit, K.S. Zhuravlev**

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch,  
Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

## **LUMINESCENT PROPERTIES OF CD<sub>x</sub>ZN<sub>1-x</sub>S NANOCRYSTALS FORMED IN THE MATRIX OF A LANGMUIR–BLODGETT FILM**

At a temperature of 80–300 K, the photoluminescence of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S nanocrystals ( $x = 0.2$  and  $0.5$ ) formed in a Langmuir–Blodgett film was studied. Two peaks can be distinguished in the PL spectra: (i) a low-energy peak, which is portable and changes significantly with increasing zinc content in nanocrystals and temperature, and (ii) a high-energy peak, the position of which weakly depends on temperature and nanocrystal content. It was found that the high-energy peak is most pronounced at elevated temperatures (>290 K). Experimental data are performed by recombination through levels of deep centers associated with the intrinsic defects and benenic acid molecules on the surface of nanocrystals.

**Keywords:** nanocrystals, Langmuir–Blodgett method, CdZnS, luminescence, intrinsic defects.

## Введение

Благодаря своим необычным физическим свойствам полупроводниковые нанокристаллы (НК) привлекают значительный интерес как в области фундаментальных исследований, так и в практическом применении [1]. В настоящий момент НК уже используются в технологии создания дисплеев, а также являются перспективным материалом для других приложениях фотоники [2, 3]. Среди самых широко изучаемых структур находятся НК бинарных соединений типа  $A^2B^6$  [4–6]. Столь сильный интерес к структурам данного типа связан с их исключительными оптическими свойствами, такими как широкие полосы поглощения, резкие полосы и высокая эффективность излучения, а также смещение полосы излучения в видимом и ближнем ИК-диапазоне при изменении размера НК [7, 8]. Тем не менее до сих пор остается нерешенной проблема перекрытия ближнего УФ спектрального диапазона с помощью НК. Перекрытие УФ диапазона за счет уменьшения размеров НК на основе CdS и CdSe оказалось сложной задачей, так как для этого требуются НК размером около 2 нм в диаметре, которые нестабильны. Это стимулировало исследования люминесцентных свойств НК на основе более широкозонных полупроводников. В настоящее время можно выделить два подхода к решению данной задачи. Первый подход заключается в использовании НК на основе ZnS и ZnSe [9, 10]. Однако множество исследований показали, что в большинстве своем такие НК демонстрируют широкую спектральную полосу фотолюминесценции (ФЛ), обусловленную глубокими дефектами, положение которой слабо зависит от размера НК, что ограничивает возможности управления спектром ФЛ [11]. Вторым подходом основан на использовании НК, синтезированных из тройных соединений, например  $Cd_xZn_{1-x}S$ , которые привлекают особое внимание, поскольку прямая запрещенная зона этих соединений может изменяться в широком диапазоне энергий от 2,4 (CdS) до 3,4 эВ. (ZnS) [12, 13]. Среди множества методов синтеза НК  $Cd_xZn_{1-x}S$  можно выделить коллоидную химию, твердофазную преципитацию и механический синтез из стехиометрической смеси порошков отдельных элементов [14–16]. К настоящему моменту с помощью коллоидной химии уже получены НК  $Cd_xZn_{1-x}S$  различной стехиометрии, которые характеризуются высоким квантовым выходом (~50 %) узким пиком ФЛ (~14 нм на полувысоте) [17]. Однако к недостаткам коллоидных НК

можно отнести то, что они окружены оболочкой из органических лигандов, толщина которой сравнима с размерами НК. Данная оболочка накладывает ограничения на практическое применение НК, так как увеличивает расстояние между ними при их организации в массивы. Увеличение расстояния между соседними НК приводит к снижению проводимости их массивов, что является отрицательным фактором при создании на их основе различных оптоэлектронных устройств. Альтернативным способом получения НК является технология Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [18]. Данная технология сравнительно проста, дешева и в то же время позволяет синтезировать НК из материалов широкого спектра [19]. Особенностью данной методики является то, что она не требует покрытия поверхности НК молекулами органических лигандов, так как НК синтезируются в органической матрице, которая затем может быть удалена в процессе отжига для получения плотноупакованных массивов из близкорасположенных НК [20]. Массивы близкорасположенных НК, полученных по данной технологии, интересны также с фундаментальной точки зрения, поскольку в них ожидается яркое проявление различных коллективных явлений за счет усиления взаимодействия между соседними НК [21]. Несмотря на указанные преимущества, НК, синтезированные с помощью методики ЛБ, исследованы сравнительно слабо. Ранее была продемонстрирована успешная возможность создания НК  $Cd_xZn_{1-x}S$  различной стехиометрии, а также были исследованы их геометрия, морфология и структурные свойства [22]. Однако до сих пор остается открытым вопрос о люминесцентных свойствах данных НК.

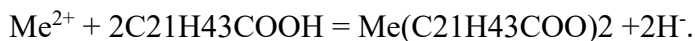
В данной работе исследованы люминесцентные свойства НК  $Cd_xZn_{1-x}S$  различного состава, синтезированных с помощью технологии ЛБ в матрице бегеновой кислоты. Для определения механизмов люминесценции были измерены спектры стационарной ФЛ при различных температурах в диапазоне от 80 до 330 К.

### **Образцы и методика эксперимента**

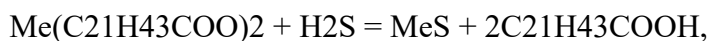
Пленки бегенатов металлов получали методом ЛБ, который заключается в переносе монослоя вещества с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку. В качестве подложек использовали кварц или монокристаллический кремний. Подложки предварительно обрабатывали для создания химически чистой гидрофобной поверхности. Перенос осуществляли при постоянном поверхностном давлении 29 мН/м,

с поддержанием рН субфазы = 6,7 при комнатной температуре 22 °С. Использовали деионизованную воду 1-го типа (сопротивление  $R=18$  МОм).

Для получения  $ZnBh_2$  применяли  $5 \times 10^{-4}$  М водный раствор кристаллогидрата сульфата цинка. Для получения  $CdBh_2$  готовили  $5 \times 10^{-4}$  М водный раствор хлорида кадмия. Для получения образцов состава  $(Cd_xZn_{1-x})Bh_2$  создавали субфазу, содержащую одновременно хлорид кадмия и сульфат цинка в разном соотношении: 50 %, 80 % сульфата цинка и 50 %, 20 % хлорида кадмия соответственно. Бегеновую кислоту  $3 \times 10^{-4}$  М в гексане наносили накапыванием на субфазу, содержащую растворенные соли металлов. В процессе образовывались соли металлов по реакции обмена:



Таким образом получили линейку образцов с разным соотношением металлов в матрице бегеновой кислоты. Препараты предварительно очищали перекристаллизацией из реактивов квалификации «ч». Каждый образец содержал по 80 монослоев. Пленки выращивали на установке KSV NIMA Langmuir-Blodgett. Контроль перехода соли металла в бегенат металла, а далее в сульфид металла осуществляли по ИК-спектрам, регистрируемым на спектрометре «Bruker Vektor 22». По полученным данным весь металл в пленках ЛБ переходит в соответствующий сульфид, а между содержанием металлов в матрице бегеновой кислоты и содержанием в исходной субфазе наблюдается прямая корреляция. НК состава  $(Cd_xZn_{1-x})S$  были получены путем сульфидирования пленок ЛБ бегената соответствующей соли по реакции:



где  $C21H43COOH$  – бегеновая кислота (HВh). Сульфидирование проводилось газообразным сероводородом при давлении паров  $H_2S$  100 Торр в течение 4 часов при температуре 55 °С.

Спектры УФ и видимого поглощения НК, сформированных на кварцевых подложках, записывали с помощью спектрометра Shimadzu UV-31000 UV в диапазоне длин волн 200–800 нм при комнатной температуре. Возбуждение стационарной ФЛ образцов осуществлялось с помощью непрерывного Nd:VVO<sub>4</sub> лазера «Техноскан “Моцарт”», укомплектованного резонансным удвоителем частоты FD-SF-07 с длиной волны на выходе, равной 266 нм. Мощность лазерного излучения

составляла  $\sim 40$  мВт, площадь лазерного пучка на образце равнялась  $\sim 2$  мм<sup>2</sup>. Для измерений ФЛ в интервале температур от 77 до 300 К использовался криостат типа «Утрекс А-255». Воспроизводимость результатов спектров ФЛ контролировалась многократными измерениями образцов с промежутком в несколько дней.

### Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры поглощения и ФЛ (при 77 и 300 К) для образцов с НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  и  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ .

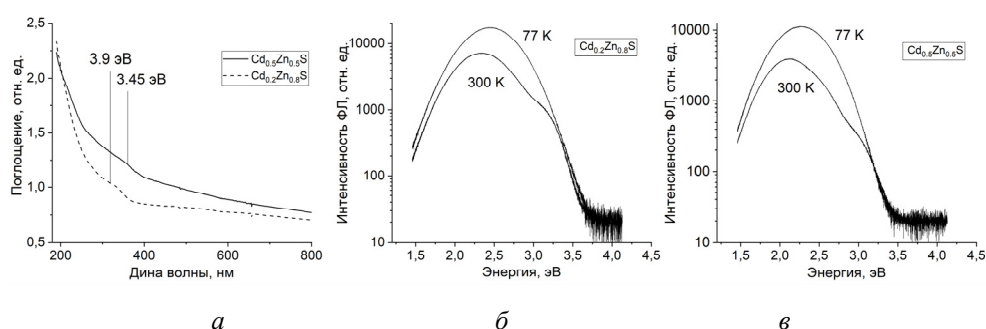


Рис. 1. Спектры поглощения НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  и  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ , синтезированными на кварцевой подложке (а), спектры ФЛ НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  (б) и спектры ФЛ НК  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  (в)

Из рис. 1, а видно, что в спектрах поглощения наблюдаются характерные для НК пики, соответствующие экситонным переходам. Энергии пиков равняются  $\sim 3,4$  и  $3,9$  эВ для НК  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  и НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  соответственно. Спектры ФЛ обоих образцов, представленные на рис. 1, б, в, при 77 К представляют собой одиночный пик с шириной на половине высоты более 0,7 эВ. Максимумы ФЛ находятся в районе 2,3 и 2,5 эВ для НК  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  и НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  соответственно, указывая на то, что увеличение доли Zn в составе НК приводит к синему сдвигу спектров ФЛ. При 300 К отчетливо видно появление второго пика с энергией около 3 эВ. Данная полоса начинает проявляться с 290 К и при более низких температурах практически не заметна, однако видно, что она все-таки дает вклад в спектры ФЛ даже при 80 К, что выражается в асимметрии спектров за счет их уширения в высокоэнергичную область. С увеличением температуры положения максимумы ФЛ сдвигаются

в низкоэнергетичную область и при 300 К равны ~2,1 и 2,3 эВ для образцов с НК  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  и НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  соответственно.

На рис. 2 представлены температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ для исследуемых образцов.

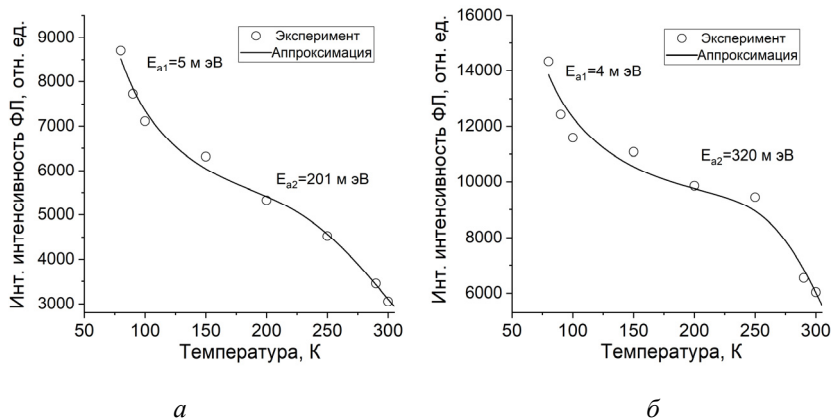


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной интенсивности ФЛ НК  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  (а) и НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  (б); точки на графиках обозначают экспериментальные данные, кривые соответствуют аппроксимации функцией (4)

Видно, что на температурных зависимостях интегральной интенсивности ФЛ можно выделить два участка: первый участок резкого спада интенсивности в диапазоне температур от 80 до 150 К, второй более плавного изменения интенсивности в диапазоне от 250 до 300 К.

### Обсуждение результатов

Известно, что зависимость эффективной ширины запрещенной зоны для объемного  $Cd_xZn_{1-x}S$  от состава (x) носит практически линейный характер и может быть выражена следующей упрощенной формулой:

$$E_{geff}(x) = x \cdot E_{CdS} + (1-x) E_{ZnS}, \quad (1)$$

где  $E_{CdS}$  – ширина запрещенной зоны объемного сульфида кадмия (~2,42 эВ),  $E_{ZnS}$  – ширина запрещенной зоны объемного сульфида цинка (~3,54 эВ). Согласно данной формуле  $E_{geff}$  равняется ~3,31 и 2,98 эВ для НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  и НК  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  соответственно. Применительно к НК, зная значение  $E_{geff}$ , можно рассчитать энергию экситонного перехода по известной формуле Брюса:

$$E_{opt} = E_{geff}(x) \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) + \frac{h^2}{8R^2} - 1,8 \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R^2}, \quad (2)$$

где  $m_e^*$  и  $m_h^*$  – эффективные массы электрона и дырки,  $R$  – радиус НК,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала НК,  $h$  – постоянная Планка.

Приближенные значения эффективных масс электрона и дырки для  $Cd_xZn_{1-x}S$  могут быть выражены по следующей формуле [23]:

$$m_{CdZnS}^* = (1-x)m_{CdS}^* + x \cdot m_{ZnS}^*. \quad (3)$$

Согласно литературным данным, значения  $\epsilon$  для ZnS и CdS близки, и могут быть оба приняты равными 5,6 [24, 25]. Величина  $R$  для исследуемых НК была получена ранее из данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и составляет 3 и 2,8 нм для НК  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  и НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  соответственно [22].

Значения остальных параметров для расчета имели следующие значения: для ZnS  $m_e=0,34m_0$ ,  $m_h=1,76m_0$ ; для CdS  $m_e=0,205m_0$ ,  $m_h=1,6m_0$  [26]. Согласно расчетам по формулам (2) и (3) энергия экситонных переходов составляет 3,54 эВ в НК  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  и 3,87 эВ в НК  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$ , что неплохо согласуется с энергиями пиков поглощения (см. рис. 1, а). Столь близкое совпадение расчётного и экспериментального значений энергии экситонных переходов свидетельствует о том, что стехиометрией исследуемых НК можно вполне контролируемо управлять за счет варьирования мольного соотношения прекурсоров Zn и Cd, задаваемого при синтезе.

Положение максимума в спектрах ФЛ (см. рис. 1, б, в) обоих образцов сдвинуто относительно пиков поглощения более чем на 1 эВ, что указывает на дефектную природу люминесценции. Рекомбинация через глубокие излучательные центры в НК  $Cd_xZn_{1-x}S$  наблюдалась многими научными группами и в большинстве случаев преобладает над экситонной люминесценцией [27, 28]. Ввиду того, что энергия образования дефектов в объеме НК высока, их преобладающая часть расположена на поверхности, поэтому далее будут рассматриваться только поверхностные дефекты. Согласно экспериментальным данным (см. рис. 1, б, в) с увеличением доли Zn в составе НК происходит синий сдвиг положения максимума ФЛ. Кроме того, при изменении состава НК с  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  до  $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$  энергия пика поглощения увеличивается на 0,5 эВ, в то время

как энергия максимума ФЛ увеличивается на 0,25 эВ. Согласно формуле (3) эффективная масса дырок более чем в пять раз превышает эффективную массу электронов в НК обоих составов, следовательно, разность энергий положения первого уровня валентной зоны в исследуемых НК незначительна. Следовательно, низкоэнергетичный пик ФЛ обусловлен рекомбинацией захваченной на уровень центра дырки с электроном на первом уровне размерного квантования в зоне проводимости НК. В качестве центров для дырок могут выступать нескоординированные атомы  $S$  на поверхности НК. Согласно Арьяну и др., центрами, обуславливающими дефектную полосу ФЛ в НК соединений  $A^2B^6$ , являются двухкоординированные атомы халкогенидов [29], следовательно, в случае НК  $Cd_xZn_{1-x}S$  центры обусловлены двухкоординированными атомами  $S$  на их поверхности.

Природа высокоэнергетичного пика в спектрах ФЛ обоих образцов при 300 К не ясна. Насколько нам известно, ранее в НК  $Cd_xZn_{1-x}S$ , синтезированных коллоидным методом или в силикатных стеклах, подобное явление не наблюдалось. Мы предполагаем, что данный пик связан с особенностями синтеза. В нашем случае НК располагаются в матрице бегеновой кислоты, которая может связываться с оборванными связями  $Cd$  на поверхности НК (по аналогии с олеиновой кислотой при пассивации НК типа  $A^2B^6$ ), создавая уровни центров внутри запрещенной зоны. Более детальный ответ на вопрос происхождения высокоэнергетичного пика требует дальнейших расширенных исследований с вариацией состава матрицы или введением дополнительной пассивации поверхности НК, например, за счет выдержки в аммиаке по аналогии с НК  $CdS$ , синтезированными с помощью метода Ленгмюра–Блоджетт ранее [30].

Температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ, представленные на рис. 2, в, г, аппроксимированы двойной функции Арениуса:

$$I(T) = \frac{a}{1 + C1 \exp\left(\frac{-E_{a1}}{kT}\right) + C2 \exp\left(\frac{-E_{a2}}{kT}\right)}, \quad (4)$$

где  $a$ ,  $C1$ ,  $C2$  – коэффициенты для корректировки не нормированной интенсивности ФЛ,  $E_{a1}$  и  $E_{a2}$  – безызлучательных процессов. Из рис. 2 видно, что интенсивность ФЛ в обоих случаях хорошо аппроксимируется функцией (5), что указывает на существование двух наиболее



выраженных каналов безызлучательной рекомбинации с разной энергией активации. Из аппроксимации видно, что для НК различных составов энергии активации первого безызлучательного канала рекомбинации канала близки ( $\sim 4$  и  $\sim 5$  мэВ) и заметно отличаются лишь энергии активации второго канала ( $\sim 200$  и  $\sim 320$  мэВ). Несмотря на наличие двух каналов безызлучательной рекомбинации, рост температуры с 77 до 300 К приводит к снижению интенсивности ФЛ менее чем в три раза, что свидетельствует о высокой люминесцентной способности исследуемых НК даже без пассивации.

### **Заключение**

В работе исследованы оптические свойства НК  $Cd_xZn_{1-x}S$  состава  $x=0,2$  и  $0,5$ , синтезированных в матрице бегеновой кислоты с использованием методики Ленгмюра–Блоджетт. Показано, что увеличение доли Zn в составе НК приводит к росту энергии поглощения при экситонных переходах, причем экспериментальные энергии экситонных переходов хорошо согласуются с расчетными значениями, что указывает на соответствие стехиометрии состава НК и соотношения прекурсоров при их синтезе. Исходя из величины Стоксова сдвига между спектрами поглощения и ФЛ (более 1 эВ), было установлено, что люминесценция в исследуемых НК полностью обусловлена рекомбинацией через глубокие уровни. В спектрах ФЛ можно выделить два пика: (i) низкоэнергетичный, который является доминирующим и значительно сдвигается при изменении состава НК и температуры; (ii) высокоэнергетичный пик, положение которого слабо зависит от температуры и состава. Исходя из анализа экспериментальных данных, был сделан вывод о природе низкоэнергетичного пика ФЛ, который связан с рекомбинацией через уровни, образованные оборванными связями атомов S на поверхности НК. Природа высокоэнергетичного пика остается неясной, вероятно, его появление связано с наличием в запрещенной зоне НК уровней, образованных молекулами бегеновой кислоты на поверхности НК.

### **Благодарности**

Особую благодарность выражаем Т.А. Дуда за подготовку образцов и участие в обсуждении.

### Список литературы

1. Cotta M.A. Quantum dots and their applications: what lies ahead? // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2020. – Vol. 3, no. 6. – P. 4920.
2. Фотоника полупроводниковых квантовых точек: прикладные аспекты / А.И. Аржанов, А.О. Савостьянов, К.А. Магарян, К.Р. Каримуллин, А.В. Наумов // *Фотоника.* – 2022. – Т. 16, № 2. – С. 96–112.
3. Chow W.W., Reitzenstein S. Quantum-optical influences in optoelectronics—An introduction // *Appl. Phys. Rev.* – 2018. – Vol. 5. – P. 041302.
4. Hines M.A., Guyot-Sionnest P.J. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100, no. 2. – P. 468–471.
5. Al-Douri Y., Khan M.M., Jennings J.R. Synthesis and optical properties of II–VI semiconductor quantum dots: a review // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2023. – Vol. 34. – P. 993.
6. Shang Y., Ning Z. Colloidal quantum-dots surface and device structure engineering for high-performance light-emitting diodes // *Natl. Sci. Rev.* – 2017. – Vol. 4, no. 2. – P. 170–183.
7. Li Y., Bose S., Fan W. Effect of size and shape on electronic and optical properties of CdSe quantum dots // *Optik.* – 2018. – Vol. 155. – P. 242–250.
8. Charge generation in PbS quantum dot solar cells characterized by temperature-dependent steady-state photoluminescence / J. Gao, J. Zhang, J. van de Lagemaat, J.C. Jonson, M.C. Beard // *ACS Nano.* – 2014. – Vol. 8, no. 12. – P. 12814–12825.
9. Wang Y.H., Chen Z., Zhou X.Q. Synthesis and photoluminescence of ZnS quantum dots // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 8, no. 3. – P. 1312–1315.
10. Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes / A. Wang, H. Shen, S. Zang, Q. Lin, H. Wang, L. Qian, J. Niu, L.S. Li // *Nanoscale.* – 2015. – Vol. 7. – P. 2951–2959.
11. Highly responsive ultraviolet sensor based on ZnS quantum dot solid with enhanced photocurrent / S. Premkumar, D. Nataraj, G. Bharathi, S. Ramya, T.D. Thangadurai // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9, no. 1. – P. 18704.
12. Cizeron J., Pileni M.P. Solid solution of  $Cd_yZn_{1-y}S$  nanosized particles: photophysical properties // *J. Phys. Chem. B* – 1997. – Vol. 101, no. 44. – P. 8887–8891.
13. Synthesis, characterization, band gap tuning and applications of Cd-doped ZnS nanoparticles in hybrid solar cells / U. Jabeen, S.M. Shah,

N. Hussian, A. Fakhr-e-Alam, A. Khan, S.U. Khan // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2016. – Vol. 325. – P. 29–38.

14. Phonon confinement and substitutional disorder in  $Cd_{1-x}Zn_xS$  nanocrystals / S. Sahoo, S. Dhara, V. Sivasubramanian, S. Kalavathi, A.K. Arora // *J. Raman Spectrosc.* – 2009. – Vol. 40, no. 8. – P. 1050–1054.

15. Yukselici H., Persans P.D., Hayes T.M. Optical studies of the growth of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  nanocrystals in borosilicate glass // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52, no. 16. – P. 11763–11772.

16. Sain S., Patra S., Pradhan S.K. Quickest ever single-step mechano-synthesis of  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  quantum dots: Nanostructure and optical characterizations // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – Vol. 47, no. 4. – P. 1062–1072.

17. Alloyed  $Zn_xCd_{1-x}S$  nanocrystals with highly narrow luminescence spectral width / X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll, M. Han // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, no. 44. – P. 13559–13563.

18. Фотолюминесценция нанокластеров сульфида кадмия, сформированных в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт / Е.А. Багаев, К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова, И.А. Бадмаева, С.М. Репинский, М. Воелсков // *ФТП.* – 2003. – Т. 37, № 11. – С. 1358–1362.

19. Langmuir–Blodgett manipulation of size-selected CdSe nanocrystallites / B.O. Dabbousi, C.B. Murray, M.F. Rubner, M.G. Bawendi // *Chem. Mater.* – 1994. – Vol. 6, no. 4. – P. 216–219.

20. Formation of arrays of free-standing CdS quantum dots using the Langmuir–Blodgett technique / D.Yu. Protasov, W.B. Jian, K.A. Svit, T.A. Duda, S.A. Teys, A.S. Kozhuhov, L.L. Sveshnikova, K.S. Zhuravlev // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115, no. 41. – P. 20148–20152.

21. Collective fluorescence enhancement in nanoparticle clusters / S. Wang, C. Querner, T. Dadosh, C.H. Crouch, D.S. Novikov, M. Drndic // *Nature Commun.* – 2011. – Vol. 2, no. 1. – P. 364.

22. CdZnS quantum dots formed by the Langmuir–Blodgett technique / A.G. Milekhin, N.A. Yerukov, L.L. Sveshnikova, T.A. Duda, D.Yu. Protasov, A.K. Gutakovskii, S.A. Batsanov, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, C. Himcinschi, V. Dzhagan, F. Haidu, D.R.T. Zahn // *J. Vac. Sci. Tech. B.* – 2013. – Vol. 31. – P. 04D109.

23. Adachi S. Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors. – John Wiley & Sons, New York, 2009.

24. Manabe A., Mitsuishi A., Yoshinaga H. Infrared Lattice reflection spectra of II-VI compounds // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 6, no. 5. – P. 593–600.

25. Wang Y., Herron N. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 42, no. 11. – P. 7253–7255.

26. Volokhin D.V., Kluev V.G. The size dependence of optical properties in colloidal ZnxCd1-xS: Mn quantum dots in gelatin // *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures.* – 2020. – Vol. 115. – P. 113709.

27. Wang W., Germanenko I., El-Shall M.S. Room-temperature synthesis and characterization of nanocrystalline CdS, ZnS, and CdxZn1-xS // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14, no. 7. – P. 3028–3033.

28. Azizi S., Dizaji H.R., Ehsani M.H. Structural and optical properties of Cd1-xZnxS (x = 0, 0.4, 0.8 and 1) thin films prepared using the precursor obtained from microwave irradiation processes // *Optik.* – 2016. – Vol. 127, no. 18. – P. 7104–7114.

29. Houtepen A.J., Hens Z., Owen J.S. On the origin of surface traps in colloidal II–VI semiconductor nanocrystals // I. Infante, *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29, no. 2. – P. 752–761.

30. Изменение оптических свойств нанокластеров CdS, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт, при пассивации в аммиаке / Е.А. Багаев, К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова, Д.В. Щеглов // *ФТП.* – 2008. – Т. 426, № 6. – С. 718–725.

## References

1. Cotta M.A. Quantum dots and their applications: what lies ahead? *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, no. 6, pp. 4920-4924.

2. Arzhanov A.I., Savost'ianov A.O., Magarian K.A., Karimullin K.R., Naumov A.V. *Fotonika poluprovodnikovykh kvantovykh toчек: prikladnye aspekty* [Photonics of semiconductor quantum dots: applied aspects]. *Photonics Russia*, 2022, vol. 16, no. 2, pp. 96-112.

3. Chow W.W., Reitzenstein S. Quantum-optical influences in optoelectronics - an introduction. *Appl. Phys. Rev.*, 2018, vol. 5, no. 4, p. 041302.

4. Hines M.A., Guyot-Sionnest P.J. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 2, pp. 468-471.

5. Al-Douri Y., Khan M.M., Jennings J.R. Synthesis and optical properties of II–VI semiconductor quantum dots: a review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, vol. 34, no. 11, p. 993.

6. Shang Y., Ning Z. Colloidal quantum-dots surface and device structure engineering for high-performance light-emitting diodes. *National Science Review*, 2017, vol. 4, no. 2, pp. 170-183.

7. Li Y., Bose S., Fan W. Effect of size and shape on electronic and optical properties of CdSe quantum dots. *Optik*, 2018, vol. 155, pp. 242-250.
8. Gao J., Zhang J., Lagemaat J., Jonson J.C., Beard M.C. Charge generation in PbS quantum dot solar cells characterized by temperature-dependent steady-state photoluminescence. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 12, pp. 12814-12825.
9. Wang Y.H., Chen Z., Zhou X.Q. Synthesis and photoluminescence of ZnS quantum dots. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, vol. 8, no. 3, pp. 1312-1315.
10. Wang A., Shen H., Zang S., Lin Q., Wang H., Qian L., Niu J., Li L.S. Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 7, pp. 2951-2959.
11. Premkumar S., Nataraj D., Bharathi G., Ramya S., Thangadurai T.D. Highly responsive ultraviolet sensor based on ZnS quantum dot solid with enhanced photocurrent. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9, no. 1, p. 18704.
12. Cizeron J., Pileni M.P. Solid solution of  $Cd_yZn_{1-y}S$  nanosized particles: photophysical properties. *J. Phys. Chem. B*, 1997, vol. 101, no. 44, pp. 8887-8891.
13. Jabeen U., Shah S.M., Hussian N., Fakhr-e-Alam A., Khan A., Khan S.U. Synthesis, characterization, band gap tuning and applications of Cd-doped ZnS nanoparticles in hybrid solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, vol. 325, pp. 29-38.
14. Sahoo S., Dhara S., Sivasubramanian V., Kalavathi S., Arora A.K. Phonon confinement and substitutional disorder in  $Cd_{1-x}Zn_xS$  nanocrystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, vol. 40, no. 8, pp. 1050-1054.
15. Yukselici H., Persans P.D., Hayes T.M. Optical studies of the growth of  $Cd_{1-x}Zn_xS$  nanocrystals in borosilicate glass. *Phys. Rev. B*, 1995, vol. 52, no. 16, pp. 11763-11772.
16. Sain S., Patra S., Pradhan S.K. Quickest ever single-step mechano-synthesis of  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  quantum dots: nanostructure and optical characterizations. *Mater. Res. Bull.*, 2012, vol. 47, no. 4, p. 1062-1072.
17. Zhong X., Feng Y., Knoll W., Han M. Alloyed  $Zn_xCd_{1-x}S$  nanocrystals with highly narrow luminescence spectral width. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, no. 44, pp. 13559-13563.
18. Bagaev E.A., Zhuravlev K.S., Sveshnikova L.L., Badmaeva I.A., Repinskii S.M., Voelskow M. Fotoluminestsentsiia nanoklasteroov sul'fida kadmiia, sformirovannykh v matritse plenki Lengmiura-Blodzhett [Photoluminescence of cadmium sulfide nanoclusters formed in the matrix of a Langmuir-Blodgett film]. *Semiconductors*, 2003, vol. 37, no. 11, pp. 1358-1362.

19. Dabbousi B.O., Murray C.B., Rubner M.F., Bawendi M.G. Langmuir-Blodgett manipulation of size-selected CdSe nanocrystallites. *Chem. Mater.*, 1994, vol. 6, no. 4, pp. 216-219.

20. Protasov D.Yu., Jian W.B., Svit K.A., Duda T.A., Teys S.A., Kozhuhov A.S., Sveshnikova L.L., Zhuravlev K.S. Formation of arrays of free-standing CdS quantum dots using the Langmuir-Blodgett technique. *J. Phys. Chem. C.*, 2011, vol. 115, no. 41, pp. 20148-20152.

21. Wang S., Querner C., Dadosh T., Crouch C.H., Novikov D.S., Drndic M. Collective fluorescence enhancement in nanoparticle clusters. *Nature Communications*, 2011, vol. 2, no. 1, p. 364.

22. Milekhin A.G., Yerukov N.A., Sveshnikova L.L., Duda T.A., Protasov D.Yu., Gutakovskii A.K., Batsanov S.A., Surovtsev N.V., Adichtchev S.V., Hincinschi C., Dzhagan V., Haidu F., Zahn D.R.T. CdZnS quantum dots formed by the Langmuir-Blodgett technique. *J. Vac. Sci. Tech. B*, 2013, vol. 31, p. 04D109.

23. Adachi S. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. New York, NY, John Wiley & Sons, 2009, 400 p.

24. Manabe A., Mitsuishi A., Yoshinaga H. Infrared lattice reflection spectra of II-VI compounds. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 6, no. 5, pp. 593-600.

25. Wang Y., Herron N. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters. *Phys. Rev. B*, 1990, vol. 42, no. 11, pp. 7253-7255.

26. Volokhin D.V., Kluev V.G. The size dependence of optical properties in colloidal ZnxCd1-xS: Mn quantum dots in gelatin. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, vol. 115, p. 113709.

27. Wang W., Germanenko I., El-Shall M.S. Room-temperature synthesis and characterization of nanocrystalline CdS, ZnS, and CdxZn1-xS. *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, no. 7, pp. 3028-3033.

28. Azizi S., Dizaji H.R., Ehsani M.H. Structural and optical properties of Cd1-xZnxS (x = 0, 0.4, 0.8 and 1) thin films prepared using the precursor obtained from microwave irradiation processes. *Optik*, 2016, vol. 127, no. 18, pp. 7104-7114.

29. Houtepen A.J., Hens Z., Owen J.S., Infante I. On the origin of surface traps in colloidal II-VI semiconductor nanocrystals. *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, no. 2, pp. 752-761.

30. Bagaev E.A., Zhuravlev K.S., Sveshnikova L.L., Shcheglov D.V. *Izmenenie opticheskikh svoystv nanoklasterov CdS, poluchennykh metodom Lengmiura-Blodzhett, pri passivatsii v ammiake* [Changes in the optical properties of CdS nanoclusters obtained by the Langmuir-Blodgett method upon passivation in ammonia]. *Semiconductors*, 2008, vol. 42, no. 6, pp. 718-725.

### Сведения об авторах

**СВИТ К.А.**

e-mail: [svit@isp.nsc.ru](mailto:svit@isp.nsc.ru)

Кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник Лаборатории молекулярно-лучевой эпитаксии полупроводниковых соединений  $A^3B^5$  Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск.

**ЖУРАВЛЕВ К.С.**

e-mail: [zhur@isp.nsc.ru](mailto:zhur@isp.nsc.ru)

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск.

### About the authors

**K.A. SVIT**

e-mail: [svit@isp.nsc.ru](mailto:svit@isp.nsc.ru)

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Junior Researcher of Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

**K.S. ZHURAVLEV**

e-mail: [zhur@isp.nsc.ru](mailto:zhur@isp.nsc.ru)

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher of Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

**Финансирование.** Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации №МК-3148.2022.1.2.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Вклад авторов эквивалентный.**

**Получена:** 18.10.2023

**Одобрена:** 20.10.2023

**Принята к публикации:** 22.10.2023

**Financing.** The study was carried out with financial support from the grant of the President of the Russian Federation No. МК-3148.2022.1.2.

**Conflict of Interest.** The authors declare no conflict of interest.

**The authors' contribution is equal.**

**Received:** 18/10/2023

**Approved:** 20/10/2023

**Accepted for publication:** 22/10/2023

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом: Свит, К.А. Люминесцентные свойства нанокристаллов  $Cd_xZn_{1-x}S$ , сформированных в матрице пленки Ленгмюра–Блоджетт / К.А. Свит, К.С. Журавлев // Прикладная фотоника. – 2023. – Т. 10, № 8. – С. 29–43.

Please cite this article in English as: Svit K.A., Zhuravlev K.S. Luminescent properties of  $Cd_xZn_{1-x}S$  nanocrystals formed in the matrix of a Langmuir–Blodgett film // Applied photonics, 2023, no. 8, pp. 29-43.