

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ П. Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Кацаба Алексей Викторович

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ**

Специальность 01.04.05 — Оптика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Научный консультант:
кандидат физико-математических наук
Амброзевич Сергей Александрович

Москва — 2021

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	12
1.1 Оптические свойства полупроводниковых коллоидных нанокристаллов	12
1.2 Материалы и методы синтеза коллоидных наночастиц	15
1.2.1 Первые успешные методы	15
1.2.2 Высокотемпературный синтез наночастиц сферической геометрии	16
1.2.3 Материалы полупроводниковых нанокристаллов	17
1.2.4 Нанокристаллы несферической формы	19
1.3 Фотолюминесценция нанокристаллов халькогенидов кадмия	21
1.4 Квантовый выход люминесценции нанокристаллов	23
1.5 Роль поверхностных состояний	24
1.6 Нанокристаллы ядро/оболочка	26
1.7 Мерцающая флуоресценция	27
1.8 Термостимулированная люминесценция	31
Глава 2. Центры люминесценции в коллоидных нанокристаллах CdS	34
2.1 Синтез и характеристика нанокристаллов	34
2.1.1 Синтез нанокристаллов	34
2.1.2 Характеристика нанокристаллов	35
2.2 Экспериментальные методики и оборудование	37
2.2.1 Регистрация спектров фотолюминесценции	37
2.2.2 Измерение кинетических зависимостей фотолюминесценции	38
2.2.3 Измерения при различных температурах	40
2.2.4 Программное обеспечение и обработка данных	40
2.3 Спектры фотолюминесценции	42
2.4 Модель излучательной рекомбинации	44

2.5	Кинетические зависимости фотолюминесценции	48
2.6	Обсуждение результатов	51
2.7	Выводы	53
Глава 3. Поверхностные состояния коллоидных нанопластин CdSe		54
3.1	Синтез и характеристика нанопластин	54
3.2	Экспериментальные методики и оборудование	55
3.2.1	Регистрация спектров фотолюминесценции	55
3.2.2	Термостимулированная люминесценция	56
3.3	Электронные ловушки в нанопластинах	57
3.3.1	Спектры фотолюминесценции	57
3.3.2	Термостимулированная люминесценция	58
3.3.3	Модель термостимулированной люминесценции	59
3.4	Выводы	61
Глава 4. Оже-рекомбинация в ансамбле коллоидных нанокристаллов CdSe		63
4.1	Экспериментальные методики и оборудование	63
4.2	Результаты эксперимента	66
4.3	Обсуждение результатов	68
4.3.1	Эффект гистерезиса	68
4.3.2	Модель релаксации	70
4.3.3	Результаты моделирования	72
4.3.4	Влияние Оже-процесса на люминесценцию	74
4.4	Выводы	76
Глава 5. Оптически стимулированная деградация коллоидных нанокристаллов CdS/ZnSe		78
5.1	Экспериментальные методики и оборудование	79
5.2	Экспериментальные результаты	80
5.3	Обсуждение результатов	83
5.4	Выводы	87
Заключение		89
Благодарности		91

Список печатных работ по теме диссертации	92
Список литературы	96
Список рисунков	115

Введение

Полупроводниковые нанокристаллы — частицы, размеры которых варьируются в диапазоне от единиц до десятков нанометров. Основным отличием нанокристаллов от макроскопических кристаллических полупроводников является возникновение эффекта размерного квантования, который позволяет задавать эффективную ширину запрещенной зоны наночастиц за счет использования наночастиц определенного размера. Такие объекты обладают узкополосной люминесценцией, спектральное положение которой определяется размером наночастиц и не требует изменения материала, из которого они изготовлены.

Благодаря уникальным электронным и оптическим свойствам нанокристаллы имеют огромный потенциал для создания новых оптических приборов — источников света с заданными характеристиками, в частности, лазеров, органических светоизлучающих диодов, а также фотодетекторов, солнечных элементов, люминесцентных биомаркеров и т.д.

Изготовление нанокристаллов эпитаксиальными методами требует дорогостоящего оборудования и высокой квалификации обслуживающего персонала. Поэтому устройства, изготовленные таким методом оказываются дорогими. Кроме этого, процесс производства сопряжен с использованием исключительно ядовитых газов-носителей и требует дополнительных мер по обеспечению безопасности работ на используемом оборудовании.

Относительно недавно появился коллоидный метод синтеза полупроводниковых наночастиц, в котором рост нанокристаллов происходит в растворе. Данный метод является исключительно дешевым, поскольку для синтеза наночастиц не требуется дорогостоящее оборудование, а применяемые прекурсоры являются доступными и существенно менее опасными. Такой способ производства оказывается масштабируемым и позволяет получать наночастицы с заданными характеристиками в промышленных масштабах. Современные методы синтеза позволяют получать раствор нанокристаллов с разбросом по размерам не более 7%. Большие успехи были достигнуты в синтезе халькогенидов кадмия (CdSe, CdS, CdTe).

Коллоидные растворы нанокристаллов могут быть нанесены на подложки с помощью спин-коатинга (spin-coating), струйной печати и техники непрерывно-

го нанесения материала (roll-to-roll casting). Указанные технологии могут значительно удешевить и расширить производство устройств, в основе которых лежит использование подобных наноматериалов, и обладают существенным конкурентным преимуществом по отношению к вакуумным технологиям, применяемым в настоящее время для производства полупроводниковых проборов.

Применение методов коллоидного синтеза требует использования специальных мер, препятствующих агрегации нескольких нанокристаллов и обеспечивающих коллоидную стабильность растворов — покрытия поверхности специальными органическими лигандами. Обычно нанокристаллы халькогенидов кадмия покрывают молекулами олеиновой кислоты, которые обеспечивают коллоидную растворимость в большинстве неполярных органических растворителей.

Поскольку с уменьшением размеров растет соотношение числа атомов поверхности к количеству атомов в объеме наночастиц, существенное влияние на оптические характеристики нанокристаллов оказывают поверхностные состояния. Основное их проявление заключается в образовании каналов безызлучательной релаксации за счет оборванных связей. Покрытие (пассивация) поверхности органическими лигандами позволяет насытить оборванные связи у части атомов поверхности и увеличить квантовый выход люминесценции. Тем не менее, даже у пассивированных наночастиц квантовый выход оказывается существенно ограниченным. Это связано с невозможностью насытить оборванные связи всех атомов поверхности. Поэтому в устройствах, где нанокристаллы встроены в функциональные матрицы, поверхностные состояния могут оказывать существенное влияние на взаимодействие нанокристаллов и матрицы.

Локальным окружением нанокристаллов могут служить сорбированные на поверхности молекулы жидкостей и газов. В этом случае специфическое взаимодействие таких молекул с поверхностными состояниями может приводить к появлению новых оптических свойств, возникающих избирательно для отдельных типов соединений. Это открывает возможности для создания детекторов газов и паров жидкостей с малыми концентрациями [1; 2].

Поверхностные состояния могут также приводить к возникновению излучающих центров и к существенному изменению структуры спектров люминесценции наночастиц. Такая особенность может оказаться востребованной при создании новых источников света с заданными спектральными характеристиками.

Для этого необходима информация о природе поверхностных состояний, а также о способах управления их свойствами.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованиям полупроводниковых нанокристаллов, информация об их поверхностных состояниях оказывается весьма ограниченной. При этом поверхностные состояния обладают уникальными свойствами, которые определяются не только материалом, но и размерами и формой наночастиц, а также пассиватором. Ввиду сложной структуры поверхности нанокристаллов, предсказать теоретически свойства таких состояний затруднительно. Отсутствие проверенных методик характеристики поверхностных состояний в нанокристаллах не позволяет достоверно установить их свойства, найти способы управления ими и обозначить области их применения. Поэтому развитие методов исследований поверхностных состояний является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка универсальных экспериментальных методов исследования поверхностных состояний полупроводниковых нанокристаллов и определения с их помощью характеристик поверхностных состояний коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия.

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

1. разработка методов исследования электронной структуры и физических процессов в полупроводниковых нанокристаллах с учетом существенного вклада поверхностных состояний и переноса энергии между этими состояниями;
2. создание экспериментальных установок для исследования влияния поверхностных состояний на люминесцентные характеристики полупроводниковых нанокристаллов;
3. разработка программного комплекса для автоматизированной обработки большого объема экспериментальных данных;
4. построение математических моделей процессов переноса энергии в нанокристаллах с учетом поверхностных состояний и определение с их помощью энергий активации данных процессов;
5. определение свойств поверхностных состояний, дающих вклад в люминесценцию нанокристаллов CdS сферической формы;

6. определение свойств электронных ловушек в нанокристаллах CdSe сферической и планарной геометрий;
7. определение механизмов возникновения дополнительных каналов безызлучательной релаксации в нанокристаллах CdS/ZnSe.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Полоса люминесценции коллоидных нанокристаллов CdS сферической геометрии со средним диаметром 4.5 нм, покрытых олеиновой кислотой, в области 1.76 эВ связана с донорно-акцепторной рекомбинацией собственных дефектов поверхности; полосы 2.15 эВ и 1.37 эВ ассоциированы с центрами люминесценции, образованными атомами кадмия поверхности, связанными с олеиновой кислотой. Захват электронов двумя типами электронных состояний в таких нанокристаллах происходит через потенциальные барьеры.
2. На поверхности коллоидных нанокристаллов CdSe планарной геометрии, покрытых олеиновой кислотой, существуют электронные ловушки, механизм эмиссии и захвата электронов в которые является каскадным и происходит через промежуточные возбужденные состояния. Энергетическая плотность возбужденных состояний нанопластин толщиной 1.5 нм имеет два характерных максимума в области 100 мэВ и 280 мэВ.
3. Гистерезис фотолюминесценции коллоидных нанокристаллов CdSe сферической геометрии при охлаждении и нагреве в диапазоне температур от 90 К до 220 К обусловлен локализацией носителей зарядов в ловушках и возникновением дополнительного канала безызлучательной релаксации, вызванного процессами Оже-рекомбинации.
4. Оптически стимулированная деградация люминесценции коллоидных нанокристаллов CdS/ZnSe сферической геометрии, покрытых олеиновой кислотой, состоит из необратимого и частично обратимого процессов. Первый определяется появлением дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации при отрыве пассиватора от поверхности нанокристаллов, а второй — при захвате носителей зарядов в ловушки и активации процессов Оже-рекомбинации.

Научная новизна:

1. Впервые экспериментально продемонстрировано наличие в нанокристаллах CdS дополнительных полос люминесценции, обусловленных влиянием пассиватора – олеиновой кислоты, найдены и охарактеризованы электронные уровни, ответственные за данные полосы.
2. В нанокристаллах CdSe планарной геометрии впервые обнаружены электронные ловушки, обладающие каскадным механизмом эмиссии и захвата электронов на соответствующие уровни через промежуточные уровни возбужденного состояния и определена энергетическая плотность возбужденных состояний данных ловушек.
3. Впервые в ансамбле нанокристаллов CdSe сферической геометрии показано, что возникновение дополнительных каналов безызлучательной релаксации обусловлено механизмом Оже-рекомбинации при захвате одного из носителей зарядов поверхностными ловушками.
4. Впервые обнаружено, что в основе уменьшения интенсивности люминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe сферической геометрии лежат два механизма, один из которых является необратимым и обусловлен отрывом органического пассиватора от поверхности наночастицы, а второй оказывается частично обратимым и вызван захватом носителей заряда ловушками и активацией дополнительных каналов безызлучательной релаксации за счет Оже-рекомбинации.

Научная и практическая значимость. Результаты настоящей работы могут быть использованы для создания источников света нового поколения, обладающих как узкополосной, так и широкополосной люминесценцией. Кроме того, информация о свойствах поверхностных состояний нанокристаллов может быть использована при разработке сенсоров следов газов и жидкостей. Данные о ловушках носителей зарядов в нанокристаллах являются крайне важными для создания фотодетекторов на их основе. Разработанные в рамках работы оригинальные методы исследования нанокристаллов позволяют получить информацию о типе, структуре и характеристиках поверхностных состояний и могут быть применены для характеристики синтезируемых наночастиц в лабораторных и промышленных условиях.

Степень достоверности полученных результатов определяется тем, что для их объяснения были разработаны модели, в основе которых лежали положения, не

противоречащие известному на сегодняшний день подходу к описанию нанокристаллов такого типа. Результаты моделирования показали количественное согласие с большим объемом экспериментальных данных, что позволяет сделать вывод о достоверности полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 54-й и 55-й научных конференциях МФТИ (Долгопрудный, 2011 и 2012 гг.), XIV школе молодых ученых «Актуальные проблемы физики» (Звенигород, 2012 г.), XIII, XIV и XV международных молодежных конференциях по люминесценции и лазерной физике (оз. Байкал, Иркутская обл., 2012 г., п. Аршан, респ. Бурятия, 2014 и 2016 гг.), 21-ом международном симпозиуме «Передовые дисплейные и световые технологии» (Мытищи, 2013 г.), XI российской конференции по физике полупроводников (Санкт-Петербург, 2013 г.), XIX международной молодежной научной школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, 2015 г.), XIII международной конференции «Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications» (Суздаль, 2018 г.), IX международной конференции по фотонике и информационной оптике (Москва, 2020 г.), а также научных семинарах Отдела люминесценции им. С.И. Вавилова ФИАН.

Личный вклад. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии в Отделе люминесценции ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН. Автор участвовал в постановке и решении задач, изложенных в настоящей работе. Личный вклад автора заключается в постановке эксперимента, разработке специального полностью автоматизированного программно-аппаратного экспериментального комплекса для получения всех результатов, представленных в настоящей работе, разработке системы автоматизированной обработки больших объемов экспериментальных данных, разработке теоретических моделей, представленных в работе, моделировании и анализе полученных результатов. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

Исследованные нанокристаллы были любезно предоставлены коллективом химиков-синтетиков Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством Р.Б. Васильева.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в научных журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus [A1–A6], 1 статье в журнале из списка, рекомендованного

ВАК [V1], 11 публикациях в тезисах докладов и трудах конференций [C1—C11], а также в одном патенте [P1]. Полный список печатных работ, в которых опубликованы основные результаты диссертации, представлен на странице 92.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 116 страниц с 24 рисунками. Список литературы содержит 140 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

Полупроводниковые нанокристаллы (НК) – это наночастицы полупроводника, размеры которых сопоставимы с Боровским радиусом экситона в этом полупроводнике. При этом на ширину запрещенной зоны в нанокристаллах существенное влияние начинает оказывать размер наночастиц вследствие так называемого эффекта размерного квантования. Это дает возможность плавного установления ширины запрещенной зоны в наночастицах и, таким образом, влиять на их оптические и люминесцентные свойства, а для формирования заданных люминесцентных характеристик не требуется изменять химический состав соединений. Это обстоятельство позволяет рассматривать полупроводниковые нанокристаллы как химически и оптически более стабильную замену органическим красителям. Одиночные нанокристаллы рассматривались как замена органических красителей при создании люминесцентных маркеров и визуализации биологических объектов [3] из-за их бóльшей оптической стабильности и возможности нерезонансного возбуждения. Другие потенциальные области применения ансамблей коллоидных НК — это тонкопленочные активные слои светоизлучающих устройств, создаваемые из коллоидных растворов [4], а также усиливающие оптические среды для применения в лазерах [5].

1.1 Оптические свойства полупроводниковых коллоидных нанокристаллов

Основной физической величиной, определяющей размер НК, при котором будет наблюдаться эффект размерного квантования и, следовательно, изменение физических свойств, является Боровский радиус экситона, т.е. среднее расстояние между зарядами в электрон-дырочной паре, удерживаемой кулоновским взаимодействием в монокристаллическом полупроводнике. Боровский радиус изменяется в широких пределах от 1 до 50 нм в зависимости от диэлектрической постоянной полупроводника и эффективных масс носителей зарядов [6]. Если размер нанокристалла оказывается меньше Боровского радиуса для данного материала, то эффект размерного квантования приводит к увеличению запрещенной зоны и

квантованию уровней энергии. Увеличение ширины запрещенной зоны может достигать сотен мэВ, позволяя перестраивать спектральные характеристики наночастиц в широком диапазоне. В частности, высокая популярность CdSe связана с тем, что с использованием одного и того же материала и меняя лишь размер нанокристаллов, оказалось возможным получить узкие полосы люминесценции практически во всем видимом спектральном диапазоне. Не меньшую популярность для использования в инфракрасном диапазоне приобрели нанокристаллы на основе узкозонных InAs и Pb(S, Se, Te).

Значения энергий носителей заряда в нанокристалле можно получить в рамках теории эффективных масс, представляя нанокристалл в качестве трехмерной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками [7; 8]:

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m^*}, \quad (1.1)$$

где n, l — главное квантовое число и угловой момент, $k_{nl} = \xi_{nl}/R$, ξ_{nl} — n -й корень функции Бесселя l -го порядка ($j_l(\xi_{nl}) = 0$). Из (1.1) прямо следует, что трехмерное пространственное ограничение движения носителей заряда в нанокристалле приводит к расщеплению их непрерывного энергетического спектра $E_{c,v}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{c,v}^2}$ на дискретные уровни размерного квантования E_{nl} . Кроме того, оказывается, что энергия этих уровней обратно пропорциональна квадрату радиуса нанокристалла. Энергетический сдвиг с изменением размера может оказаться существенным. Так, для CdSe было экспериментально продемонстрировано увеличение ширины запрещенной зоны от 1.8 до 3 эВ [9].

При рассмотрении задачи размерного квантования в нанокристаллах интерес представляют не только одночастичные состояния электронной подсистемы, но и двухчастичные, т.е. состояния электрон-дырочных пар. Электроны и дырки связаны друг с другом кулоновским взаимодействием, которое меняет энергию пары и может приводить к образованию экситона.

Чтобы выяснить пределы применимости одночастичного описания электронной подсистемы нанокристалла, необходимо сравнить суммарную энергию размерного квантования электрона и дырки $E_{sum} = E_{cn} + E_{vn}$ с энергией их кулоновского взаимодействия $|V_{coul}| = \frac{e^2}{\epsilon_0 |\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v|}$. Здесь ϵ_0 — низкочастотная диэлектрическая проницаемость материала нанокристалла, а \mathbf{r}_c и \mathbf{r}_v — координаты электрона и дырки. Очевидно, что кулоновскими поправками к энергии электрон-дырочной пары можно пренебречь при выполнении неравенства $E_{sum} \gg |V_{coul}|$.

Для сферического нанокристалла с радиусом R при условии, что $|\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_v| \approx R$, это неравенство сводится к

$$R_{ex} = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \gg R, \quad (1.2)$$

где $\mu = \frac{m_c m_v}{m_c + m_v}$ — приведенная масса электрона и дырки. Таким образом, одночастичное описание электронного энергетического спектра применимо, если Боровский радиус экситона R_{ex} существенно превышает радиус R нанокристалла. О таких нанокристаллах говорят, что они находятся в режиме сильного конфайнмента (пространственного ограничения). Противоположный предельный случай $R_{ex} \ll R$ принято называть режимом слабого конфайнмента, или экситонным режимом.

Задача на нахождение собственных энергий экситона в нанокристалле в общем случае не имеет аналитического решения. Однако, сделав некоторые приближения формы потенциала в наночастицах, удастся вычислить собственные энергии экситона:

$$E_{n'l',nl} = E_g - E_{n'} + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2M}, \quad (1.3)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны объемного полупроводника; $E_{n'} = Ry/n'^2$ — энергии ионизации уровней неподвижного объемного экситона; $Ry = \mu e^4 / (2\varepsilon_0^2 \hbar^2)$ — экситонный ридберг; энергии размерного квантования трансляционного движения экситона $\hbar^2 k_{nl}^2 / 2M$ получаются из (1.1) путем замены $m^* \rightarrow M$. Из (1.3) следует, что экситонное состояние описывается удвоенным набором квантовых чисел, одна половина которых связана с относительным, а другая — с его трансляционным движением. Другой важной особенностью задачи об экситоне в нанокристалле является то, что энергии размерного квантования определяются суммарной массой электрона и дырки M .

Нахождения энергетических уровней нанокристаллов в состоянии промежуточного конфайнмента сильно усложняется. Лишь в ряде случаев удастся получить решения, хорошо описывающие экспериментальные данные. Так, если предположить, что эффективная масса дырки гораздо больше эффективной массы электрона в нанокристалле, то есть $m_v \ll m_h$, то можно рассмотреть модель, в которой электрон движется во всем объеме нанокристалла, а тяжелая дырка находится в ее центре. Эта модель была предложена в [10] и хорошо подходит для описания квантования энергетических уровней в нанокристаллах сульфида кадмия, так как в CdS $m_h = 1.6m_e$, $m_v = 0.2m_e$ и $m_v \ll m_h$. Энергия движения

электрона в таком нанокристалле намного больше, чем дырки, поэтому потенциал, действующий на последнюю, можно усреднить по движению электрона. В результате уровни энергии в нанокристалле размером R определяются из следующего соотношения:

$$E_{n_r, l}(R) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_v R^2} - \frac{2.438 e^2}{\epsilon R} + \left(2n_r + l + \frac{3}{2}\right) \sqrt{\frac{2\pi^2 \hbar^2 e^2}{3m_h \epsilon R^3}}, \quad (1.4)$$

где n_r и l - радиальное и орбитальное квантовые числа дырки.

Полученное соотношение (1.4) описывает дискретный спектр модельных нанокристаллов. При этом спектр люминесценции нанокристаллов должен иметь одну полосу, соответствующую минимальной энергии перехода. На практике спектр фотолюминесценции нанокристаллов существенно отличается от модельного и определяется свойствами материала, а также способом синтеза НК.

1.2 Материалы и методы синтеза коллоидных наночастиц

1.2.1 Первые успешные методы

Первый успешный способ синтеза нанокристаллов сферической формы в водных растворах с помощью ионной химии был представлен в работах Брюса и Хенглина [11–16] в 80-х годах XX века. Авторы показали способы контролируемого синтеза коллоидных наночастиц, а также проанализировали их электронную структуру. На первых этапах в синтезе была использована реакция осаждения в однородном водном растворе с участием поверхностно-активных и полимерных стабилизаторов. Кроме того, проводился синтез с заторможенным осаждением в обращенных мицеллах, где стабилизаторы предотвращали образования агрегатов нанокристаллов и останавливали дальнейший рост частиц, однако наночастицы оставались при этом взвешенными в растворе.

Предложенные методы синтеза были достаточно просты и были основаны на использовании стандартных реагентов в низкотемпературных реакциях. В результате получались коллоидные нанокристаллы с широким распределением по

размерам и, как следствие, со сложно определяемыми особенностями в спектрах поглощения и люминесценции. Низкий квантовый выход фотолюминесценции таких частиц связывали с тем, что синтез был проведен при низких температурах, а получаемые наночастицы обладали большой концентрацией дефектов, приводящих к тушению люминесценции. Таким образом возникло понимание, что для синтеза высококачественных НК и подавления вклада дефектов необходимо двигаться в сторону повышения температуры синтеза.

1.2.2 Высокотемпературный синтез наночастиц сферической геометрии

В 1993 году в работе [17] был описан принципиально новый метод синтеза монодисперсных нанокристаллов халькогенидов кадмия высокого качества. Новый подход был основан на пиролизе металлоорганических прекурсоров – диметилкадмия, а также фосфинселенида, фосфинтеллурида и бистриметилсилилсульфида, с координационными лигандами в органическом растворителе. Синтез происходил при температуре кипения координационного растворителя — триоктилфосфинооксида, и позволял контролировать размер наночастиц. Успех новой технологии определялся высоким квантовым выходом люминесценции, кристаллическостью и монодисперсностью нанокристаллов по размерам. При высокой температуре (~ 570 К) дефекты полностью вытеснялись на поверхность, улучшая кристаллическость. Оказалось, что размеры наночастиц в основном определяются температурой реакции и нанокристаллы бóльшего радиуса получались при увеличении температуры. Средний размер нанокристаллов лежал в диапазоне от 1 нм до 12 нм, а разброс по размерам составил 5–10%.

Главной особенностью синтеза монодисперсных коллоидных нанокристаллов является использование быстрой инъекции в органический растворитель металлоорганических прекурсоров при повышенных температурах. Разделение во времени процессов нуклеации и последующего роста является критичным для достижения малой дисперсии наночастиц по размерам. В этом процессе происходит быстрая инъекция реагентов в горячий растворитель, после чего происходит быстрое охлаждение реакционной смеси для предотвращения эффекта Оствальда. Данный подход был предложен в работе Ламера и Динегара [18]. С его использо-

ванием удается получать монодисперсные наночастицы на основе различных материалов со стандартным отклонением от среднего размера наночастиц порядка 5–10% без дополнительного разделения их по размерам. Этот способ также привел к идее размерной фокусировки, при которой меньшие нанокристаллы растут быстрее бóльших из-за того, что для роста больших наночастиц требуется больше атомов; тем самым происходит уменьшение дисперсии НК. Это предположение было сделано в 1998 году Аливисатосом и др. [19] и позволило более детально понять механизм роста НК и продвинулось дальше в усовершенствовании методов синтеза.

Еще один метод синтеза включал в себя приведение раствора исходных прекурсоров, смешанных при низкой температуре, в пересыщенное состояние путем медленного нагрева до температуры реакции, при достижении которой спонтанно происходит первый акт нуклеации, приводящий к резкой нуклеации во всем растворе [20; 21]. Такой подход также позволяет получить наночастицы контролируемого размера с малой дисперсией.

1.2.3 Материалы полупроводниковых нанокристаллов

Высокотемпературный метод синтеза нанокристаллов с использованием металлоорганических соединений показал свою эффективность для большинства материалов группы II-VI и стал основой для синтеза наночастиц из материалов других групп.

Первый синтез наночастиц из полупроводника группы IV-VI (PbSe) осуществил Мюррей и др. [22; 23]. В основе предложенного метода лежала реакция триоктилфосфинселенида и олеата свинца в диметиловом эфире, что позволило получить НК PbSe с размерами от 3 до 15 нм. Дальнейшие модификации синтеза сводились к вариации прекурсоров свинца (PbO и PbCl₂), селена (использовали порошок селена и триоктилфосфинселенид), и использованию различных растворителей, включая некоординационный октадецен [24; 25]. Похожий подход был адаптирован для получения НК PbTe с узким распределением по размерам 5–7% [26]. Кроме того, в 2003 году с помощью метода горячей инъекции Хайнсу и Скоулзу удалось синтезировать НК PbS, используя реакцию олеата свинца и

бистриметилсилилсульфида в октаэдрене [27]. В других работах в качестве прекурсора свинца использовали PbO , а также бистриметилсилилсульфид в триоктилфосфине, S в октаэдрене или S в олеиламине как источник серы [28; 29].

Метод горячей инъекции для синтеза нанокристаллов группы III-V был применен в основном для InP и $InAs$. Используемые в качестве источника элемента V группы триметилсилилфосфин и триметилсилиларсин в вводили в горячий координационный растворитель, содержащий источники In или Ga в виде карбоксилатных солей. Первые работы по синтезу НК InP выполнили в 1994 году Нозик и др. [30], а дальнейшие улучшения синтеза были представлены Аливиатосом [31]. В 2002 Пенг и др. получили высококачественные НК InP и $InAr$, используя жирные кислоты и лиганды в некоординационных октаэдреновых растворителях [32].

Существенным недостатком методов горячей инъекции является дороговизна, опасность и токсичность металлоорганических прекурсоров и координационных растворителей. Это дало мотивацию многим исследователям разрабатывать другие более дешевые и менее опасные методы. Одной из возникших тенденций здесь является замена пиррофорных металлоорганических компонент, таких как диметилкадмий, на более стабильные металлические прекурсоры.

В 2001 году использование CdO и устойчивых к воздуху прекурсоров кадмия показало, что существуют более экологичные методы синтеза высококачественных коллоидных полупроводниковых нанокристаллов [33; 34]. Отказ от фосфинов и использование методов негорячей инъекции позволило избежать использования чувствительных к воздуху прекурсоров в синтезе [35] и вырастить НК при более низкой температуре (~ 420 K) с помощью улучшенного контроля кинетики реакции лигандов с поверхностью $CdSe$ [36]. Эти шаги помогли существенно упростить и сделать надежными методы синтеза НК.

Разработанные методы синтеза позволили создать не только наночастицы сферической геометрии, но и стали основанием для разработки новых подходов, позволяющих получать наночастицы заданной сложной формы и размеров. Такие частицы в ряде случаев оказываются востребованными, когда предъявляются особые требования к их оптическим свойствам, например, к ширине полосы люминесценции.

1.2.4 Нанокристаллы несферической формы

Многокомпонентные наноструктуры могут принимать совершенно причудливые формы шариков, гантель, стержней и тетраподов [37; 38]. Эти формы зависят от поверхностной энергии, рассогласования решеток и условий реакции синтеза. Использование в качестве центров кристаллизации анизотропные структуры на основе тетраподов и стержней позволило доращивать их другими аналогичными структурами и получать наночастицы совершенно новых типов с разнообразными разветвленными формами [39].

Для кристаллов самых малых размеров кристаллографические грани оказываются на поверхности, и количество атомов поверхности начинает превышать число атомов объема частицы. Поэтому вклад поверхностных атомов и, в частности, граней в общую энергию НК оказывается весьма существенным. Обычно в процессе синтеза нанокристаллов происходит уменьшение площади, и, следовательно, энергии поверхности, что приводит к образованию почти сферических наночастиц. Однако такая модель роста возможно только в случае термодинамического равновесия. Введение в синтез контролируемых неравновесных условий может позволить получить наночастицы совершенно новой формы. При этом на режим роста таких частиц должна влиять как локальная концентрация реагентов, так и локальное окружение центров кристаллизации. Такой подход позволил отойти от сферической формы коллоидных нанокристаллов [40].

Изменение формы коллоидных наночастиц во время синтеза зависит от истории изменения скорости их роста перпендикулярно их кристаллографическим граням. Энергия связи пассивирующих лигандов с поверхностью наночастиц также оказывает существенное влияние на процесс роста. Было выяснено, что во время роста лиганды случайным образом связываются и отделяются от наночастиц. Скорость роста в том или ином направлении сильно зависит от энергии связи лигандов с наночастицей на данном участке поверхности, и, следовательно, от среднего времени, в течение которого лиганд присоединен к наночастице. Поэтому грани нанокристаллов, обладающих меньшей энергией связи с лигандами, растут быстрее.

Использование кинетического контроля и лигандов с разными энергиями связи позволяет более эффективно управлять процессом роста наночастиц. Вы-

борочное прикрепление различных молекул лигандов дает возможность контролировать кинетику роста различных граней и варьировать форму итоговых наночастиц от почти сферической до полностью анизотропной. Для достижения различных скоростей роста в разных кристаллографических направлениях часто применяют смеси стабилизирующих агентов. Например, в 2000 году группы Пенга и Аливисатоса продемонстрировали, что с помощью смеси лигандов триоктилфосфиноксида и алкилфосфоновых кислот можно синтезировать наностержни CdSe [38]. В другой работе им удалось получить удивительно разнообразные формы коллоидных полупроводниковых наночастиц в виде стрелок, елок, капель и тетраподов [41]. Авторы объяснили реализацию такой морфологии с помощью модели эффективных мономеров и выборочного присоединения лигандов к различным кристаллографическим граням наночастиц.

На форму итоговых наночастиц также влияет концентрация мономеров на стадии роста, симметрия кристаллической решетки и температуры реакции. Выверенный процесс добавления мономеров в кинетическом режиме роста позволяет добиться анизотропной формы нанокристаллов. Увеличение концентрации мономеров приводит к изменению геометрии от изначально сферической к форме зерна, стержней, и затем к разветвленным структурам [42–44]. Дальнейший рост наночастиц определяется симметрией решетки полупроводникового материала, из которого изготавливаются нанокристаллы, т. е. формой элементарной ячейки данного материала. Так, например, решетка с кубической симметрией приводит к изотропному росту; другие типы симметрии приводят к росту вдоль выделенных кристаллографических направлений и образованию наночастиц анизотропных форм [45]. Температура реакции также оказывает влияние на форму НК [33; 34]. В случае халькогенидов кадмия при более высокой температуре стабильной оказывается вюрцитная структура кристаллической решетки, что приводит к предпочтительно одномерному росту и образованию наностержней. Напротив, при низкой температуре становится устойчивой тетраэдрическая структура. У многих полупроводников наблюдается полиморфизм, т. е. возможность принимать форму с различными кристаллическими структурами, такими как кубическая, структура цинковой обманки или анизотропная вюрцитная структура. В этом случае характер роста зависит от условий синтеза.

1.3 Фотолюминесценция нанокристаллов халькогенидов кадмия

Спектры фотолюминесценции полупроводниковых нанокристаллов зависят как от метода их синтеза, так и от последующей обработки их поверхности. В дополнение к полосе межзонного перехода, описанного в разделе 1.1, могут возникать полосы люминесценции, связанные с поверхностными состояниями [46; 47]. С помощью коллоидного метода синтеза и последующей обработки в три-*n*-октил фосфиноксиде (ТОРО) удалось получить частицы с крайне низкой плотностью поверхностных состояний и с очень высоким квантовым выходом люминесценции [9]. Другой группой пассивирующих веществ, применяемых при коллоидном синтезе, являются азотсодержащие вещества, такие как амины [48] и аммиак [49].

В работе [46] изучали спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdS размером 2.0 - 4.4 нм, полученные в боросиликатном стекле золь-гель методом. Авторы обнаружили полосу люминесценции в области 2.7 эВ, обусловленную локализованными на поверхности электронами и тяжелыми дырками в объеме наночастиц. Также наблюдалась люминесценция дефектов с максимумами в области 2.1 эВ и 2.2 эВ.

Похожие модели рассматривались в работах [50; 51]. Большие времена релаксации фотолюминесценции в нанокристаллах халькогенидов кадмия объясняли рекомбинацией электрон-дырочных пар, в которых один из носителей захвачен на поверхностные локализованные состояния. Для нанокристаллов CdSe [50] времена релаксации порядка микросекунд связывали с рекомбинацией локализованных на поверхности дырок и делокализованных электронов, а в работе [51], где исследовали нанокристаллы CdS — наоборот, с рекомбинацией локализованных электронов и делокализованных дырок.

Нанокристаллы CdS со средним размером 2.9 нм изучали в работе [52] методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии. При этом синтез частиц проводили методом химической конденсации в водном растворе. В спектре были обнаружены две близко расположенные узкие полосы с лоренцевыми контурами и максимумами 2.20 эВ и 2.22 эВ. Возникновение их связывают с парой дефектов, состоящей из междоузельного кадмия (Cd_i) и вакансией кадмия (V_{Cd}), находящихся в ближайших узлах решетки. При этом делается акцент на неупоря-

доченность структуры, т.е. чередование вюрцитной и сфалеритной структур, и, как следствие, на различное окружение дефектов кадмия в одном нанокристалле.

Как отмечалось в статье [53], в полученных методами коллоидной химии нанокристаллах существует большое количество поверхностных состояний и дефектов V_S , V_{Cd} и S_i . Эти дефекты ведут себя как ловушки для свободных экситонов. Для коллоидных растворов характерно появление в запрещенной зоне глубоких уровней, связанных с междоузельной серой, вакансиями серы и поверхностными атомами Cd.

В работе [54] исследовались нанокристаллы сульфида кадмия, сформированные в матрице пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Было показано, что в спектрах фотолюминесценции нанокристаллов помимо экситонной полосы в области 2.9 эВ наблюдаются 2 широкие полосы дефектной люминесценции с максимумами 2.4 эВ и 2.0 эВ (ширина обеих полос 0.5 эВ). После удаления матрицы бегеновой кислоты с помощью гексана интегральная интенсивность всего спектра падает более чем на два порядка, при этом полосы люминесценции дефектов не меняют свою структуру. Отжиг образцов при 200 °С привел к исчезновению из спектра фотолюминесценции полосы 2.4 эВ. Авторами сделан вывод о том, что полосы в области 2.4 эВ и 2.0 эВ связаны с люминесценцией дефектов на границе нанокристаллов и бегеновой кислоты. Однако тот факт, что полоса в области 2.0 эВ не исчезает после отжига образца, указывает на ее возможную связь с собственными локализованными состояниями на поверхности нанокристаллов.

Исследование фотолюминесценции нанокристаллов CdS со средним размером 3 нм проводилось в работе [55]. В спектрах наблюдались две полосы с максимумами в области 2.1 эВ и 2.95 эВ с ширинами 0.6 эВ и 0.2 эВ соответственно. Последнюю связывают с экситонной люминесценцией, а полосу 2.1 эВ — с рекомбинацией через локализованные состояния для электронов и дырок на поверхности нанокристаллов. Для описания температурной зависимости интенсивности экситонной полосы была построена кинетическая модель, где для объяснения увеличения интенсивности полосы в области 230 К предложен дополнительный механизм безызлучательной рекомбинации с участием матрицы. Однако, как указывают сами авторы в начале статьи, матрица ЛБ была удалена гексаном с последующим отжигом при 200 °С. Данное обстоятельство указывает на то, что в работе не удалось построить состоятельную модель для описания температурных зависимостей. Авторы не приводят температурную зависимость интенсивности

люминесценции дефектной полосы и лишь качественно указывают, что ее при нагреве сначала растёт, а затем падает. Изменение формы полосы с ростом температуры может указывать на то, что она состоит из нескольких широких полос.

Недавно появился целый ряд работ по исследованию коллоидных нанокристаллов планарной геометрии (нанопластин) CdSe, CdS, CdTe, CdSe/CdS и CdSe/CdZnS [56—59]. В нанопластинах реализуется эффект размерного квантования в одном выделенном направлении. Толщина этих систем определяется целым числом (от 3 до 7) атомных монослоев, а латеральные размеры варьируются от 30 до 200 нм. Для коллоидных нанопластин было показано, что величина стока сдвига составляет единицы мэВ из-за малого энергетического расщепления между «светлым» и «тёмным» экситонными состояниями [60], в то время как для сферических нанокристаллов это значение составляет сотни мэВ. Кроме того, нанопластины имеют исключительно узкую полосу люминесценции, обусловленную межзонным переходом (10–20 нм) [58]; времена релаксации люминесценции в этом случае составляют порядка 2 нс по сравнению с 10–20 нс для нанокристаллов. Это говорит в пользу более высокой квантовой эффективности и может быть применено при создании источников света на нанокристаллах такого типа.

Результаты успешного применения нанопластин в качестве эмиссионных слоев органических светоизлучающих диодов представлены в работах [61; 62]. Из-за узкого спектра люминесценции и малого стока сдвига ожидалось уменьшение порога накачки лазерной генерации. Так, в работе [63] показано его уменьшение до 6 мДж/см², а в [64] непосредственно получена лазерная генерация.

1.4 Квантовый выход люминесценции нанокристаллов

Квантовый выход фотолюминесценции пропорционален величине скорости излучательной релаксации. Времена жизни возбужденных состояний в нанокристаллах из различных материалов сильно варьируются; было замечено, что при низкой температуре они оказываются существенно больше, чем для соответствующих монокристаллических материалов [65–67]. В связи с этим оказалось необходимым понять, с чем связано такое увеличение времен излучательной релаксации. В первых теоретических исследованиях использовали модель частицы в

ящике [68; 69], описывая волновые функции электрона с использованием сферических гармоник с симметрией, аналогичной S, P и D симметрии атомных орбиталей, указывая на непосредственную связь разрабатываемой модели с моделью атома.

Позднее были построены более точные модели на основе kp -теории [70; 71], эмпирического псевдопотенциала [72] и приближения сильной связи [73; 74], которые принимали во внимание зонную структуру и строение решетки. Это привело к более глубокому пониманию мультиплетности экситонных переходов, названной тонкой экситонной структурой [75]. Из теоретического моделирования следовало, что обменное взаимодействие расщепляет нижний экситон и получившееся так называемое «темное» экситонное состояние с запрещенным по спину переходом оказалось основным состоянием в нанокристаллах [71; 74–77], что объясняет уменьшение скорости излучательной релаксации.

Большое время излучательной релаксации дает возможность возникать безызлучательным процессам, конкурирующим с люминесценцией и обычно происходящим с участием фононов. При комнатной температуре населенность высокоэнергетичных «светлых» экситонов относительно высока, что проявляется в увеличенной скорости излучательной рекомбинации. Однако если температуры недостаточно для перехода между «светлыми» и «темными» экситонами, то будут населены только состояния, связанные с «темными» экситонами, что приведет к уменьшению квантового выхода и увеличению интенсивности безызлучательной рекомбинации. При низкой температуре, где безызлучательные процессы сильно подавлены, квантовый выход люминесценции возрастает, несмотря на то, что существуют только «темные» экситоны [78; 79]. Тем не менее, квантовый выход оказывается ограниченным из-за наличия поверхностных состояний.

1.5 Роль поверхностных состояний

Эффективность люминесценции и стабильность нанокристаллов существенно зависят от качества пассивации их поверхности; в образовании ловушек могут также участвовать неприсоединенные лиганды [80]. Захваченный в поверхностную ловушку экситон, т. е. состояние, в котором один или оба носителя по-

падают в сильно локализованные состояния на поверхности — это еще один пример «темного» экситона. В этом случае перекрытие волновых функций двух носителей несущественно, и вероятность их излучательной релаксации оказывается очень низкой. Отклонение атомного окружения от геометрии монокристалла из-за рассогласования или нарушения геометрии атомных связей сдвигает атомные орбитали в запрещенную зону и способствует появлению локализованных состояний. Образование ловушек зависит от глубины уровня дефекта относительно края зоны в НК. Например, известно, что использование лигандов тиола приводит к тушению фотолюминесценции наночастиц CdSe из-за образования состояний около края валентной зоны. С другой стороны использование таких же лигандов тиола для CdTe с меньшей шириной запрещенной зоны позволило повысить его квантовый выход до 50% [81]. Увеличение глубины уровней приводит к возрастанию степени локализации на них носителей и к большему тушению люминесценции наночастиц.

Одним из способов увеличения квантового выхода может быть использование таких лигандов, которые бы предотвращали появление всех типов ловушек на поверхности нанокристаллов. В существующих методах синтеза для этого используют анионные лиганды, прикрепляющиеся к катионным местам на поверхности, но отталкивающиеся электростатически от богатых электронами поверхностных анионов. Именно оборванные связи таких анионов ответственны за образование ловушек. Это предположение было подтверждено с использованием методики SILAR: для наночастиц с катионной поверхностью, почти полностью покрытой лигандами, наблюдался высокий квантовый выход, а для нанокристаллов с почти не покрытой лигандами анионной поверхностью — значительное тушение межзонной люминесценции [82; 83].

Следует отметить, что в перечисленных выше методах высокотемпературного синтеза получают частицы, покрытые пассивирующим агентом; его роль заключается в предотвращении агрегации наночастиц и обеспечении их коллоидной растворимости в органических растворителях. В качестве таких пассивирующих агентов использовали молекулы триоктилфосфиноксида и олеиновой кислоты, связанные с ионом халькогена и металла соответственно; они насыщают связи атомов, находящихся на поверхности наночастиц. Несмотря на бездефектную кристаллическую решетку, полученные наночастицы имели низкий квантовый выход люминесценции. Это обусловлено тем, что не все атомы поверхности

наночастиц оказывались связанными с пассиватором. Ненасыщенные связи атомов поверхности образуют поверхностные состояния. Поскольку число атомов поверхности сопоставимо с количеством атомов в объеме нанокристалла, поверхностные состояния могут существенным образом изменить оптические свойства наночастиц. В частности, в нанокристаллах CdSe свободная орбиталь Cd оказывается электронной ловушкой, а Se — дырочной. Для нанокристаллов, пассивированных органическими стабилизаторами, квантовый выход люминесценции не превышал 15% из-за влияния поверхностных ловушек носителей заряда [17; 84].

Одним из путей подавления безызлучательных каналов релаксации с участием поверхностных состояний является создание полупроводниковых гетероструктур и эпитаксиальное наращивание на поверхность нанокристаллов полупроводниковой оболочки из другого материала.

1.6 Нанокристаллы ядро/оболочка

Одними из первых, кто добился нанесения на поверхность нанокристаллов более широкозонной эпитаксиальной оболочки, были Хайнс и Гийо-Сионнест [85]. Для сферических нанокристаллов CdSe, покрытых ZnS, был продемонстрирован квантовый выход фотолюминесценции 50%. Эпитаксиальный рост неорганической полупроводниковой оболочки позволил пассивировать как анионные, так и катионные ловушки на поверхности, а также подавить фотостимулированное окисление. В этом случае вероятность захвата носителей зарядов в ловушки значительно уменьшилась и возросла вероятность излучательной рекомбинации электрон-дырочных пар. Так, для наночастиц ядро/оболочка CdSe/ZnS и ZnSe/CdS были достигнуты величины квантового выхода фотолюминесценции около 85% и 80–90% соответственно [86; 87]. Кроме того, добавление оболочки позволило уменьшить влияние окружения на свойства наночастиц, так как это создавало физический барьер между оптически активным ядром и окружающей матрицей.

В первых работах синтез нанокристаллов ядро/оболочка проводили следующим способом: сначала растили ядро, затем проводили стадию очистки, и только потом запускали реакцию наращивания оболочки. Позже появился новый под-

ход, в котором стадия промежуточной очистки была опущена. С его помощью оказалось возможным получить наночастицы ядро/оболочка из различных комбинаций материалов — CdSe/ZnSe [88], CdSe/CdS [86] и InP/ZnS [89]. Дальнейшее развитие технологии синтеза таких структур было направлено на разработку методов точного контроля толщины оболочки. В основе одной из таких методик лежал способ нанесения тонких пленок на поверхности твердых подложек — последовательное поглощение ионного слоя и реакция (англ. successive ion layer adsorption and reaction — SILAR). В 2003 году Пенг и др. продемонстрировали применение метода SILAR к созданию НК CdSe/CdS, когда в отличие от стандартного метода инъекции катионных и анионных прекурсоров [90] при синтезе вырастал лишь один слой атомов оболочки.

Описанные способы наращивания оболочки позволили существенным образом повысить значения квантового выхода люминесценции. При этом электронные состояния нанокристаллов ядро/оболочка, образующиеся на внешней поверхности нанокристаллов, оказываются отделенными от объемных состояний ядра потенциальным барьером; в таком случае вероятность локализации носителей на поверхности существенно меньше вероятности их перехода в ядро и последующей рекомбинации. Тем не менее, полностью избавиться от влияния поверхностных состояний нанокристаллов на их люминесцентные свойства не удастся. Так, в нанокристаллах ядро/оболочка возникают эффекты, определяющиеся наличием поверхностных состояний и их косвенным влиянием на люминесценцию.

1.7 Мерцающая флуоресценция

Эффект мерцающей флуоресценции одиночных нанокристаллов был обнаружен в 1996 году и проявлялся в прекращении флуоресценции непрерывно оптически возбуждаемых нанокристаллов на некоторое время [91]. Фотолюминесценция отдельных нанокристаллов переключается между включенными (On) и выключенными (Off) состояниями на масштабах времен от нескольких секунд до нескольких минут. Распределение времен мерцания НК описывается степенным законом и поэтому не имеет характерного времени жизни. Мерцание представляет серьезную проблему для задачи отслеживания наночастиц в изображении биоло-

гических объектов, а также вызывает уменьшение интенсивности излучения ансамбля наночастиц при длительном возбуждении из-за высокой вероятности пребывания в Off-состоянии по сравнению с вероятностью оказаться в On-состоянии. Мерцание уменьшает квантовый выход фотолюминесценции и существенно зависит от качества пассивации поверхности. Это указывает на более сложную природу захвата носителей заряда в ловушки, чем представлялось ранее, и требует подробного объяснения данного явления для того, чтобы увеличить квантовый выход.

В первых моделях мерцающей флуоресценции в нанокристаллах, внедренных в стеклянную матрицу, мерцание связывали с Оже-ионизацией [92]. Учитывая конечное время жизни экситона в нанокристалле, есть вероятность, что тот же возбужденный нанокристалл успеет поглотить второй фотон до рекомбинации первого экситона. Оже-рекомбинация результирующего биэкситона обеспечивает достаточную энергию, чтобы возбудить оставшийся носитель заряда и выбросить его в окружающую матрицу или в ловушку на поверхности наночастицы, в то время как другой носитель остается внутри нанокристалла. В результате каждый вновь образованный экситон теперь сосуществует внутри нанокристалла с носителем, оставшемся от предыдущего экситона. Этот заряженный экситон, называемый трионом, рекомбинирует безызлучательно посредством Оже-процесса за времена порядка нескольких десятков пикосекунд, и излучательная рекомбинация оказывается подавленной. В соответствии с моделью такой нанокристалл находится в Off-состоянии до тех пор, пока заряд, захваченный в ловушку на поверхности, не вернется в объем нанокристалла.

Для объяснения степенной статистики длительности On и Off-интервалов были предложены феноменологические модели, которые рассматривали как энергетические, так и пространственные распределения ловушек [93; 94]. На разработку таких моделей натолкнули экспериментальные наблюдения временной зависимости длины волны излучения одиночных наночастиц. Обнаруженное явление приписывали к эффекту Штарка, возникающему из-за наведенного электрического поля захваченного в ловушку заряда [95]. Было установлено, что такие изменения длины волны имеют дискретный характер и находятся в хорошем соответствии с переключениями между On и Off-состояниями [96]. Наличие дискретного набора длин волн, на которых НК может излучать, подразумевает, что

на поверхности наночастиц существует множество ловушек, случайно захватывающих носители.

Особое внимание привлекла роль Оже-рекомбинации в мерцании нанокристаллов. Оже-процесс оказывал существенное влияние на тушение множественно возбужденных нанокристаллов. Это создает препятствия для создания лазеров на полупроводниковых нанокристаллах [5]. Вклад Оже-рекомбинация в наноструктурах существенно увеличен из-за кулоновского взаимодействия между сильно ограниченными и перекрывающимися электроном и дыркой. В 2010 году некоторые исследовательские группы сообщили, что, несмотря на уменьшение интенсивности люминесценции, излучательная рекомбинация трионов все же оказывается ярче Off-состояния [97–99]. Это означает, что за Off-состояния может быть ответственным некоторый другой процесс, а не Оже-рекомбинация. Затем было предположено, что за Off-состояния отвечает безызлучательный распад экситона при взаимодействии с захваченным в ловушку носителем с испусканием фононов.

Для объяснения больших длительностей Off-состояний модель требовала наличие множества (вплоть до десятков) поверхностных ловушек, которые динамически и случайным образом захватывают носители зарядов и освобождаются на больших масштабах времен [100]. Источник такого динамичного поведения ловушек стал предметом совсем недавних исследований. Предполагается, что имеют место два типа процессов освобождения и захвата в ловушки, первый из которых требует наличия двух носителя зарядов и повторяет Оже-процесс, а для второго нужен только один носитель [101; 102]. Численные расчеты с использованием теории функционала плотности продемонстрировали возможность протекания и того, и другого процесса на атомарном уровне; была показана возможность перестройки поверхности вследствие зарядки или, возможно, оптического возбуждения [103], приводящая к возникновению не существовавших ранее ловушек в нанокристаллах. Также была исследована диффузия лигандов по поверхности [80] в предположении, что ловушки образуются вдоль траектории диффузии.

Проблема полного устранения поверхностных ловушек до сих пор остается нерешенной, а основные экспериментальные попытки были направлены на уменьшение взаимодействия основных и поверхностных состояний нанокристаллов. Одним из способов избавиться от ловушек поверхности является покрытие нанокристаллов тонкой оболочкой (вплоть до 10 нм) [104; 105], что подавляет мерцание и увеличивает квантовый выход. Квантовый выход состояний с множе-

ством экситонов в таких НК также увеличивается из-за значительного замедления Оже-процесса. Интересно, что даже у таких немерцающих наночастиц все же существуют поверхностные ловушки, проявляющиеся в слабом изменении интенсивности излучения [100]. Эти ловушки, расположенные теперь на большем удалении от ядра нанокристалла, обладают намного меньшими скоростями захвата, что значительно уменьшает безызлучательный канал рекомбинации и увеличивает квантовый выход.

Понимание и возможность контроля процессов мерцания коллоидных полупроводниковых нанокристаллов является большим достижением, так как процесс мерцания является крайне чувствительным к пассивации поверхности и Оже-процессам, являющимся ключевыми факторами в работе устройств, основанных на полупроводниковых нанокристаллах. Недавние успехи в синтезе группами Крауза [106] и Бавенди [107] с использованием высокотемпературного отжига показали возможность полного избавления от мерцания и достижения рекордного значения квантового выхода 97% даже у наночастиц с тонкой оболочкой. Эти результаты показали, что образование дефектов на границе ядро/оболочка являлось ограничивающим фактором для квантового выхода, в то время как почти идеальную пассивацию поверхности можно достичь, если атомам поверхности дать возможность двигаться и укладываться в хорошо согласованные структуры.

Как известно, поверхность монокристаллического полупроводника без пассивации лигандами стремится перестроиться так, чтобы уменьшить поверхностную энергию и количество оборванных связей; это приводит к сдвигу состояний от границ запрещенной зоны [108]. Нанокристаллы демонстрируют похожее поведение, названное регенерацией [109], которое сильно зависит от общего электронного баланса НК [103; 110]. Расчеты с помощью теории функционала плотности показали, что полная пассивация поверхности лигандами не требуется для избавления от поверхностных ловушек [80; 103]. Было обнаружено, что ловушки образуются в тех редких местах, где наблюдается сильная рассогласованность, и могут быть подавлены добавлением монослоя дополнительных катионов. Это предоставило возможность разработать качественно новый метод пассивации поверхности НК для подавления образования ловушек.

Экспериментальные исследования мерцающей флуоресценции одиночных нанокристаллов требует исключительно дорогого оборудования, особенно в случае проведения измерений при различных температурах. Но даже при наличии та-

кого оборудования исследователь сталкивается с фундаментальными трудностями. Возникают проблемы, связанные со стабилизацией пространственного положения наночастиц, малыми размерами выборок и статистики фотонов, оптически стимулированной деградацией одиночных наночастиц под действием сфокусированного возбуждающего излучения, существенно низкой интенсивностью люминесценции одиночных нанообъектов. Также на результаты эксперимента оказывает существенное влияние шум детектора и их вклад в общий сигнал люминесценции. На сегодняшний день отсутствуют надежные алгоритмы, позволяющие подавить влияние такого шума на результаты эксперимента. Кроме того, результаты исследования распределений On- и Off-интервалов мерцающей флуоресценции не позволяют напрямую получить информацию о характеристиках поверхностных состояний. На основании этих экспериментальных данных невозможно сделать выводы о природе ловушек без учета дополнительной информации.

Анализ литературы показал, что на сегодняшний день практически не представлено альтернативных экспериментальных методов, которые позволили бы с высокой степенью достоверности получить информацию о характеристиках поверхностных состояний в полупроводниковых нанокристаллах. Отсутствие таких методов и послужило стимулом выполнения настоящей работы. Создание новых методов потребовало провести анализ имеющихся стандартных техник измерения характеристик ловушек, известных из физики твердого тела.

1.8 Термостимулированная люминесценция

Люминесцентные свойства полупроводниковых нанокристаллов могут существенно зависеть от температуры. В частности, в работе [111] показано, что при криогенных температурах квантовый выход люминесценции нанокристаллов CdSe/CdS может составлять порядка 100%. При этом процессы безызлучательной релаксации, связанные с Оже-рекомбинацией, оказываются полностью подавленными. Термическая активация процессов Оже-рекомбинации возникает начиная с 200 К. Эти результаты были объяснены с помощью модели, в основе которой лежал эффект температурной делокализации одного из электро-

нов триона, образованного в ядре CdSe, и возникновением Оже-рекомбинации на внешней поверхности оболочки CdS нанокристалла.

Качественно противоположные результаты были показаны в работе [112]: при нагреве нанокристаллов CdSe, покрытых TOP/ТОРО/HDA, наблюдалось резкое увеличение квантового выхода при температурах выше 250 К. Авторы связывают наблюдаемый эффект с возникновением фазового перехода в лигандном окружении (пассиваторе) при указанной температуре.

В работе Багаева и др. [55] было показано, что интенсивность люминесценции нанокластеров CdS монотонно уменьшается при нагреве от 5 К до 150 К и имеет небольшой локальный максимум в области 230 К. Авторы связывают данный эффект с термостимулированным транспортом носителей зарядов между нанокластерами. Тем не менее, объяснения, представленные в работе [111], также могут быть применены для описания возникающего эффекта.

Таким образом, мы видим противоречия в экспериментальных данных и в способах их интерпретации. Устранение этих противоречий требует развития методов термостимулированных измерений.

Стандартным способом исследования свойств ловушек носителей зарядов в полупроводнике является эксперимент по измерению термостимулированной люминесценции. Его суть заключается в следующем [113]. Исследуемый образец помещают в криостат и охлаждают до криогенных температур. После охлаждения образец некоторое время оптически возбуждают. Далее возбуждение отключают и нагревают образец линейно по времени с непрерывным измерением интенсивности люминесценции на длине волны интересующего электронного перехода. Эта методика предполагает, что при низких температурах отсутствуют процессы безызлучательной релаксации электронных ловушек. К недостаткам такого метода можно отнести то, что измерения производятся на фиксированной длине волны, и в результате эксперимента нельзя получить данные о люминесценции образца в широком спектральном диапазоне.

Методика термостимулированных измерений может быть значительно развита при дополнении полученных данных результатами кинетических и спектроскопических исследований. Имеющийся на сегодняшний день оборудование позволяет проводить сразу несколько типов измерений в рамках одного цикла охлаждения и нагрева образца. Проведение такого эксперимента предполагает разработку специальных алгоритмов автоматизации, а также обработки данных в режи-

ме реального времени. Получение максимального количества информации требует от исследователя не только постановки эксперимента, но и глубокого понимания алгоритмов быстрой обработки больших объемов данных.

Таким образом, целью настоящей работы является развитие экспериментальных методов исследования поверхностных состояний нанокристаллов, их отработка на имеющихся образцах коллоидных нанокристаллов халькогенидов кадмия, и получение информации о характеристиках поверхностных состояний в этих нанокристаллах.

Глава 2. Центры люминесценции в коллоидных нанокристаллах CdS

В настоящей главе изучены спектры и спектрально разрешенные кинетические зависимости фотолюминесценции нанокристаллов CdS сферической формы, позволившие сделать предположения о структуре центров люминесценции и определить их характеристики.

2.1 Синтез и характеристика нанокристаллов

2.1.1 Синтез нанокристаллов

Коллоидные нанокристаллы CdS, пассивированные олеиновой кислотой, синтезировали из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе октадецене по методике, аналогичной описанной в работе Р.Б. Васильева [114]. В качестве прекурсоров использовали олеат кадмия и триоктилфосфин сульфид. В стеклянную колбу с отводом помещали 5–8 мл октадецена, 130–200 мг $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0.5–0.75 мл олеиновой кислоты. Смесь нагревали до 140–160 °С и выдерживали при этой температуре в токе аргона в течение часа для удаления паров воды и уксусной кислоты; при этом смесь постоянно перемешивалась. Затем полученный раствор олеата кадмия помещали в кварцевую колбу и нагревали в токе аргона до 240–300 °С. После этого вводили прекурсор халькогена (0.5–0.75 мл 1М раствора в триоктилфосфине) в раствор олеата кадмия. Для завершения роста нанокристаллов смесь быстро охлаждали до комнатной температуры погружением колбы в холодную воду. Нанокристаллы выделяли добавлением в раствор ацетона, последующим центрифугированием и растворением полученного осадка в гексане.

Средний размер нанокристаллов постоянно контролировался во время синтеза путем измерения спектров поглощения раствора. Синтез немедленно прекращался, когда длина волны экситонного максимума в спектре поглощения совпала с заранее рассчитанной для конкретного размера нанокристаллов. Использо-

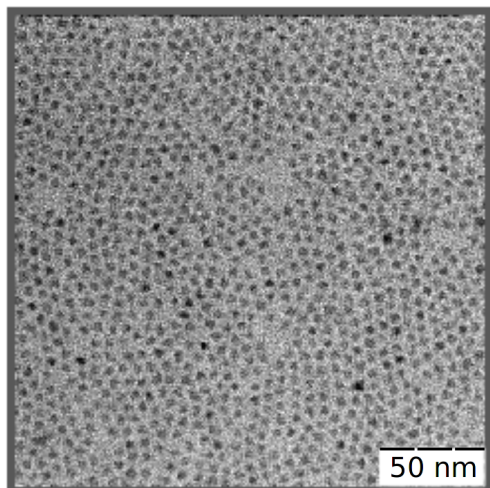


Рисунок 2.1 —
Микрофотография
нанокристаллов CdS.

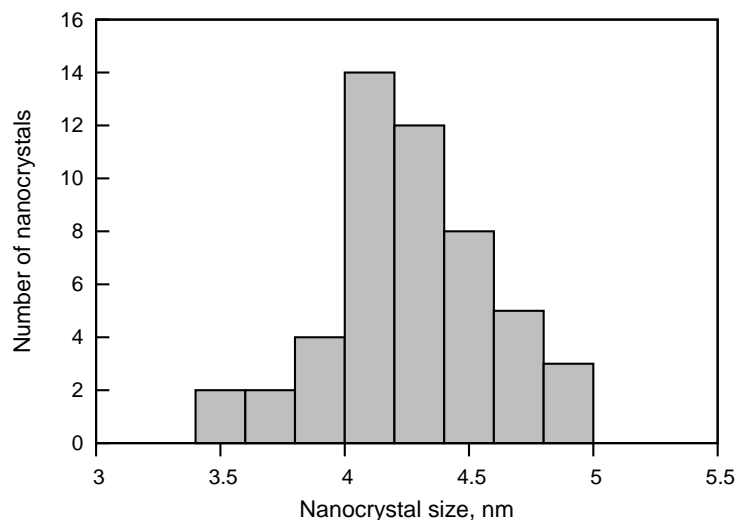


Рисунок 2.2 — Гистограмма распределения
по размерам нанокристаллов CdS,
полученных с помощью просвечивающей
электронной микроскопии.

зованная методика позволяет получать наночастицы CdS с малой величиной разброса по размерам и высокой степенью воспроизводимости.

2.1.2 Характеризация нанокристаллов

Распределение нанокристаллов по размерам было найдено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Использовался микроскоп LEO 912 AB OMEGA с ускоряющим напряжением 100 кВ. Обработка микрофотографий осуществлялась с помощью программного пакета MediaCybernetics Image-Pro Plus.

На рисунке 2.1 показана микрофотография нанокристаллов CdS. Как следует из гистограммы распределения нанокристаллов по размерам (рис. 2.2), средний радиус нанокристаллов составляет 4.4 нм со средним отклонением 0.3 нм, что составляет примерно 7%.

Контроль фазового состава полученных нанокристаллов был проведен с помощью метода рентгенофазового анализа. Для этого использовался образец, представляющий из себя тонкую пленку коллоидных нанокристаллов, нанесенных на кремниевую подложку <100>. Для получения пленки концентрирован-

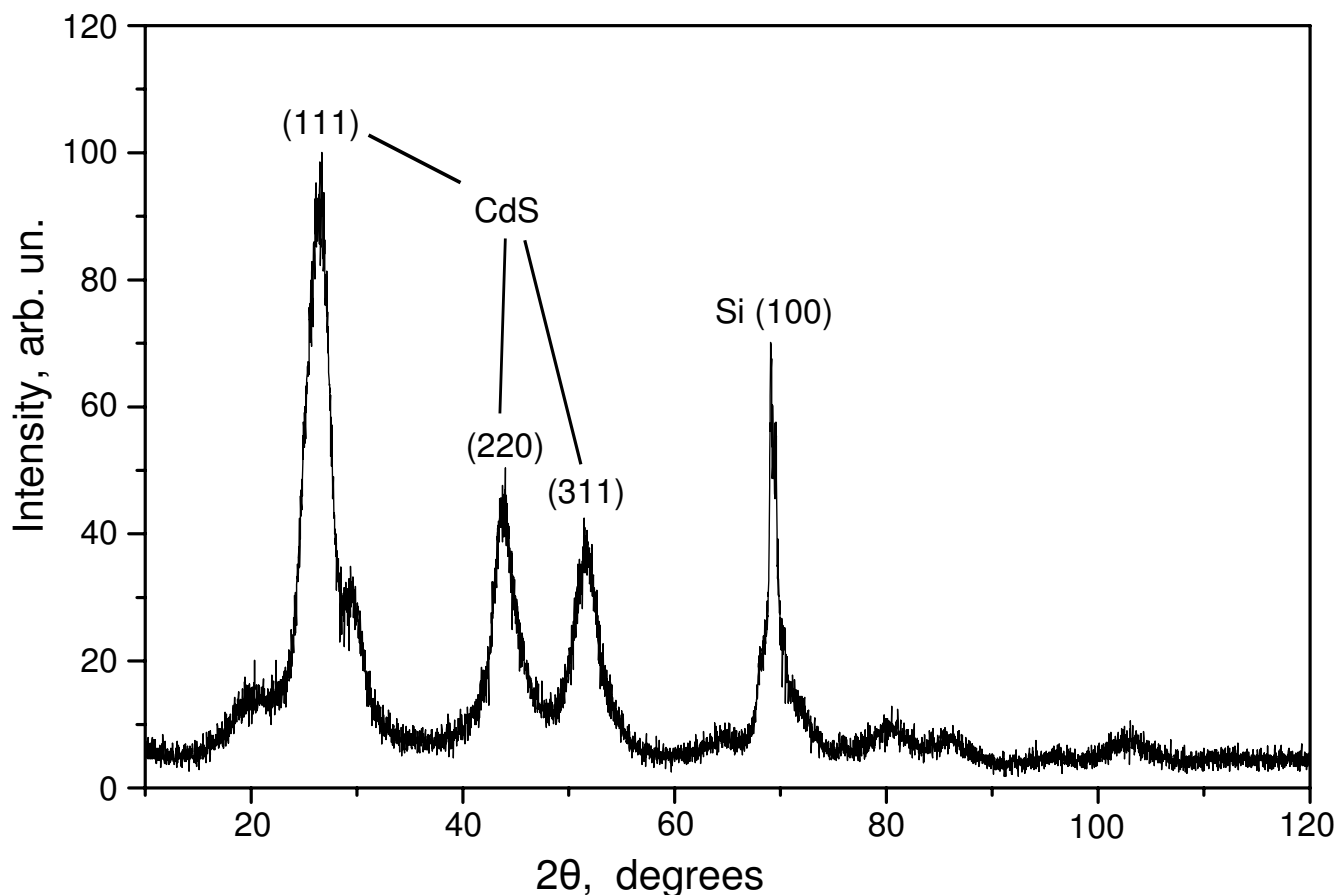


Рисунок 2.3 — Рентгенограмма нанокристаллов CdS.

ный раствор нанокристаллов высушивался на подложке. Измерения проводились с применением рентгеновского дифрактометра с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 в диапазоне углов 2θ 10° – 120° . Материал анода — медь, длина волны излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$ — 1.54 \AA .

На рентгенограмме (рис. 2.3) видны рефлексы кубической фазы сульфида кадмия в ориентациях $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$, а также рефлекс от кремниевой подложки $\langle 100 \rangle$. По уширению линий на рентгенограмме определен размер области когерентного рассеяния для наночастиц CdS по формуле Дебая-Шеррера:

$$d = \frac{\lambda}{FWHM * \cos\theta},$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — дифракционный угол, $FWHM$ — полуширина линии. Размер области когерентного рассеяния оказался равным 4 нм, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии, показавшими, что средний размер частиц составляет около 4.4 нм.

В качестве образцов для исследования фотолюминесцентных свойств использовались кварцевые покровные стекла с нанесенными нанокристаллами CdS.

Стекла предварительно мылись дистиллированной водой в ультразвуковой ванне. С помощью пипетки на подложку постепенно наносилось 50 мкл раствора нанокристаллов в гексане с концентрацией 10^{16} мл⁻¹. После высыхания растворителя наночастицы оставались на стекле. Диаметр высохшего пятна нанокристаллов составлял около 5–7 мм. При этом средняя толщина слоя наночастиц была около 100 нм.

2.2 Экспериментальные методики и оборудование

2.2.1 Регистрация спектров фотолюминесценции

Спектры фотолюминесценции ансамбля нанокристаллов CdS регистрировали с помощью спектрометра OceanOptics Maya 2000 Pro. В качестве детектора в нем используется ПЗС-матрица Hamamatsu S10420, чувствительная в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. Максимальная чувствительность детектора составляет около 75% в области 600 нм. Ширина входной щели составляет 50 мкм, что обеспечивает спектральное разрешение около 2 нм. Спектры регистрируются с программно задаваемым временем накопления от 6 мс до 10 с. Спектрометр был откалиброван по интенсивности в области 400–1100 нм с помощью вольфрамовой калибровочной лампы СИРШ-200 с цветовой температурой 2840 К. Так как в спектральном диапазоне от 750 до 1100 нм чувствительность детектора падает от 70% до 3%, спектры люминесценции в этой области существенно зашумлены. Управление спектрометром осуществляется компьютером через интерфейс USB 2.0.

В качестве источника оптического возбуждения использовали полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant PDL 800-B с длиной волны 405 нм (3.06 эВ) и длительностью импульса 75 пс. Частота следования импульсов составляла 2.5 МГц при средней мощности лазера 0.3 мВт. Среднее количество фотонов, излучаемых за один лазерный импульс $N_{ph} = 2.5 \times 10^8$. Эта величина существенно меньше количества нанокристаллов, попадающих в пятно лазера ($\sim 10^{13}$), следовательно, вероятность поглощения одним нанокристаллом двух и более фотонов

за один импульс крайне мала (около 10^{-5}). Учитывая, что существенная часть излучения лазера проходит через образец без поглощения, а часть излучения рассеивается или отражается от подложки, эта вероятность еще меньше. Таким образом можно полагать, что процессы поглощения и испускания фотонов нанокристаллами всегда однофотонные.

2.2.2 Измерение кинетических зависимостей фотолюминесценции

Кинетические зависимости фотолюминесценции ансамбля нанокристаллов CdS были измерены методом времякоррелированного счета фотонов, принцип которого заключается в следующем. Люминесценция возбуждается короткими по сравнению с исследуемыми временами релаксации люминесценции импульсами света. Вероятность регистрации люминесценции поддерживается на уровне ниже одного фотона за один импульс. При этом измеряется вероятность $P(t)dt$ зарегистрировать пришедший фотон люминесценции в интервале времени от t до $t + dt$ после возбуждающего импульса.

Экспериментально данный метод реализуется по инвертированной старт-стоп схеме следующим образом (см. схему на рис. 2.4). С помощью генератора на вход запуска многоканального анализатора подается импульс напряжения, переводя его в режим ожидания сигнала с фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Тот же сигнал подается через линию задержки на вход запуска источника возбуждения. В момент прихода первого сигнала с ФЭУ включается счетчик анализатора. Счет прекращается, когда на вход запуска анализатора подается следующий сигнал генератора. При этом фиксируется время между сигналом с ФЭУ и этим импульсом. После чего цикл повторяется. Если вероятность P много меньше единицы, то вероятность того, что за один цикл на приемник попадет два и более фотонов, пренебрежимо мала, и метод линеен по интенсивности люминесценции. В результате распределение числа зарегистрированных событий по номерам каналов анализатора показывает зависимость интенсивности люминесценции от времени. Область измерения времен таким методом обычно составляет от нескольких наносекунд до микросекунд.

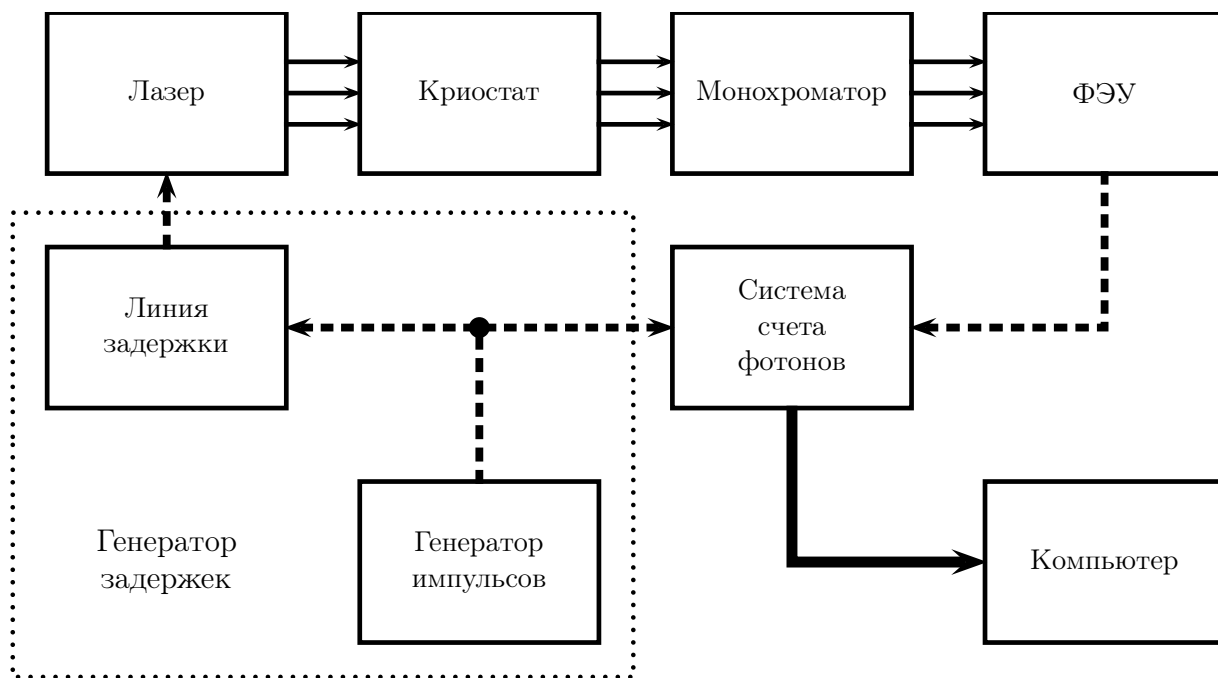


Рисунок 2.4 — Схема экспериментальной установки для измерения кинетических зависимостей фотолюминесценции с использованием методики времякоррелированного счета фотонов.

Для измерения кинетических зависимостей с длительностью до 10 мкс с использованием данного метода частоту повторения лазерных импульсов уменьшали с 40 МГц до 100 кГц. В качестве источника запуска использовали генератор задержек И1-8.

Регистрация одиночных фотонов люминесценции проводилась с помощью ФЭУ PicoQuant PMA-C 192-N-M, работающего при комнатной температуре. Перед ним располагали монохроматор с разрешением 5 нм в спектральном диапазоне от 300 до 750 нм. В этом диапазоне фотокатод ФЭУ имеет квантовую эффективность более 10%. Коррелированный счет фотонов осуществлялся с помощью системы PicoQuant TimeHarp 100, имеющей 4096 каналов накопления с задаваемой длительностью от 35 до 1120 пс на канал. Это позволило измерять кинетические зависимости в интервале от 10 нс до 4.5 мкс. Характерное время аппаратной функции составляет около 350 пс.

2.2.3 Измерения при различных температурах

Для проведения измерений при различных температурах использовался гелиевый проточный криостат производства RPI. Криостат имеет кварцевые окна, через которые можно заводить излучение, а также регистрировать сигнал фотolumинесценции. Для измерения температуры в криостате использовалась термopара. Криостат имеет собственный контроллер температуры, а взаимодействие с компьютером осуществляется через интерфейс RS-232.

2.2.4 Программное обеспечение и обработка данных

В качестве платформы для управления оборудованием была выбрана операционная система (ОС) Debian GNU/Linux. Передача информации через интерфейсы USB и RS-232 осуществлялась с помощью стандартных драйверов, входящих в состав ядра Linux. Для обеспечения работы системы счета фотонов TimeHarp 100 по шине ISA драйвер для ОС Windows был переписан для ОС Debian. Все программы были написаны на языке программирования Си.

Для проведения эксперимента был разработан пакет программного обеспечения. С помощью данных программ оказалось возможным провести следующие эксперименты:

1. Измерение температурных зависимостей спектров фотolumинесценции. Программа позволяла в автоматическом режиме регистрировать температуру образца, спектры его фотolumинесценции и записывать полученные данные в файл. При этом оператор самостоятельно контролирует режим изменения температуры. Измерения спектров производятся при охлаждении образца, чтобы отсечь вклад сигнала термостимулированной люминесценции в регистрируемый сигнал. При этом охлаждение производилось от 300 до 10 К.
2. Измерение спектрально разрешенных кинетических зависимостей фотolumинесценции в заданном диапазоне температур, находящемся в пределах от 80 до 350 К. Взятое за основу стандартное программное обеспе-

чение PicoQuant было дополнено функцией контроля температуры и длины волны излучения измеряемого сигнала. Программа позволяет проводить последовательные измерения кинетических кривых при температурах и на длинах волн люминесценции, определяемых оператором в начале эксперимента. После завершения измерения очередной кинетической кривой программа перестраивает монохроматор на следующую длину волны. Каждое измерение кинетических кривых сопровождается регистрацией температуры образца. В течение всего цикла измерений в заданном спектральном диапазоне температура поддерживается постоянной.

В результате эксперимента получается объем данных в несколько гигабайт, содержащих несколько десятков тысяч спектров. Чтобы обработать эти данные, необходимо было создать программный пакет, который бы позволял автоматически проводить деконволюцию спектров фотолюминесценции на гауссовы компоненты при каждой температуре, отслеживать динамику изменений этих компонент и строить температурную зависимость параметров деконволюции. Для решения этой задачи был выбран способ аппроксимации с помощью градиентного спуска по алгоритму Левенберга-Марквардта. Для этого использовалась библиотека GNU Scientific Library. Кроме этого применения, данный алгоритм использовался при аппроксимации температурных зависимостей интенсивностей полос люминесценции нанокристаллов модельными кривыми.

Обработка кинетических зависимостей фотолюминесценции потребовала также создания специального программного обеспечения для выделения экспоненциальных компонент релаксации. Метод градиентного спуска оказался неприменим вследствие потери точности при определении времен и весов компонент с большими временами. Алгоритм заключался в последовательном вычитании экспоненциальных компонент с большими временами. Данная программа была написана на языке командной оболочки Bash и использовала утилиту для построения графиков Gnuplot, а также программу для линейаризации с помощью метода наименьших квадратов.

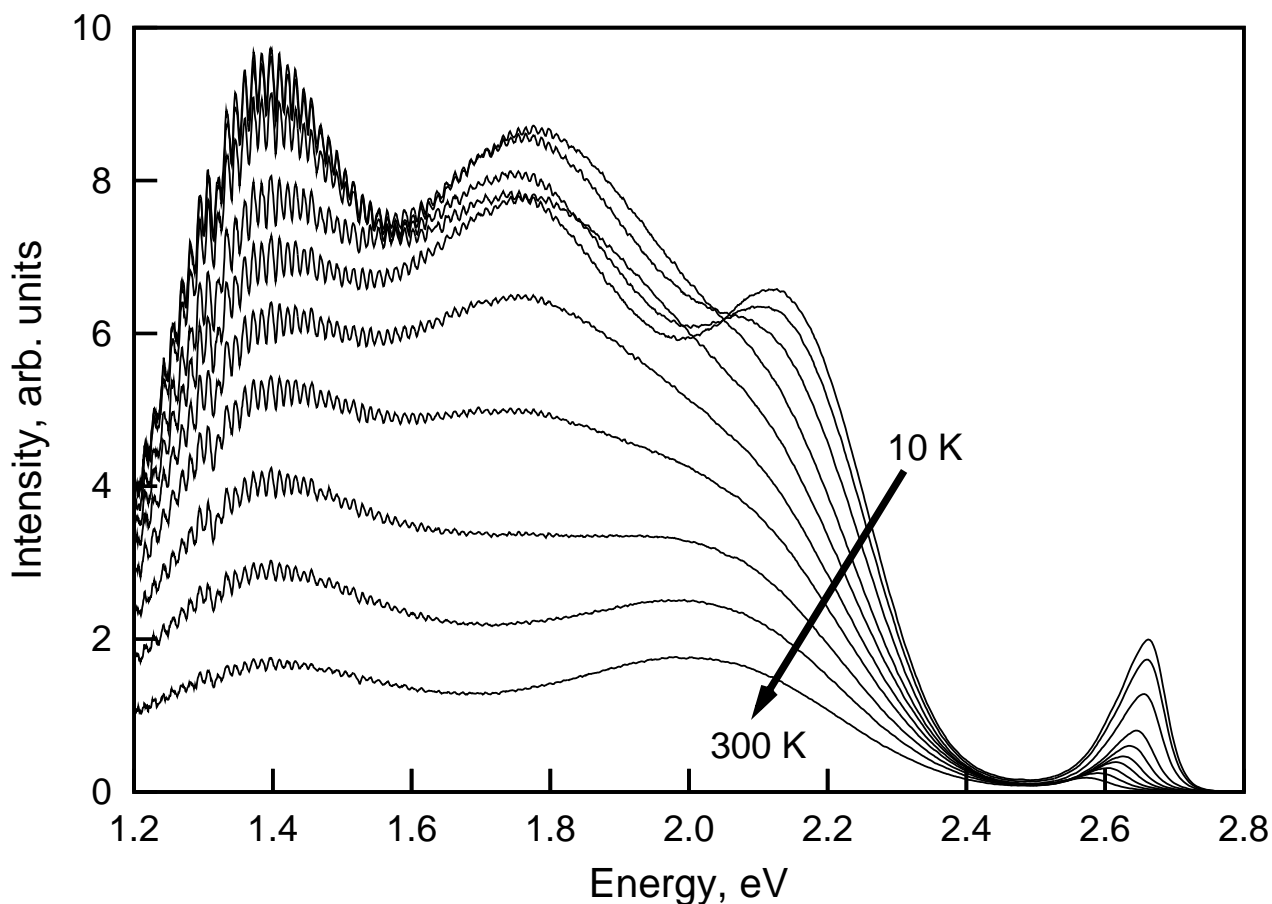


Рисунок 2.5 — Спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdS при различных температурах с шагом около 30 К.

2.3 Спектры фотолюминесценции

В спектрах фотолюминесценции нанокристаллов CdS, измеренных в диапазоне температур 10–300 К (рис. 2.5), можно выделить полосу основного межзонного перехода в районе 2.5–2.8 эВ. Ее энергия на $\Delta E = 0.27$ эВ больше, чем ширина запрещенной зоны монокристаллического CdS ($E_g^{bulk} = 2.42$ эВ). По величине этого смещения с учетом, что боровский радиус экситона в монокристаллическом CdS (2.5 нм) имеет размер порядка радиуса нанокристаллов, можно вычислить средний радиус R наночастиц в ансамбле с помощью соотношения (1.4). Было найдено значение $R = 2.2$ нм, т.е. средний размер нанокристаллов составил 4.4 нм, что соответствует размерам, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Кроме основного межзонного перехода (полоса E_x на рис. 2.6), в спектрах фотолюминесценции наблюдается широкая область люминесценции дефектов в

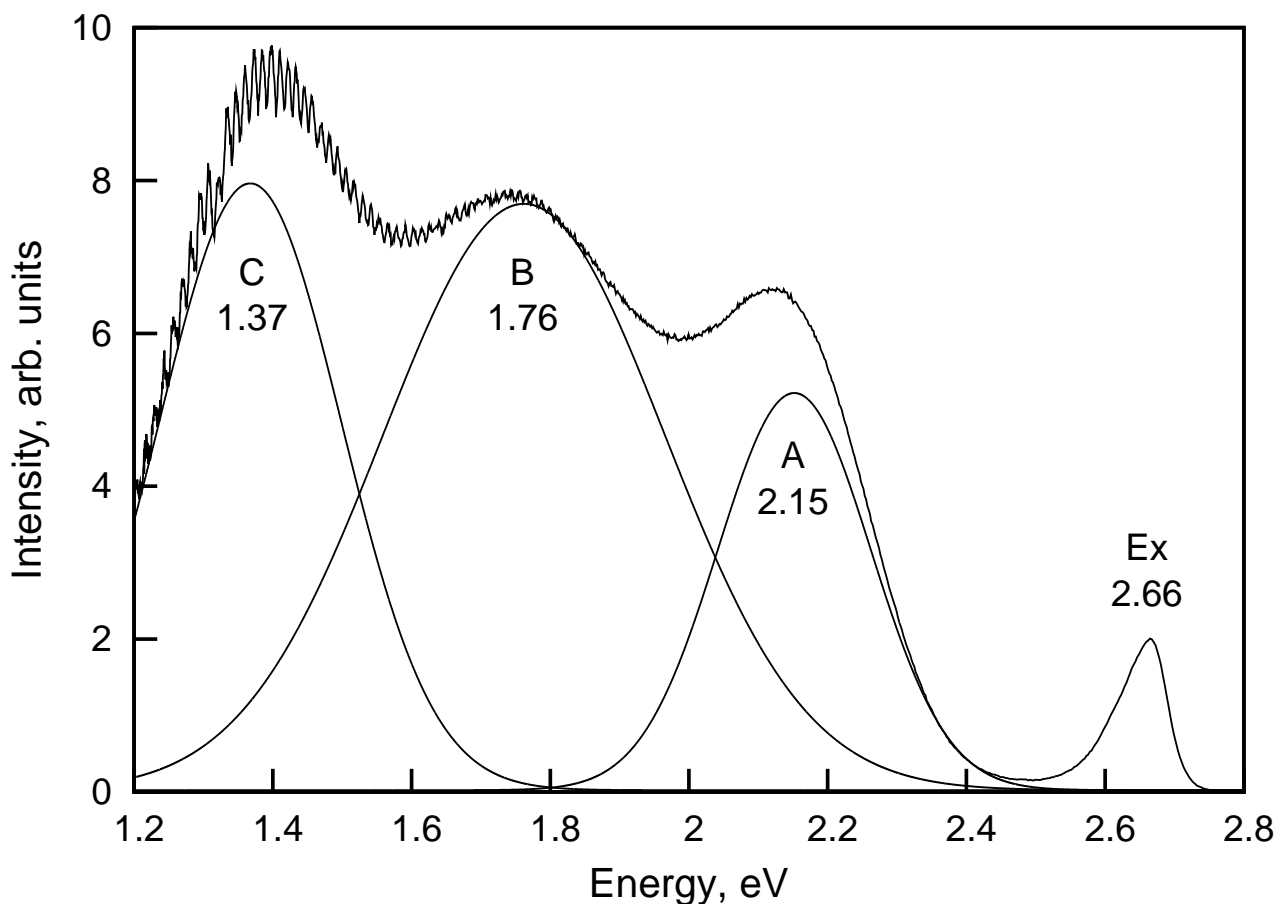


Рисунок 2.6 — Деконволюция спектров фотолюминесценции нанокристаллов CdS с помощью гауссовых функций при 10 К.

районе 1.2–2.5 эВ. Эту область можно разделить на три полосы, хорошо выделяющиеся при температурах ниже 70 К. Для анализа температурной зависимости интенсивностей каждой полосы была проведена деконволюция спектров люминесценции дефектов с помощью гауссовых функций. Выделенные полосы с максимумами 2.15 эВ, 1.76 эВ и 1.37 эВ были обозначена как А, В и С соответственно (рис. 2.6).

Интенсивности I_{ex} , I_a , I_b , I_c соответствующих полос Ex, А, В, С и интегральная интенсивность I_{tot} всего спектра существенно зависят от температуры (рис. 2.7). Это означает, что существуют процессы передачи электронного возбуждения между центрами, ответственными за соответствующие полосы люминесценции, а скорость этих процессов зависит от температуры.

Как следует из рисунка 2.7, интегральная интенсивность I_{tot} остается неизменной при температурах ниже 70 К в то время, как интенсивности I_{ex} , I_a , I_b и I_c продолжают меняться. Это связано с тем, что при достаточно низких температурах интенсивность безызлучательных процессов рекомбинации падает прак-

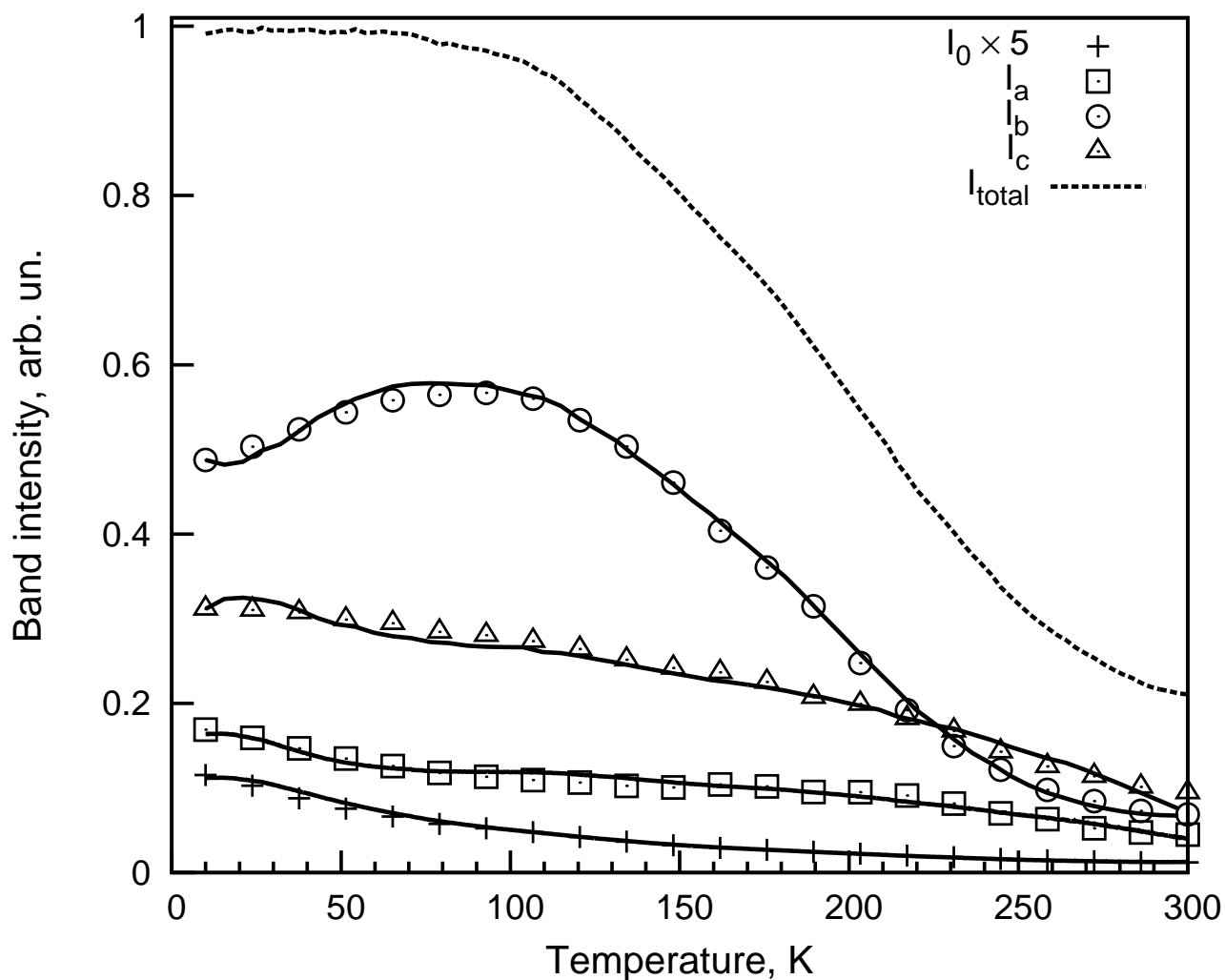


Рисунок 2.7 — Температурная зависимость интенсивностей полос E_x, A, B, C и интегральной спектральной интенсивности. Экспериментальные данные показаны символами и пунктирной линией, а результат моделирования — непрерывной.

тически до нуля, тогда как процессы передачи электронного возбуждения между центрами люминесценции нанокристаллов продолжают играть роль в изменении интенсивности полос E_x, A, B и C.

2.4 Модель излучательной рекомбинации

Для описания экспериментальных данных была построена энергетическая диаграмма нанокристаллов CdS (рис. 2.8). Уровни 1 и 0 соответствуют основным

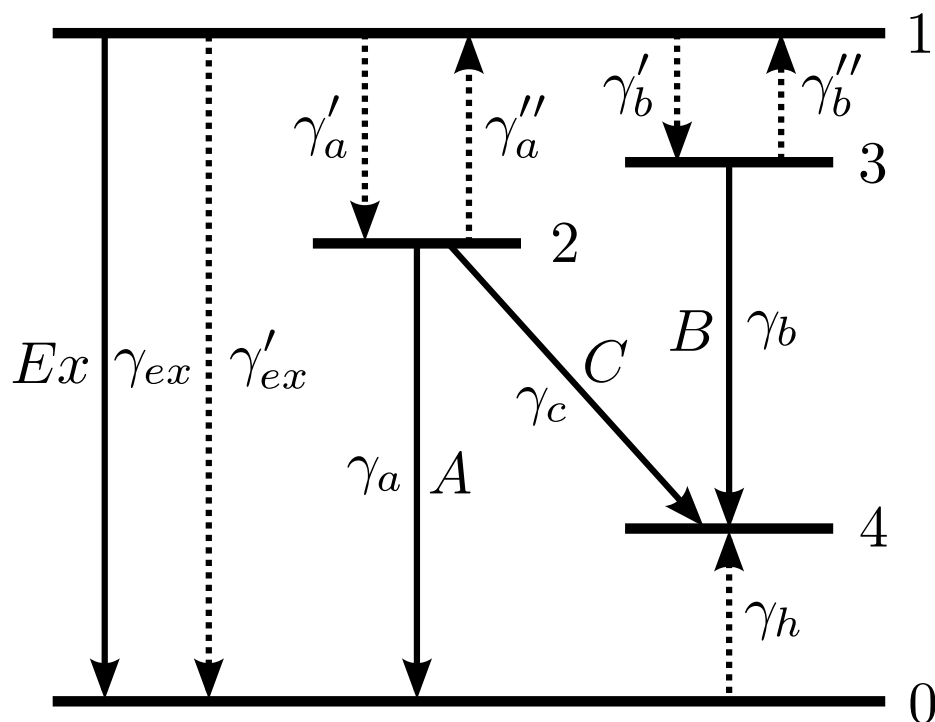


Рисунок 2.8 — Энергетическая диаграмма нанокристаллов CdS. Излучательные переходы показаны сплошными линиями, безызлучательные обозначены пунктиром.

уровням размерного квантования для электронов и дырок. Уровни 2 и 3 — электронные, а 4 — дырочный. Переход $1 \rightarrow 0$ соответствует излучательному и безызлучательному межзонным переходам со скоростями γ_{ex} и γ'_{ex} соответственно. Излучательные переходы $2 \rightarrow 0$, $3 \rightarrow 4$ и $2 \rightarrow 4$ со скоростями γ_a , γ_b и γ_c соответствуют полосам А, В и С. Безызлучательные процессы захвата электронов и дырок $1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$ и $0 \rightarrow 4$ имеют скорости γ'_a , γ'_b и γ_h . Кроме того, введены термостимулированные переходы $2 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$ с соответствующими скоростями γ''_a и γ''_b .

Несмотря на то, что нами рассматривается большой ансамбль наночастиц, все уравнения, описывающие систему уровней (рис. 2.8), могут быть записаны через вероятности нахождения одиночного нанокристалла в том или ином состоянии. Как уже отмечалось в разделе 2.2.1, вероятность поглощения фотона одним нанокристаллом из ансамбля за один лазерный импульс составляет величину порядка 10^{-5} . При частоте повторения лазерных импульсов 2.5 МГц среднее время между актами поглощения одним нанокристаллом составляет около 40 мс. Характерные времена релаксации люминесценции для нанокристаллов халькогенидов кадмия обычно не превышают 100 мкс. Поэтому можно считать, что каждый нанокристалл успевает перейти в невозбужденное состояние до момента поглощения нового фотона. Также следует учесть, что в каждом возбужденном нанокристал-

ле существует только один электрон и одна дырка. В соответствии с этим система кинетических уравнений выглядит следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{W}_0^1 = -(\gamma_{ex} + \gamma'_{ex} + \gamma'_a + \gamma'_b + \gamma_h)W_0^1 + \gamma''_a W_0^2 + \gamma''_b W_0^3, \\ \dot{W}_0^2 = \gamma'_a W_0^1 - (\gamma''_a + \gamma_a + \gamma_h)W_0^2, \\ \dot{W}_0^3 = \gamma'_b W_0^1 - (\gamma''_b + \gamma_h)W_0^3, \\ \dot{W}_4^1 = \gamma_h W_0^1 - (\gamma'_a + \gamma'_b)W_4^1 + \gamma''_a W_4^2 + \gamma''_b W_4^3, \\ \dot{W}_4^2 = \gamma_h W_0^2 + \gamma'_a W_4^1 - (\gamma''_a + \gamma_c)W_4^2, \\ \dot{W}_4^3 = \gamma_h W_0^3 + \gamma'_b W_4^1 - (\gamma''_b + \gamma_b)W_4^3. \end{array} \right. \quad (2.1)$$

Здесь W_h^e обозначает вероятность обнаружить нанокристалл в состоянии с дыркой на уровне h и электроном на уровне e (рис. 2.8). В начальный момент $W_0^1 = 1$. Вероятность W_h^e имеет тот же смысл, что и в физике одиночных молекул [115; 116], где W_h^e — вероятности, описывающие систему перед излучением фотона. В нашем случае эти величины описывают люминесценцию всего ансамбля нанокристаллов.

Плотность вероятности испускания фотона нанокристаллом к моменту времени t определяется как $\gamma_i W_i(t)$, где γ_i — скорость рекомбинации i -го излучательного перехода. Интегральную интенсивность люминесценции нанокристаллов запишем как

$$I_i \propto \gamma_i \langle W_i \rangle = \gamma_i \int_0^{\infty} W_i(t) dt. \quad (2.2)$$

Будем считать, что в полупроводниковых нанокристаллах скорости излучательной рекомбинации не зависят от температуры, а наблюдаемое увеличение интегральной интенсивности спектра при охлаждении связано с уменьшением скорости безызлучательной рекомбинации. Данное утверждение обосновано тем, что интеграл перекрытия волновых функций электрона и дырки в нанокристалле не меняется при изменении температуры ввиду сопоставимости радиуса нанокристалла и Боровского радиуса экситона для CdS. В отличие от излучательной рекомбинации, безызлучательная происходит с участием фононов и ее интенсивность непосредственно определяется температурой нанокристалла.

Скорости γ_a'' и γ_b'' электронных переходов $2 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$ определяются глубинами ΔE_a и ΔE_b соответствующих уровней:

$$\begin{aligned}\gamma_a'' &= k_a'' e^{-\Delta E_a/kT}, \\ \gamma_b'' &= k_b'' e^{-\Delta E_b/kT},\end{aligned}\tag{2.3}$$

где ΔE_a и ΔE_b — глубина уровней 2 и 3, соответственно, k_a'' и k_b'' — значения скоростей γ_a'' и γ_b'' при больших значениях температуры T .

Скорости γ_a' и γ_b' захвата электронов с уровня 1 на уровни 2 и 3 могут быть выражены соотношениями

$$\begin{aligned}\gamma_a' &= k_a e^{-E_a^{act}/kT} + k_a', \\ \gamma_b' &= k_b e^{-E_b^{act}/kT} + k_b'.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Здесь E_a^{act} и E_b^{act} — энергии активации процессов захвата, а k_a' и k_b' — скорости процессов при 0 К. Предполагается, что скорость γ_h захвата дырки на уровень 4 не зависит от температуры, а скорость перехода дырки с уровня 4 на уровень 0 крайне мала, т. к. уровень 4 зачастую имеет большую глубину.

Поскольку интегральная интенсивность всего спектра практически не изменяется в диапазоне температур 10–70 К (см. рис. 2.7), можно предположить, что скорость безызлучательной рекомбинации γ'_{ex} при этих температурах приблизительно равна нулю. Так как $I_{ex} \propto \gamma_{ex} \langle W_0^1 \rangle$, $I'_{ex} \propto \gamma'_{ex} \langle W_0^1 \rangle$, а γ_{ex} не зависит от температуры, получаем:

$$\gamma'_{ex}(T) = \gamma_{ex} \frac{I'_{ex}(T)}{I_{ex}(T)}.\tag{2.5}$$

Здесь $\langle W_0^1 \rangle$ — интегральная по времени вероятность обнаружить нанокристалл в состоянии с электроном на уровне 1 и дыркой на уровне 0 (см. ур. 2.2). Интенсивность безызлучательной рекомбинации I'_{ex} определяется из соотношения

$$I_{tot} = I'_{ex} + I_{ex} + I_a + I_b + I_c = const(T).$$

Результат аппроксимации экспериментальных данных с помощью численного решения системы (2.1) показан на рисунке 2.7. Наилучшее совпадение до-

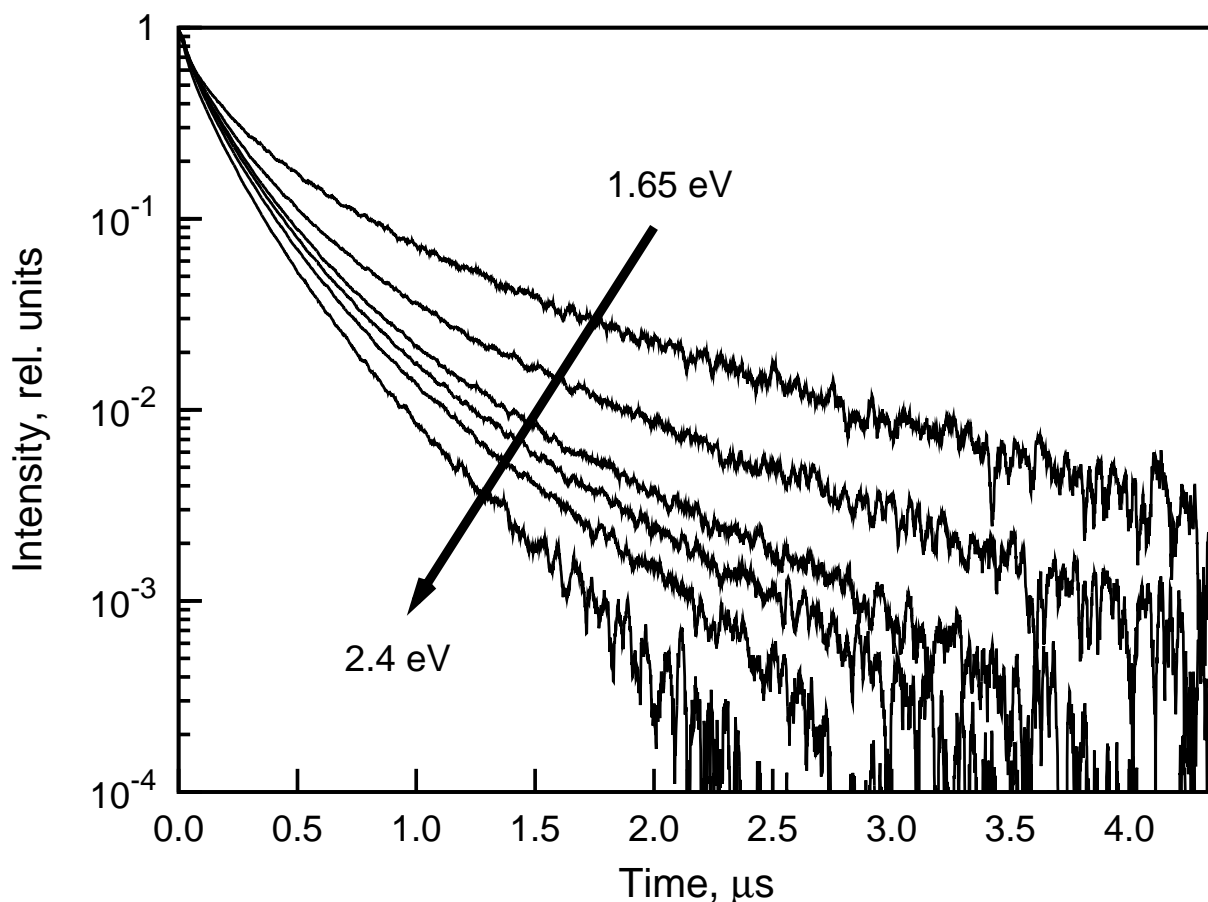


Рисунок 2.9 — Кинетические зависимости фотолюминесценции нанокристаллов CdS при 300 К в диапазоне энергий 1.65–2.4 эВ.

стигается при следующих параметрах:

$$\begin{aligned}
 E_a^{act} &= 18.2 \text{ мЭВ}, & \Delta E_a &= 0.40 \text{ эВ}, & k'_a &= 2.3 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}, \\
 E_b^{act} &= 8.6 \text{ мЭВ}, & \Delta E_b &= 0.13 \text{ эВ}, & k'_b &= 2.0 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}.
 \end{aligned}$$

2.5 Кинетические зависимости фотолюминесценции

На рисунках 2.9 и 2.10 показаны кинетические зависимости люминесценции нанокристаллов CdS, полученные при различных энергиях в диапазоне 1.65–2.40 эВ при температурах 300 и 77 К. Видно, что все представленные зависимости имеют существенно неэкспоненциальный характер. Одновременно с увеличением среднего времени релаксации люминесценции при охлаждении образца на-

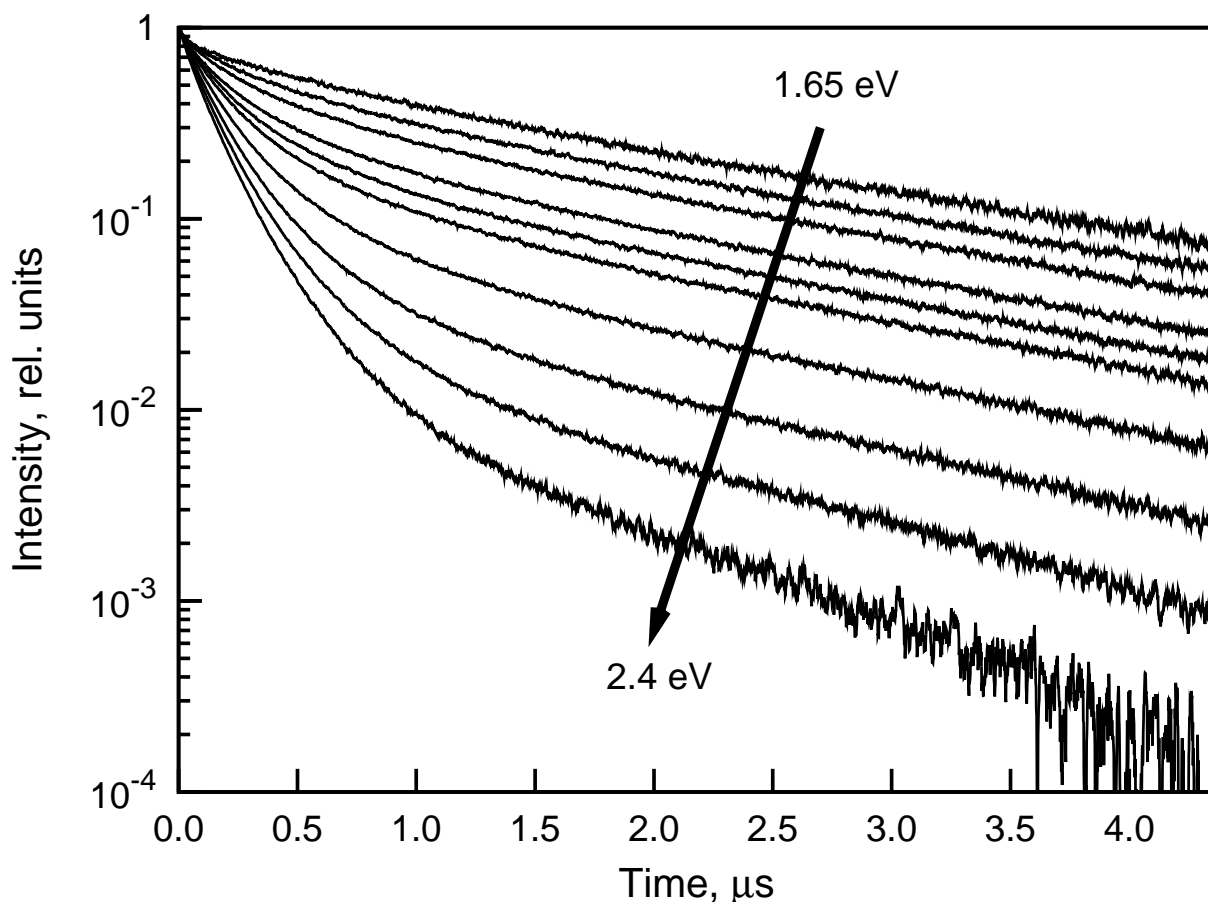


Рисунок 2.10 — Кинетические зависимости фотолуминесценции нанокристаллов CdS при 77 К в диапазоне энергий 1.65–2.4 эВ.

блюдается увеличение вклада компонент с большими временами при смещении в спектральную область меньших энергий.

В общем случае решение системы из шести уравнений первого порядка является суммой шести экспонент. Анализ системы (2.1) показывает, что для полосы А имеет место трехэкспоненциальный закон затухания люминесценции, а для полос В и С — шестиэкспоненциальный. Использование параметров, полученных в разделе 2.4, позволяет сделать вывод о том, что для полос В и С три экспоненциальные компоненты дают незначительный вклад. Кроме того, временная зависимость вероятности $W_0^2(t)$, относящейся к интенсивности полосы А, состоит из одной экспоненты, отвечающей за быстрое возрастание (электронный переход $1 \rightarrow 2$), и двух экспонент, отвечающих за медленный спад. Этот спад связан с излучательной рекомбинацией $2 \rightarrow 0$ и электронным переходом $2 \rightarrow 1$, а также с дырочным переходом $0 \rightarrow 4$. При этом временная зависимость вероятности $W_4^3(t)$ состоит из одной экспоненты, отвечающей за спад (излучательная рекомбинация $3 \rightarrow 4$), и двух экспонент, отвечающих за быстрое возрастание.

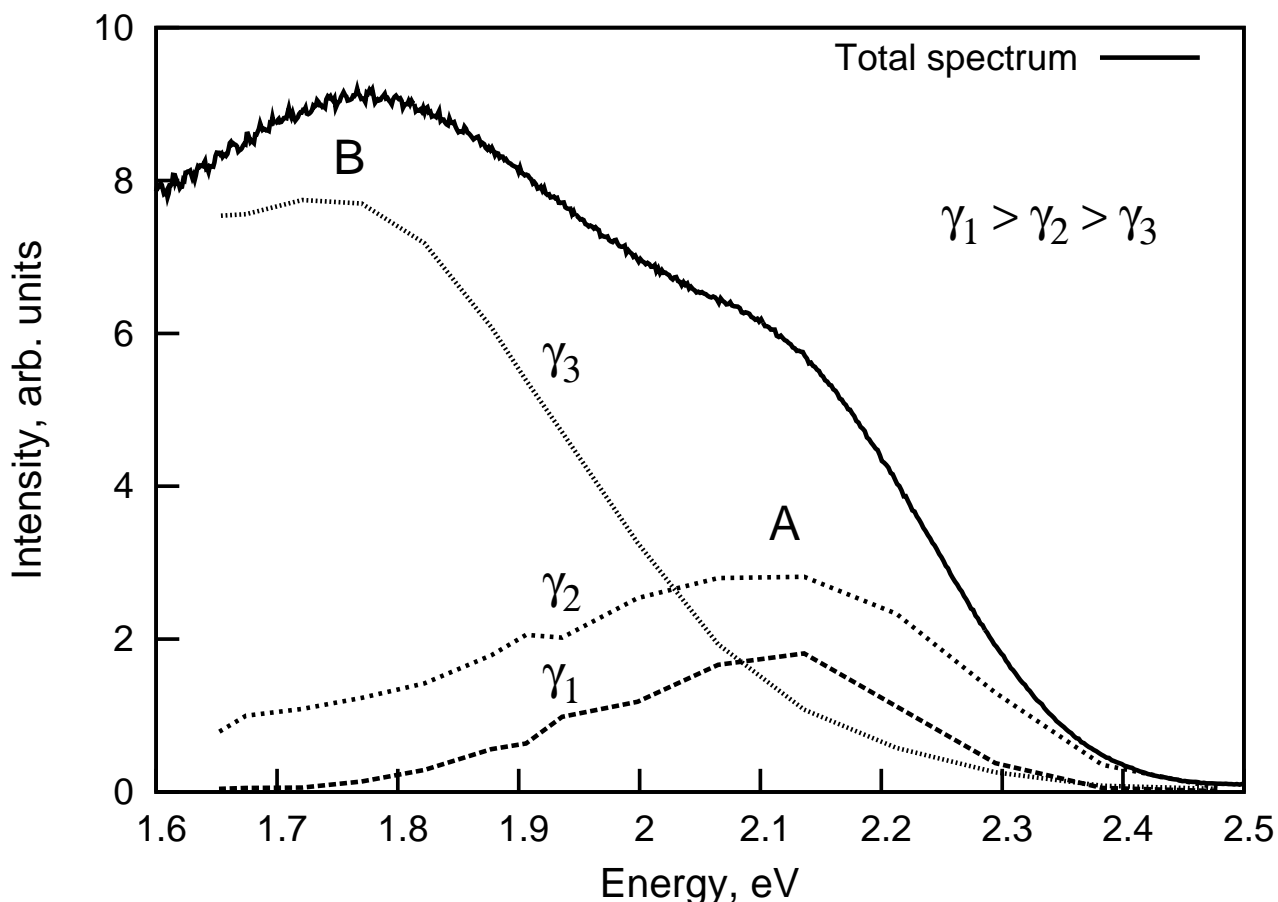


Рисунок 2.11 — Вклад экспоненциальных компонент в спектр люминесценции нанокристаллов CdS при 77 К.

Измерения кинетических зависимостей фотолюминесценции производили в области полос А и В. Поэтому для аппроксимации экспериментальных кривых был выбран трехэкспоненциальный закон. При этом одна экспонента относится к полосе В, а две другие — к полосе А:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 C_i e^{-\gamma_i t}. \quad (2.6)$$

Значения C_i и γ_i зависят от энергии фотона $\hbar\omega$.

С использованием этого соотношения был построен вклад каждой экспоненциальной компоненты в спектр (рис. 2.11). Такое разделение оказалось возможным, так как скорости γ_i для каждой релаксационной зависимости отличаются друг от друга в несколько раз.

Полоса А описывается двумя экспоненциальными компонентами с временами 88 нс и 200 нс, а с полосой В связана одна компонента с временем 2050 нс.

Такое разделение указывает на то, что кинетическая модель, изложенная в разделе 2.4, хорошо описывает поведение кинетических зависимостей, наблюдаемых в эксперименте.

Различия в кинетических зависимостей при 77 К и 300 К (рис. 2.9, рис. 2.10) наблюдаются потому, что в скорость релаксации люминесценции заложен активационный характер переходов электронов с уровней 2 и 3 на уровень 1 (см. ур. 2.3).

2.6 Обсуждение результатов

Исследование фотолюминесценции нанокристаллов CdS были проведены Ории и др. [117]. Авторы изучали спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdS с бимодальным распределением по размерам, синтезированных в токе аргона в вакууме. В спектрах наблюдалась ярко выраженная полоса межзонного перехода (2.45 эВ), а также полоса в области 1.72 эВ с шириной 0.4 эВ. Вторая полоса, наблюдаемая в эксперименте Ории, хорошо совпадает с полосой В, наблюдаемой в данной работе (1.75 эВ, ширина 0.5 эВ). Как и в работе Ории, можно сделать предположение о том, что данная полоса связана с донорно-акцепторной рекомбинацией.

Ории и др. [117] проводили измерения специальным образом, чтобы быть уверенными, что поверхность наночастиц CdS свободна от пассиваторов и различных лигандов. Это означает, что полоса в области 1.72 эВ связана с собственными дефектами на поверхности нанокристаллов, поскольку при высокотемпературном синтезе все дефекты вытесняются на поверхность нанокристалла [118]. В нашем случае, несмотря на использование в синтезе олеата кадмия в качестве прекурсора, наблюдается такая же полоса с похожими параметрами. Это означает, что молекулы олеиновой кислоты, присоединенные к части атомов кадмия на поверхности, практически не влияют на положение и ширину полосы В. Поэтому можно сделать вывод, что уровни 3 и 4 (рис. 2.8), ответственные за данную полосу, могут быть связаны с донорными и акцепторными состояниями, образованными атомами кадмия и серы или с вакансиями серы и кадмия на поверхности нанокристаллов. Наличие процесса захвата электронов с уровня 1 на уровень 3 с энергией

активации 8.6 мэВ может указывать на связь данных уровней преимущественно со свободными атомами кадмия и серы.

Полосы А и С специфичны для нанокристаллов, синтезированных с применением олеата кадмия в качестве прекурсора. Так как эти полосы связаны с одним уровнем, уровень 2 скорее всего образован атомами Cd поверхности, связанными с олеиновой кислотой. На это также указывает и тот факт, что энергия активации процесса захвата электрона с уровня 1 на уровень 2 составляет 18.2 мэВ, что примерно в 2 раза больше энергии активации захвата электрона на уровень 3 (8.6 мэВ). Кроме того, если полагать, что уровень 3 связан со свободными атомами кадмия на поверхности, бóльшая энергия активации уровня 2 (0.4 эВ) по сравнению с энергия активации уровня 3 тоже может указывать на связь уровня 2 с олеиновой кислотой.

Отдельно следует отметить, что ширины полос А и С (0.3 эВ) практически совпадают и гораздо больше ширины полосы E_x межзонного перехода (~0.1 эВ). Так как размерное квантование меньше всего проявляется в положении уровня 0, то ширины полос А и С следует связывать с разбросом по положению уровня 2. Поэтому разброс по положению уровня 4 тоже не вносит большого вклада в ширины линий. Отсюда можно сделать вывод о том, что за увеличение ширины линий А, В и С отвечает разброс по энергетическому положению уровней 2 и 3. Кроме того, донорно-акцепторные пары могут иметь существенно различные радиусы, так как могут быть образованы не только соседними донорами и акцепторами, но и отстоящими друг от друга на бóльшее расстояние. Это приводит к дополнительному уширению полос А, В и С, так как при донорно-акцепторной рекомбинации энергия испускаемых фотонов может отличаться от разницы энергий донора и акцептора на величину $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$, где r — радиус пары, e — заряд электрона, а ϵ — диэлектрическая проницаемость CdS. Данная величина может достигать 0.3–0.5 эВ для соседних доноров и акцепторов.

Скорости захвата электронов с уровня 1 на уровни 2 и 3 при низких температурах ($k'_a = 2.3 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$, $k'_b = 2.0 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$) оказываются на порядок больше скорости излучательной рекомбинации межзонного перехода ($\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$). Это позволяет объяснить большие интенсивности полос А, В и С по сравнению с интенсивностью полосы E_x при 10 К. При этом скорости k'_a и k'_b можно отождествить со скоростями туннелирования через потенциальный барьер высотой E_a^{act} и E_b^{act} соответственно.

2.7 Выводы

В настоящей главе были охарактеризованы дефектные состояния поверхности нанокристаллов CdS, отвечающие за возникновение дополнительных полос фотолюминесценции с максимумами в области 2.15, 1.76 и 1.37 эВ. Полоса в области 1.76 эВ была отождествлена с донорно-акцепторной рекомбинацией собственных дефектов поверхности нанокристаллов. Полосы 2.15 и 1.37 эВ являются специфическими для нанокристаллов CdS, пассивированных олеиновой кислотой.

Построенная кинетическая модель излучательной рекомбинации дала количественное согласие как для температурных зависимостей интенсивностей всех полос люминесценции, так и кинетических зависимостей люминесценции в диапазоне температур от 10 до 300 К. С помощью модели было найдено положение электронных уровней в нанокристаллах CdS (0.40 эВ и 0.13 эВ) и определены энергии активации (18.2 мэВ и 8.6 мэВ), а также скорости туннелирования ($2.3 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и $2.0 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$) процессов захвата электронов на соответствующие уровни. Сделан вывод о связи обнаруженных уровней с дефектами на поверхности нанокристаллов.

Глава 3. Поверхностные состояния коллоидных нанопластин CdSe

Отдельной задачей является исследование электронных состояний в нанокристаллах, не участвующих в люминесценции непосредственно, а влияющих на нее лишь косвенно. Интерес к таким состояниям обуславливается тем, что они могут оказывать существенное влияние на процессы мерцания одиночных нанокристаллов, а также перенос энергии к окружению в органических светоизлучающих диодах. Настоящая глава посвящена исследованию свойств электронных ловушек в коллоидных полупроводниковых нанокристаллах CdSe планарной геометрии.

3.1 Синтез и характеристика нанопластин

Нанокристаллы CdSe планарной геометрии (нанопластины), пассивированные олеиновой кислотой, синтезировали согласно методике, описанной в работах [59; 119]. Синтез проводился в инертной атмосфере в некоординирующем растворителе – октадецене. В качестве стабилизатора использовалась олеиновая кислота. Прекурсорами кадмия и селена были олеат кадмия, полученный *in situ* из ацетата кадмия и олеиновой кислоты, и 0.1 М раствор селена в октадецене Se-ODE, полученный в результате растворения селена в октадецене при 220 °С. Для проведения синтеза нанопластин CdSe к смеси олеата кадмия и селенового прекурсора в мольном отношении Cd:Se = 4:1, нагретого до 210 °С в предварительно дегазованном октадецене, добавляли порцию ацетата кадмия. Реакционную смесь нагревали до 250 °С и выдерживали в течение 15 мин. Рост наночастиц прекращался при добавлении к реакционной смеси 1 мл олеиновой кислоты и последующим охлаждением. Нанопластины осаждали с помощью ацетона и затем переводили в гексан.

Синтезированные нанокристаллы CdSe представляют собой пластины прямоугольной формы с характерными латеральными размерами от 20 до 70 нм и фиксированной толщиной около 1.5 нм для всего ансамбля наночастиц, что соответствует нескольким атомным слоям (рис. 3.1). Размеры наночастиц были определены с помощью просвечивающего электронного микроскопа

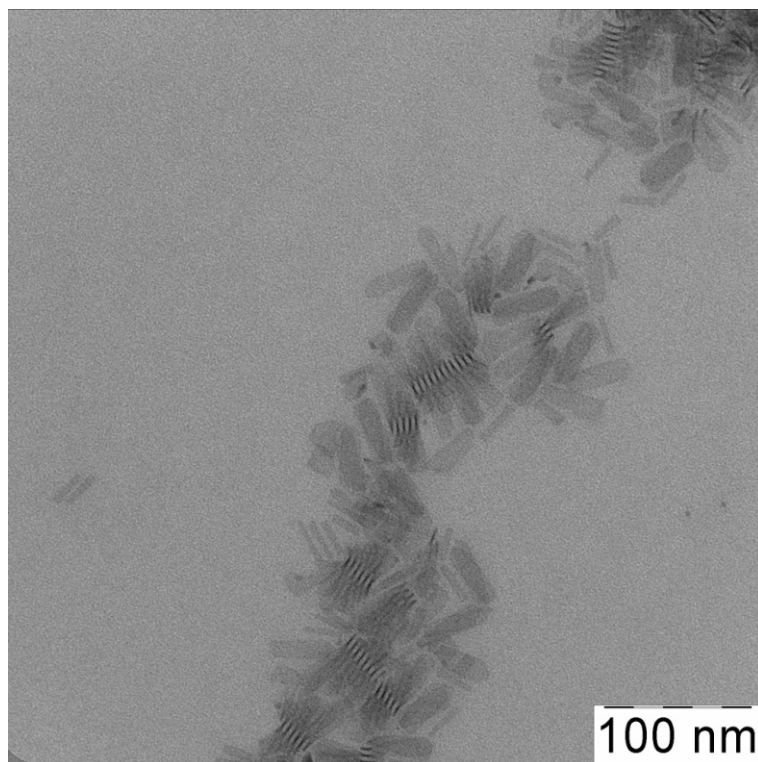


Рисунок 3.1 — Микрофотография нанопластин CdSe

LEO 912 AB OMEGA с ускоряющим напряжением 100 кВ. Обработка микрофотографий осуществлялась с помощью программного пакета MediaCybernetics Image-Pro Plus. Для люминесцентных измерений использовали кварцевое покровное стекло с нанесенным и затем высушенным раствором нанопластин CdSe в гексане.

3.2 Экспериментальные методики и оборудование

3.2.1 Регистрация спектров фотолюминесценции

В качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant PDL 800-B с длиной волны излучения 405 нм (3.06 эВ) и длительностью импульса 75 пс. Частота следования импульсов составляла 40 МГц при средней мощности лазерного излучения 5 мВт. Спектры фотолюминесценции нанопластин регистрировали с помощью спектрометра OceanOptics Maya 2000 Pro, чувствительного в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм.

Оценка вероятности поглощения одного фотона нанопластиной за один лазерный импульс проводится также, как и в разделе 2.2.1. Количество наночастиц, попадающих в пятно лазера ($\sim 10^{12}$), поэтому вероятность поглощения одним нанокристаллом двух и более фотонов за один лазерный импульс не превышает 10^{-3} . В дальнейшем будем полагать, что процессы поглощения и испускания фотонов нанопластинами всегда однофотонные.

3.2.2 Термостимулированная люминесценция

Обычным методом исследования долгоживущих электронных ловушек в полупроводниках и других материалах является метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [113]. Он заключается в том, что образец охлаждают, возбуждают при низких температурах в течение некоторого времени, выключают источник возбуждения и, увеличивая температуру, регистрируют интенсивность люминесценции на интересующей длине волны излучения данного вещества. Такой метод хорошо работает, когда интенсивность люминесценции высока и в системе присутствует большое количество долгоживущих и хорошо запасующих энергию ловушек. Для полупроводниковых нанокристаллов интенсивность люминесценции и время жизни таких состояний оказываются на несколько порядков ниже, поэтому стандартный метод ТСЛ неприменим.

Для исследования поверхностных состояний в нанокристаллах предлагается новая разновидность спектрально разрешенного метода ТСЛ. Эта методика термолюминесцентных измерений состояла в следующем. Образец помещали в заливной азотный криостат и охлаждали с 300 К до 80 К. Затем он некоторое время выдерживался при низкой температуре, и после этого с постоянной по времени скоростью 0.05 К/с нагревался до 320 К. На протяжении всего времени эксперимента происходила непрерывная регистрация спектров фотолюминесценции при постоянном лазерном возбуждении. Применения такой методики измерений обусловлено тем, что у исследуемых нанопластин отсутствует сигнал ТСЛ, регистрируемый по классической методике, в заданной области температур.

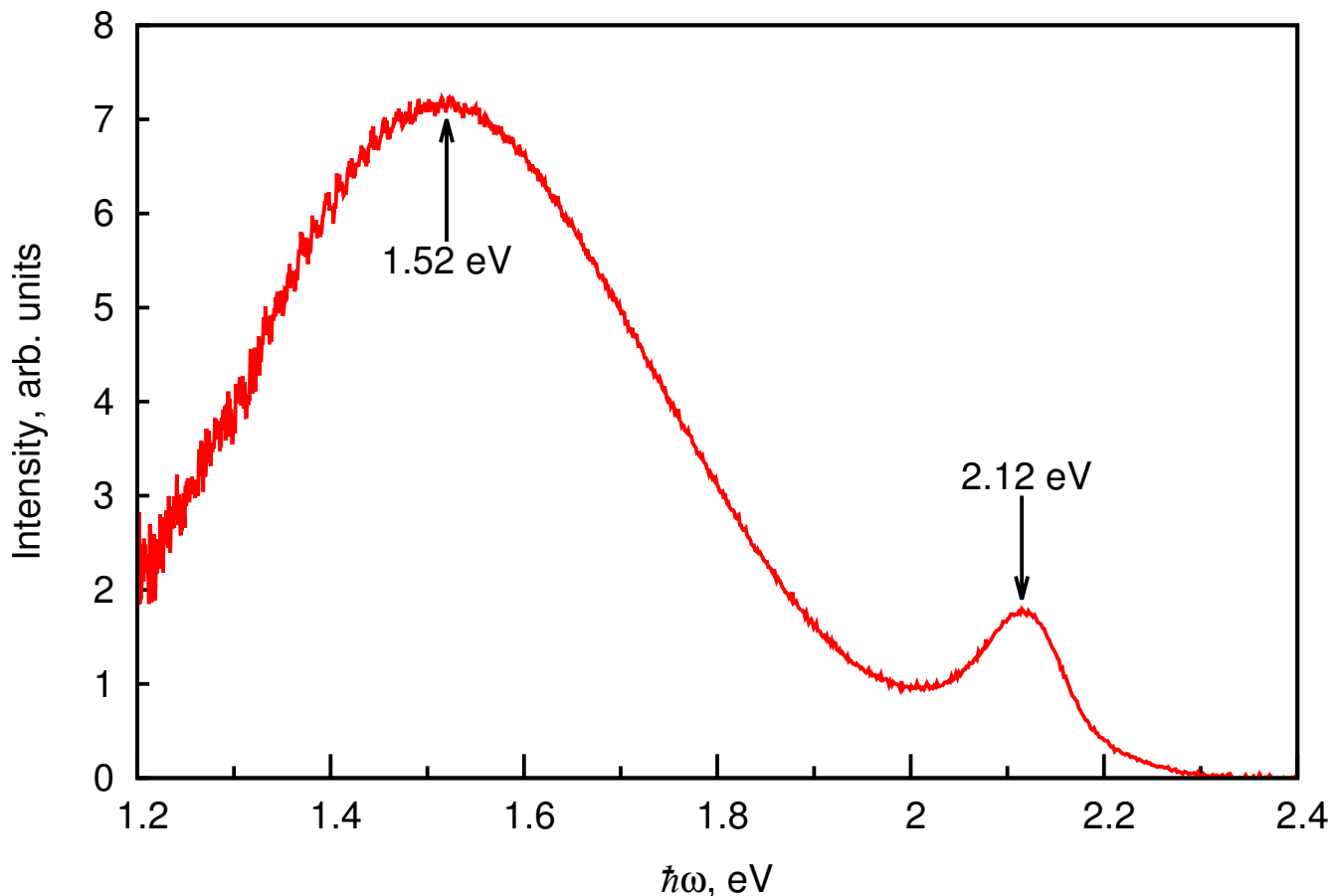


Рисунок 3.2 — Спектр фотолюминесценции нанопластин CdSe при оптическом возбуждении 405 нм (3.06 эВ). Стрелками указано положение максимумов.

3.3 Электронные ловушки в нанопластинах

3.3.1 Спектры фотолюминесценции

В спектре фотолюминесценции нанопластин CdSe хорошо выделяется полоса, ассоциированная с основным межзонным переходом, с максимумом в области 2.12 эВ и шириной 0.1 эВ, а также полоса, обусловленная люминесценцией дефектов поверхности, с максимумом на 1.52 эВ и шириной 0.4 эВ (рис. 3.2).

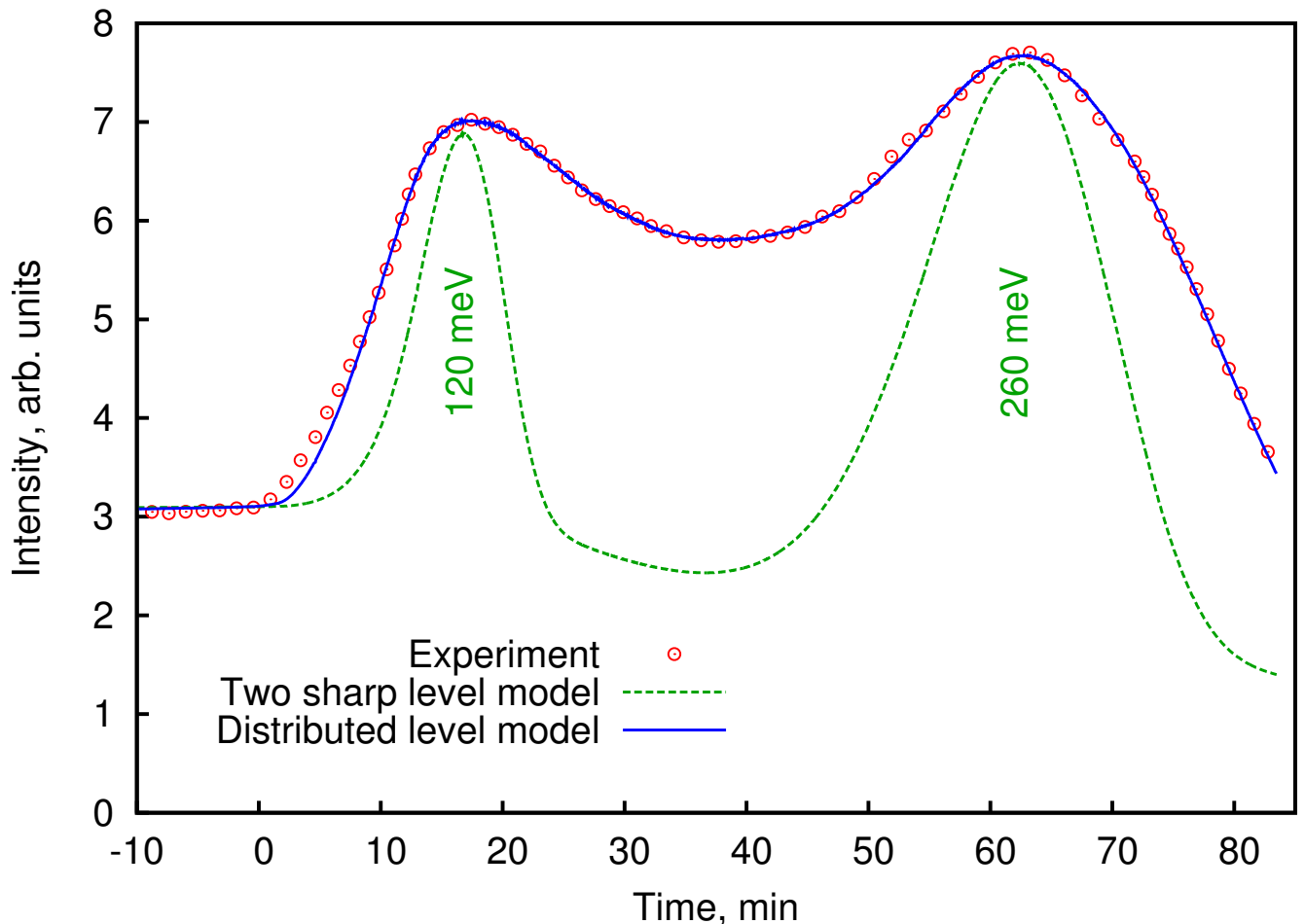


Рисунок 3.3 — Сигнал термостимулированной фотолюминесценции нанопластин CdSe при нагреве с постоянной скоростью 0.05 К/с. Точками показаны экспериментальные результаты, пунктирная линия — результат моделирования с использованием двух дискретных энергетических уровней, сплошная линия — результат моделирования с использованием распределенной плотности состояний.

3.3.2 Термостимулированная люминесценция

В качестве основного источника информации о влиянии нелюминесцирующих дефектов была использована зависимость интегральной интенсивности полосы межзонной люминесценции от температуры. Так, на рис. 3.3 эта зависимость при нагреве образца с 85 К до 320 К имеет два ярко выраженных максимума, расположенных в области температур 130 К и 270 К. Полученная зависимость существенным образом отличается от классической термостимулированной люминесценции: для описываемых объектов сигнал ТСЛ не наблюдается.

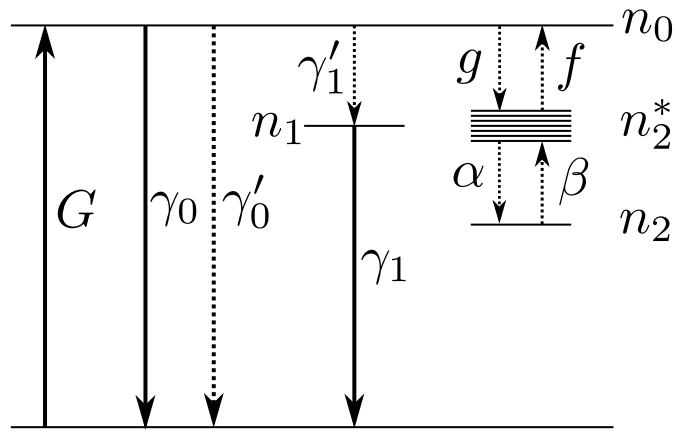


Рисунок 3.4 — Энергетическая диаграмма уровней в нанопластинах CdSe.

3.3.3 Модель термостимулированной люминесценции

Для объяснения наблюдаемого явления была построена кинетическая модель, в основе которой лежит схема энергетических уровней, представленная на рис. 3.4. При лазерном возбуждении с интенсивностью G происходит заполнение уровня возбужденного состояния n_0 . Релаксация возбуждения может проходить несколькими путями — за счет излучательной и безызлучательной межзонной рекомбинации со скоростями γ_0 и γ'_0 , соответственно. Кроме того, возбуждение может передаваться со скоростью γ'_1 на центры люминесценции n_1 , ответственные за спектральную полосу в области 1.52 эВ, а также захватываться в ловушки n_2 , изучению роли которых и посвящена настоящая глава. Захват носителей в ловушки осуществляется каскадным образом через распределенные по энергиям возбужденные состояния n_2^* со скоростью g и далее со скоростью α в основное состояние n_2 . Опустошение таких ловушек также происходит каскадным образом через их возбужденные состояния n_2^* : переход в возбужденное состояние происходит термически активированным способом со скоростью $\beta = \alpha e^{-E_2^*/kT}$, где E_2^* — уровень энергии возбужденного состояния n_2^* ; затем происходит передача энергии уровню n_0 посредством лазерного возбуждения со скоростью f (в англоязычной литературе такая схема заполнения и опустошения ловушек называется “thermally assisted optically stimulated luminescence” или “TA-OSL” [120]).

Кинетические уравнения, соответствующие описанной диаграмме, имеют вид

$$\begin{cases} \dot{n}_0 = G - (\gamma_0 + \gamma'_0 + \gamma'_1 + g)n_0 + fn_2^*, \\ \dot{n}_1 = \gamma'_1 n_0 - \gamma_1 n_1, \\ \dot{n}_2 = \alpha n_2^* - \beta n_2, \\ \dot{n}_2^* = gn_0 + \beta n_2 - (f + \alpha)n_2^*. \end{cases} \quad (3.1)$$

Основной причиной возникновения максимумов на зависимости, приведенной на рис. 3.3, и отсутствие сигнала классической ТСЛ, является каскадный механизм передачи возбуждения с уровня n_2 на уровень n_0 через возбужденные состояния ловушек n_2^* . В силу термически активированного характера скорости β наблюдается картина, качественно напоминающая классический сигнал ТСЛ. Ключевую роль здесь также играет оптически стимулированный процесс передачи возбуждения с уровня n_2^* на уровень n_0 . В такой схеме сигнал классической ТСЛ, т. е. в отсутствие оптического возбуждения ($G = 0$ и $f = 0$), не наблюдается. Для упрощения модели мы полагаем, что все скорости, за исключением γ'_0 и β , не зависят от температуры; γ'_0 имеет активационный характер. Кроме того, полагая $\alpha \gg f \gg \frac{E_2^*}{kT} \frac{\dot{T}}{T}$, можно получить дифференциальное уравнение

$$\dot{n}_2 = gn_0 - fn_2 e^{-E_2^*/kT}, \quad (3.2)$$

являющееся альтернативным представлением третьего и четвертого уравнения системы (3.1). Новая система уравнений является фактически полным формальным описанием классической модели ТСЛ; однако величины, входящие в эту систему, имеют иной физический смысл.

Введение распределения по энергиям уровня n_2^* обусловлено сложным характером температурной зависимости интенсивности межзонной люминесценции при нагревании. Можно показать, что использование в построенной модели двух дискретных уровней, соответствующих возбужденным состояниям ловушек n_2^* , не дает хорошего согласия с экспериментальными данными (рис. 3.3, пунктирная линия). Единственно возможным способом, позволяющим получить лучшее согласие с экспериментом, оказалось введение непрерывного распределения уровней n_2 по энергиям; в модель была заложена аппроксимация плотности состояний с шагом 10 мэВ (рис. 3.5). Итоговое распределение можно аппроксимировать тремя гауссовыми распределениями, два из которых имеют примерно

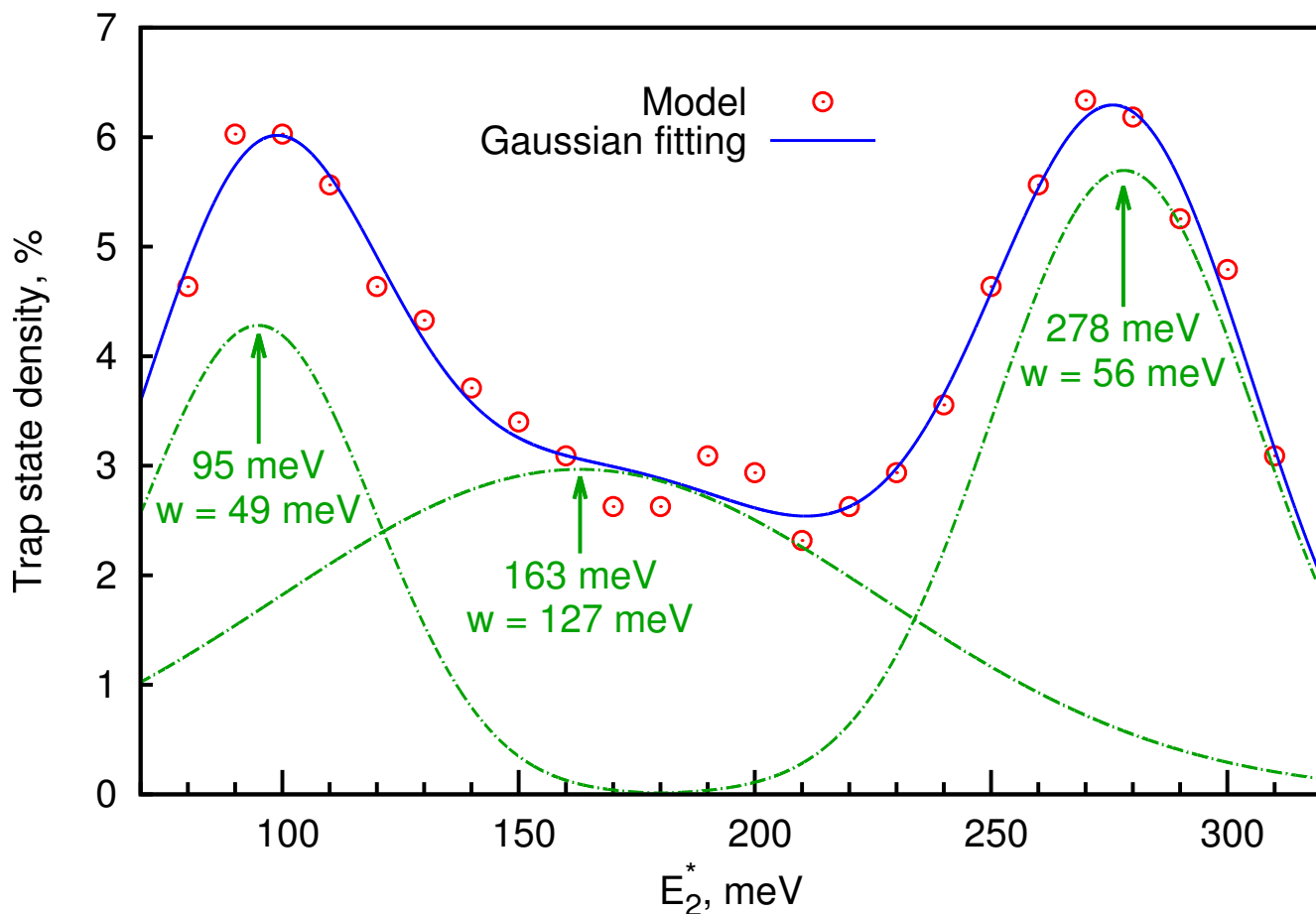


Рисунок 3.5 — Восстановленная энергетическая плотность поверхностных состояний в нанопластинах CdSe. Сплошной линией показана аппроксимация тремя гауссовыми функциями; стрелками указаны положения их максимумов, а w — их ширины.

одинаковую ширину (~ 50 мэВ) и максимумы в области 100 мэВ и 280 мэВ, и еще одно с максимумом около 160 мэВ и шириной 130 мэВ.

3.4 Выводы

В настоящей главе показано, что в нанокристаллах CdSe планарной геометрии существуют электронные состояния поверхности (ловушки), не проявляющиеся в люминесценции и оптическом поглощении в равновесных условиях. Была разработана экспериментальная методика выявления и характеристики таких состояний. С помощью этого метода было установлено наличие электронных ловушек в нанопластинах CdSe, для которых захват и эмиссия электронов происходит

каскадным образом через их возбужденные состояния. Была определена энергетическая плотность возбужденных состояний этих ловушек с характерными максимумами в области 100 мэВ и 280 мэВ с ширинами около 50 мэВ.

Глава 4. Оже-рекомбинация в ансамбле коллоидных нанокристаллов CdSe

Одним из основных эффектов, влияющим на квантовый выход люминесценции нанокристаллов, является появление дополнительного канала безызлучательной рекомбинации при захвате одного из носителей заряда в ловушку. Задачей настоящей главы является изучение влияния поверхностных состояний в полупроводниковых нанокристаллах CdSe сферической геометрии на интенсивность их люминесценции.

4.1 Экспериментальные методики и оборудование

Синтез нанокристаллов CdSe, пассивированных олеиновой кислотой, производили по методике, описанной в работе [114], из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе – октадецене. В качестве прекурсоров использовали олеат кадмия и триоктилфосфин селенид. В стеклянную колбу с отводом помещали 5-8 мл октадецена, 130-200 мг $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0.5-0.75 мл олеиновой кислоты. Смесь нагревали до 140-160 °С и выдерживали при этой температуре в токе аргона при перемешивании в течение часа для удаления паров воды и уксусной кислоты. Полученный раствор олеата кадмия помещали в кварцевую колбу и нагревали в токе аргона до 240-300 °С. После этого инжестировали прекурсор халькогена (0.5-0.75 мл 1М раствора в триоктилфосфине) в раствор олеата кадмия. Для завершения роста нанокристаллов смесь быстро охлаждали до комнатной температуры погружением колбы в холодную воду. Нанокристаллы выделяли добавлением в раствор ацетона, последующим центрифугированием и растворением полученного осадка в гексане.

В качестве образцов для исследования фотолюминесцентных свойств использовали подложки на основе кварцевых покровных стекол с нанесенными нанокристаллами CdSe. Подложки предварительно мылись дистиллированной водой в ультразвуковой ванне. С помощью пипетки на подложку постепенно наносилось 50 мкл раствора нанокристаллов в гексане с концентрацией 10^{16} мл⁻¹. После высыхания растворителя наночастицы оставались на стекле. Диаметр вы-

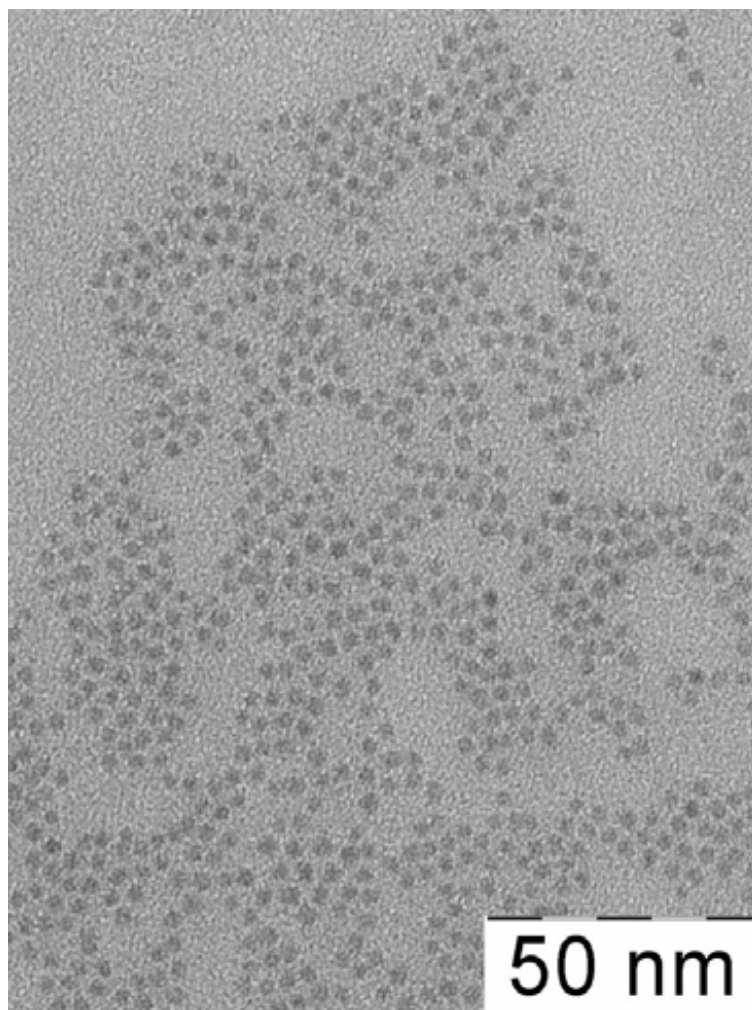


Рисунок 4.1 — Микрофотография нанокристаллов CdSe

сохшего пятна нанокристаллов составлял около 5–7 мм. При этом средняя толщина слоя наночастиц была около 100 нм.

Средний размер нанокристаллов был определен с помощью просвечивающей электронной микроскопии и составил около 4.5 нм (рис. 4.1). Использовался микроскоп LEO 912 AB OMEGA с ускоряющим напряжением 100 кВ. Обработка микрофотографий осуществлялась с помощью программного пакета MediaCybernetics Image-Pro Plus.

Классическая методика измерения термостимулированной люминесценции предполагает охлаждение образца, затем ограниченное по времени оптическое возбуждение, необходимое для заполнения имеющихся ловушек, и последующий нагрев с одновременной регистрацией люминесценции в выделенной спектральной полосе. Эта техника предполагает, что исследуемые ловушки достаточно долгоживущие, а сигнал термостимулированной люминесценции достаточно интен-

сивен. Для обнаружения малых концентраций ловушек в этом случае требуется использование чувствительных детекторов излучения.

Полупроводниковые нанокристаллы имеют развитую поверхность. Поэтому существенный вклад в механизмы рекомбинации может давать безызлучательная релаксация через поверхностные состояния. Как следствие, запасующие центры, находящиеся на поверхности нанокристаллов, могут успеть релаксировать еще до момента термической активации процессов эмиссии локализованных носителей. Это ограничивает применение классической термостимулированной методики, поскольку при нагреве образца сигнал термостимулированной люминесценции может быть подавлен и не регистрироваться, либо давать ошибочную информацию о концентрации ловушек.

Обнаружить ловушки даже при наличии безызлучательных механизмов релаксации оказалось возможным при модификации стандартной термостимулированной методики. В предлагаемом подходе охлаждение и нагрев образца сопровождаются его постоянным оптическим возбуждением и регистрацией спектров фотолюминесценции. При этом определение характеристик электронных ловушек производится по их косвенному влиянию на интенсивность фотолюминесценции при изменении температуры.

Измерения зависимости интенсивности люминесценции нанокристаллов CdSe от температуры при постоянном оптическом возбуждении при охлаждении и нагреве были проведены в азотном криостате в оптической схеме с пространственной фильтрацией возбуждающего излучения в приемном тракте. Измерения спектров люминесценции проводили с частотой 1 Гц при охлаждении образца от 300 К до 90 К и его последующем нагреве до 300 К.

Спектры фотолюминесценции нанокристаллов регистрировали с помощью спектрометра OceanOptics Maya 2000 Pro, чувствительного в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. В качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый импульсный лазер PicoQuant PDL 800-B с длиной волны 405 нм (3.06 эВ) и длительностью импульса 75 пс. Частота следования импульсов составляла 40 МГц при средней мощности излучения 5 мВт. Среднее количество фотонов, излучаемых за один лазерный импульс $N_{ph} = 2.5 \times 10^8$. Эта величина существенно меньше количества нанокристаллов образца ($\approx 10^{13}$), попадающих в пятно лазера, поэтому за один импульс каждый нанокристалл может поглотить не более одного фотона. Поэтому средняя скорость возбуждения g одного нано-

кристалла не превышает 400 с^{-1} , что как минимум на 4 порядка по величине меньше, чем характерная скорость релаксации возбуждения порядка $10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$, и в нанокристаллах не могло наблюдаться нелинейных эффектов. Таким образом, к моменту поглощения следующего фотона возбуждения нанокристалл находится либо в невозбужденном состоянии, либо в состоянии, где носители локализованы на долгоживущих ловушках.

Контроль интенсивности лазерного излучения, прошедшего через образец, проводили с помощью фотодиода ФД-24К. Пучок направляли на кювету с раствором родамина 6Ж в этаноле с концентрацией 10^{-5} М , расположенную в непосредственной близости к входной апертуре фотодиода, и регистрировали интенсивность люминесценции раствора. Необходимость использования кюветы с раствором родамина определялась тем, что фотодиод оказался исключительно чувствительным и при средних мощностях возбуждающего излучения порядка 5 мВт и при площади пучка порядка 4 мм^2 переходил в режим насыщения.

Эксперимент на основе стандартной методики термостимулированной люминесценции был проведен при таком же режиме изменения температуры в той же геометрии экспериментальной установки. В качестве детекторы был использован фотоэлектронный умножитель PicoQuant PMA-C 192-N-M.

4.2 Результаты эксперимента

Спектр фотолюминесценции нанокристаллов CdSe (рис. 4.2) состоит из двух полос с максимумами в области 2.15 и 1.55 эВ. Первая полоса соответствует межзонной люминесценции, а вторая отвечает люминесценции дефектов. Аналогичные по структуре спектры наблюдаются для нанокристаллов CdS (см. раздел 2.3).

Зависимость температуры образца от времени эксперимента представлена на рисунке 4.3. Образец охлаждался в течение 20 минут, затем выдерживался около 60 минут при температуре 90 К, после чего температура возрастала практически линейно до 300 К со скоростью 3 К/min.

Интенсивность лазерного излучения, прошедшего сквозь образец, практически не изменялась на протяжении всего времени эксперимента. Отсюда следу-

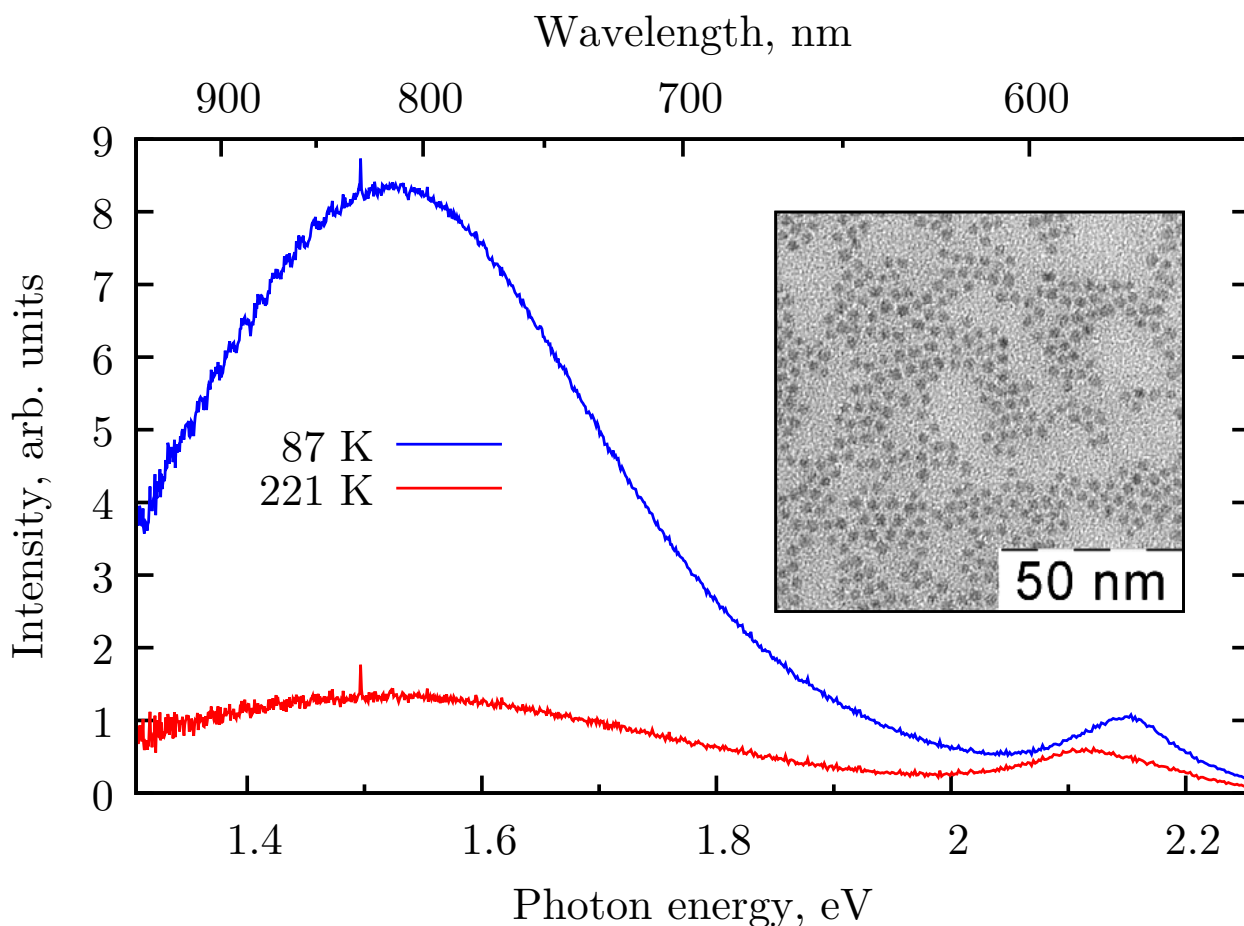


Рисунок 4.2 — Спектр фотолюминесценции нанокристаллов CdSe. На вставке показана микрофотография нанокристаллов.

ет, что коэффициент поглощения излучения нанокристаллами остается неизменным.

Отдельный эксперимент, проведенный с использованием стандартной методики термостимулированной люминесценции показал, что при нагреве образца сигнал люминесценции нанокристаллов не наблюдается.

Зависимость интенсивности люминесценции нанокристаллов от температуры в диапазоне от 90 до 300 К представлена на рисунке 4.3. При температурах ниже 220 К наблюдается гистерезис указанной зависимости; в этом диапазоне интенсивность фотолюминесценции при нагреве оказывается ниже, чем при охлаждении.

Данные для построения зависимости интенсивности люминесценции нанокристаллов от температуры были получены в результате интегрирования спектров люминесценции в диапазоне энергий от 1.2 до 2.4 эВ.

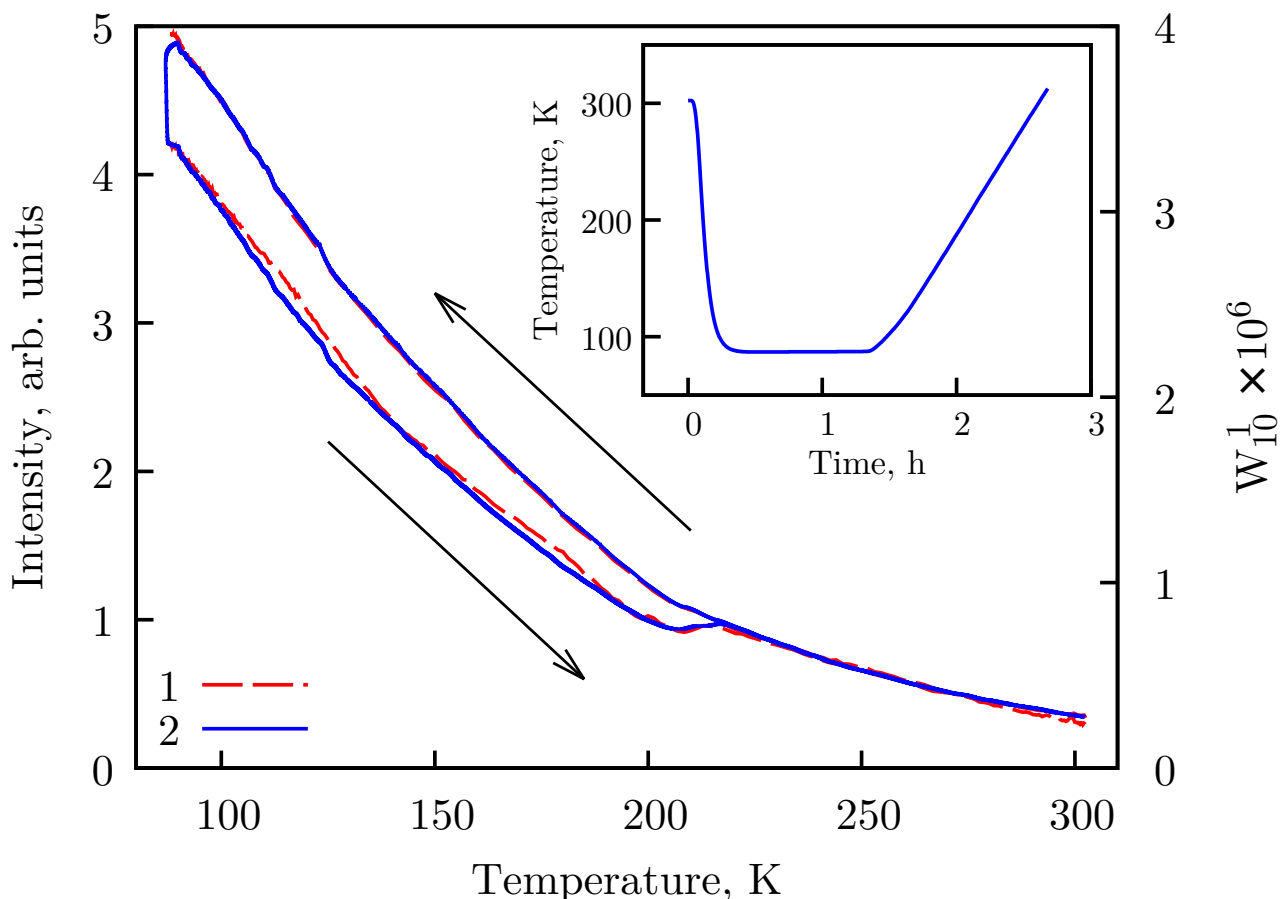


Рисунок 4.3 — Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdSe при постоянном оптическом возбуждении. 1 – экспериментальные данные, 2 – результаты моделирования. Стрелками указано направление изменения температуры. На вставке показана зависимость температуры образца от времени эксперимента.

4.3 Обсуждение результатов

4.3.1 Эффект гистерезиса

Отличие интенсивности люминесценции нанокристаллов при охлаждении и нагреве (гистерезис) в диапазоне от 90 до 220 К может быть обусловлен двумя механизмами. Первый механизм связан с уменьшением коэффициента оптического поглощения возбуждающего излучения. Второй механизм определяется изменением эффективности люминесценции. Поскольку коэффициент поглощения оптического возбуждения практически не изменялся на протяжении всего экспе-

римента, определяющим механизмом является возникновение дополнительных каналов безызлучательной релаксации в нанокристаллах.

Наблюдаемый гистерезис в температурной зависимости интенсивности люминесценции свидетельствует об эффектах накопления зарядов в нанокристаллах. Такое накопление может быть вызвано захватом и локализацией носителей зарядов в ловушках. Возвращение интенсивности люминесценции на прежний уровень при температурах выше 220 К указывает на термически активируемый механизм эмиссии локализованных носителей с этих ловушек.

Таким образом, возникновение дополнительных каналов безызлучательной релаксации мы связываем с локализацией носителей в долгоживущих термически активируемых состояниях.

В основе наших рассуждений лежит предположение о том, что носители заряда, локализованные на таких состояниях, не участвуют в процессах излучательной рекомбинации. Это подтверждается отсутствием дополнительных полос фотолюминесценции при низких температурах и отсутствием длительного свечения (фосфоресценции) нанокристаллов после выключения оптического возбуждения.

Процесс накопления носителей зарядов в ловушках при низких температурах определяется скоростью захвата γ_h и скоростью безызлучательной рекомбинации γ_{nr} . Для накопления носителей зарядов в ловушках должно выполняться соотношение $\gamma_h \gg \gamma_{nr}$. Поскольку накопление носителей происходит медленно (в течение ~ 80 минут, рис. 4.3), то $g \gg \gamma_h$. Таким образом мы будем считать вклад процесса безызлучательной релаксации локализованных носителей незначительным.

Термически стимулированная эмиссия зарядов с ловушек при высоких температурах также происходит безызлучательным образом и не приводит к появлению дополнительных полос люминесценции, поскольку они не наблюдаются в спектрах при 220 К.

Как следует из структуры спектра фотолюминесценции нанокристаллов (рис. 4.2), процесс излучательной рекомбинации имеет сложную природу. Однако при рассмотрении процессов, связанных с накоплением носителей в локализованных состояниях, этот факт становится несущественным. Не теряя общности, сложный процесс люминесценции может быть представлен в виде одного эффективного канала релаксации.

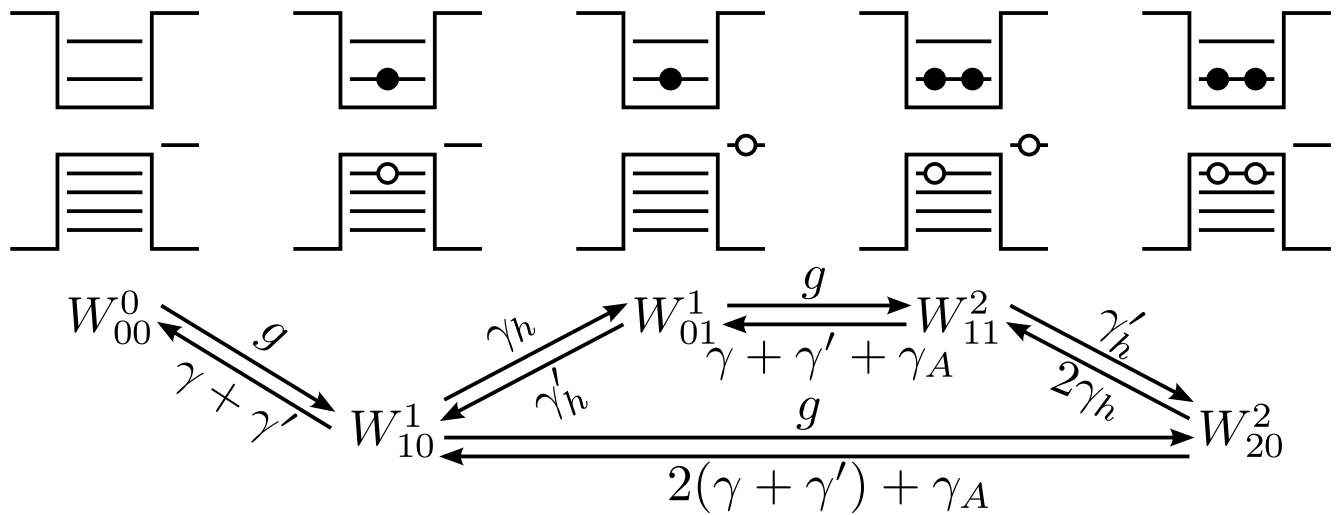


Рисунок 4.4 — Диаграмма состояний нанокристаллов CdSe.

Резкое увеличение интенсивности люминесценции при нагреве в области 220 К свидетельствует о большой энергии активации запасающих центров. В главе 2 было показано, что в нанокристаллах CdS существуют дополнительные состояния на поверхности; при этом электронные уровни обладают малыми энергиями активации (0.13 эВ) и связаны с состояниями атомов Cd, а дырочные, связанные с состояниями атомов халькогена, оказываются достаточно глубокими (0.7 эВ). Поэтому в настоящей работе было сделано предположение о том, что запасающие центры в исследуемых нанокристаллах CdSe являются дырочными ловушками.

При наличии в ловушке локализованной дырки у новой электрон-дырочной пары, образовавшейся за счет поглощения очередного фотона возбуждения, появляется дополнительный канал безызлучательной релаксации за счет Оже-рекомбинации и передачи энергии оставшемуся свободному электрону [92; 121; 122]. Далее этот электрон безызлучательно релаксирует в основное состояние, а дырка остается локализованной.

4.3.2 Модель релаксации

На основе перечисленных выше рассуждений можно предложить следующую модель релаксации возбуждения в нанокристаллах CdSe. На рисунке 4.4 представлена диаграмма энергетических состояний нанокристаллов CdSe и схе-

ма переходов между ними. Кроме электронных и дырочных уровней размерного квантования в схеме присутствует одиночный локализованный уровень дырочных ловушек. Увеличение числа локализованных уровней не приводит к качественным изменениям результатов моделирования. Здесь и далее под величиной W_{jk}^i мы будем понимать вероятность нахождения нанокристалла в состоянии, где на нижнем электронном уровне находятся i электронов, на верхнем дырочном уровне – j дырок и в ловушках – k дырок. Также величиной W_{jk}^i обозначим соответствующее состояние.

Невозбужденные нанокристаллы (W_{00}^0) поглощают оптическое возбуждение со скоростью накачки g с образованием электрон-дырочной пары (W_{10}^1). Обратный переход нанокристалла в невозбужденное состояние обусловлен излучательным и безызлучательным каналом рекомбинации со скоростями γ и γ' соответственно. Далее возможен захват дырки в ловушки со скоростью γ_h и переход нанокристалла в неизлучающее состояние (W_{01}^1), либо поглощение еще одного фотона со скоростью g с образованием еще одной электрон-дырочной пары (W_{20}^2). Обратный процесс $W_{01}^1 \rightarrow W_{10}^1$ эмиссии дырки из ловушки происходит со скоростью γ'_h . Релаксация $W_{20}^2 \rightarrow W_{10}^1$ происходит за счет излучательной (2γ) и безызлучательной ($2\gamma'$) рекомбинации одной из электрон-дырочных пар, а также посредством прямого Оже-процесса со скоростью $2\gamma_A$, когда энергия одной электрон-дырочной пары передается одному из носителей другой пары с последующей его быстрой термализацией. Нанокристаллы с дыркой, локализованной в ловушке (W_{01}^1), могут также поглотить фотон возбуждения со скоростью g с переходом в состояние W_{11}^2 . Рекомбинация электрон-дырочной пары $W_{11}^2 \rightarrow W_{01}^1$ может происходить как излучательным, так и безызлучательным способом со скоростями γ и γ' соответственно, а также посредством прямого Оже-процесса со скоростью γ_A . Кроме того, эмиссия дырки из ловушки со скоростью γ'_h переводит нанокристалл в состояние W_{20}^2 , а обратный процесс $W_{20}^2 \rightarrow W_{11}^2$ определяется захватом дырки в ловушку со скоростью $2\gamma_h$.

В модели под скоростью γ подразумевается эффективная скорость всех процессов, приводящих к излучательной рекомбинации как через уровни размерного квантования, так и через уровни, ответственные за возникновение в спектре люминесценции дополнительной широкой полосы с максимумом в области 1.5 эВ (рис. 4.2).

В предлагаемой схеме состояния с большим, чем два, количеством возбуждений не были рассмотрены из-за предположительно малой вероятности их возникновения.

Описанной схеме переходов в нанокристалле отвечает следующая система кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \dot{W}_{00}^0 = -gW_{00}^0 + (\gamma + \gamma')W_{10}^1, \\ \dot{W}_{10}^1 = gW_{00}^0 - (\gamma + \gamma' + \gamma_h + g)W_{10}^1 + \gamma'_h W_{01}^1 + 2(\gamma + \gamma' + \gamma_A)W_{20}^2, \\ \dot{W}_{01}^1 = \gamma_h W_{10}^1 - (\gamma'_h + g)W_{01}^1 + (\gamma + \gamma' + \gamma_A)W_{11}^2, \\ \dot{W}_{11}^2 = gW_{01}^1 - (\gamma + \gamma' + \gamma_A + \gamma'_h)W_{11}^2 + 2\gamma_h W_{20}^2, \\ \dot{W}_{20}^2 = gW_{10}^1 - 2(\gamma + \gamma' + \gamma_h + \gamma_A)W_{20}^2 + \gamma'_h W_{11}^2. \end{cases} \quad (4.1)$$

В рамках модели положено, что процесс эмиссии дырки из локализованного состояния в валентную зону обладает активационным характером. Скорость этого процесса определяется выражением

$$\gamma'_h = \gamma_h^0 \exp(-E_h/kT), \quad (4.2)$$

где E_h – энергия активации процессов эмиссии дырки из локализованного состояния, k – постоянная Больцмана, и T – температура.

Основными подгоночными параметрами в нашей модели являются энергия активации эмиссии дырки E_h , а также величина максимальной скорости эмиссии дырки при высоких температурах, определяющаяся типом ловушки (γ_h^0), и скорость захвата дырки в ловушку (γ_h).

4.3.3 Результаты моделирования

Режим охлаждения

Процесс охлаждения в эксперименте происходит достаточно быстро (от 300 К до 90 К за 20 минут), и при этом скорость заполнения ловушек γ_h ока-

зывается несопоставимо меньше скорости излучательной релаксации γ . Поэтому заполнением ловушек дырками при охлаждении можно пренебречь, и температурная зависимость интегральной интенсивности люминесценции будет определяться скоростью безызлучательных переходов γ' . В этом случае система уравнений (4.1) существенно упрощается и приобретает следующий вид:

$$\begin{cases} \dot{W}_{00}^0 = -gW_{00}^0 + (\gamma + \gamma')W_{10}^1, \\ \dot{W}_{10}^1 = gW_{00}^0 - (\gamma + \gamma')W_{10}^1. \end{cases} \quad (4.3)$$

Эта система уравнений не содержит подгоночных параметров. Это позволяет по экспериментальной зависимости интегральной интенсивности люминесценции при охлаждении восстановить отношение термически активируемой скорости безызлучательной релаксации γ' к скорости излучательной релаксации γ .

Режим нагрева

Перед нагревом образец выдерживался около 60 минут при температуре 90 К при включенном оптическом возбуждении. За это время происходит уменьшение интенсивности люминесценции нанокристаллов (см. рис. 4.3), что в рамках предложенной модели соответствует заполнению дырочных ловушек до некоторого уровня.

При нагреве уменьшение интенсивности люминесценции определяется увеличением скорости безызлучательной рекомбинации γ' . При достижении 220 К происходит возрастание интенсивности люминесценции до уровня, наблюдавшегося при охлаждении. В рамках модели это объясняется резким возрастанием скорости γ'_h эмиссии дырок из ловушек, то есть большой энергией активации этого процесса.

Результаты моделирования процессов рекомбинации с участием ловушек приведены на рисунке 4.3. Наибольшее совпадение этих результатов с экспериментальной температурной зависимостью интегральной интенсивности фотолюминесценции образца было достигнуто при энергии активации E_h процессов эмиссии с дырочных ловушек, равной порядка 0.7 эВ. При этом величины γ_h^0 и γ_h были равны 4×10^{14} и 10 с^{-1} соответственно.

Гистерезис температурной зависимости интегральной интенсивности люминесценции нанокристаллов определяется исключительно наличием Оже-процесса. Важным следствием моделирования является тот факт, что на форму этой зависимости скорость Оже-рекомбинации влияет очень слабо: изменение скорости γ_A в пределах от 10^{10} до 10^{20} с⁻¹ не приводит к каким-либо заметным изменениям. Тем не менее, скорость Оже-процесса должна превышать скорость излучения γ .

4.3.4 Влияние Оже-процесса на люминесценцию

Известно, что Оже-процессы рекомбинации является одним из основных процессов, определяющих механизм мерцающей флуоресценции одиночных нанокристаллов [121; 123; 124]. Однако информация о том, что эти процессы могут влиять на люминесценцию ансамбля частиц, в литературе не представлена.

В настоящей главе показано, что Оже-процессы также могут проявляться в ансамбле нанокристаллов. Эти процессы активируются при локализации дырок в ловушках.

В работах Осадько и др.[122; 123; 125] модели, описывающие мерцающую флуоресценцию с участием Оже-рекомбинации, аналогичны модели, представленной в настоящей главе. Особенностью эксперимента по изучению мерцающей флуоресценции в указанных работах является использование конфокальной микроскопии с большой плотностью мощности оптического возбуждения. В такой конфигурации величина скорости накачки g оказывается очень большой. Это приводит к возникновению в одном нанокристалле нескольких электрон-дырочных пар. Энергия, выделившаяся в результате Оже-рекомбинации, сообщается одному из электронов. Он покидает пределы нанокристалла, а сам нанокристалл остается заряженным. Заряженный нанокристалл продолжает участвовать в процесса поглощения фотонов возбуждения, однако рекомбинация образованных электрон-дырочных пар теперь происходит безызлучательно. До возврата электрона обратно в нанокристалл, его люминесценция будет подавлена; это соответствует так называемому «темному» состоянию одиночного нанокристалла.

В проведенном эксперименте плотность мощности оптического возбуждения значительно меньше, чем в схеме с конфокальным микроскопом. Тем не менее, локализация дырки в ловушке также переводит нанокристалл в «темное» состояние. Это показывает, что активация может происходить и при малых мощностях оптического возбуждения, а электрон не обязательно должен покидать пределы нанокристалла.

Большинство экспериментов по исследованию мерцающей флуоресценции нанокристаллов было проведено для систем ядро/оболочка. Это определялось тем, что такие нанокристаллы более устойчивы к большим плотностям мощности оптического возбуждения, чем нанокристаллы без оболочки. Оже-рекомбинация в нанокристалле ядро/оболочка приводила к тому, что высокоэнергетический электрон локализовался на внешней поверхности оболочки. В случае же нанокристалла без оболочки реализуется аналогичная ситуация и дырка локализуется на поверхности нанокристалла, однако это не требует сообщения носителю заряда большой энергии.

Термически активированное уменьшение квантового выхода коллоидных наночастиц CdSe/CdS уже наблюдалось в работе [111]. Этот эффект был объяснен термическим смещением краев зоны проводимости и валентной зоны. При высоких температурах энергетический зазор между краями зон проводимости ядра и оболочки незначителен, и электрон оказывается делокализованным по всему объему нанокристалла. При низких температурах зазор оказывается значительным, и электрон преимущественно локализован в ядре. Следовательно, при высоких температурах перекрытие электронных и дырочных волновых функций в нанокристалле становится меньше, а скорость рекомбинации уменьшается. Этот вывод был обоснован результатами исследования кинетики фотолюминесценции, представленными в статье. Кроме того, авторы утверждают, что уменьшение квантового выхода при высоких температурах связано с возникновением процессов Оже-рекомбинации.

В самом деле, уменьшение перекрытия электронных и дырочных волновых функций в нанокристалле должно являться основным эффектом, ответственным за увеличение времени жизни возбужденного состояния при высоких температурах. Авторы рассматриваемой статьи описывают, каким образом появление трионов приводит к возникновению Оже-рекомбинации. Тем не менее, модель рекомбинации, представленная в статье, является неполной. Более того, увеличение

квантового выхода при низких температурах определяется уменьшением скорости безызлучательной рекомбинации с участием фононов, как было показано в главе 2 для нанокристаллов CdS.

Экспериментальные результаты, подтверждающие предложенную здесь модель, были получены в работе [112]. Было показано, что характерное время жизни возбужденного состояния коллоидных нанокристаллов CdSe резко уменьшилось с 200 до примерно 10 нс при нагревании от 20 К до 50 К, после чего оно оставалось почти неизменным при нагреве до 250 К. Затем время жизни увеличилось до 20 нс. Такое увеличение времени жизни было объяснено возникновением фазового перехода в пассивирующем органическом слое, покрывающем нанокристалл. Однако описанный в работе эффект увеличения времени жизни при 250 К может быть интерпретирован в рамках нашей модели без учета фазового перехода пассивирующего слоя. Действительно, при низких температурах возникает канал Оже-рекомбинация вследствие захвата носителей заряда на поверхности нанокристалла. Это приводит к появлению дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации и уменьшению среднего времени излучательной релаксации. Нагрев до температуры 250 К приводит к термоактивированной эмиссии захваченных носителей и дальнейшему подавлению безызлучательной рекомбинации. Это подтверждает сформулированный в настоящей главе подход к описанию процессов рекомбинации в нанокристаллах.

К сожалению, представленный подход обычно не принят в литературе. Кроме того, модели, описывающие процессы рекомбинации в нанокристаллах, очень сложны. В настоящей главе показано, что описанный подход позволяет получить наиболее важные характеристики ловушек и установить наличие процессов Оже-рекомбинации с помощью простого эксперимента.

4.4 Выводы

В настоящей главе на основе анализа температурной зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции предложен подход для выявления дырочных ловушек, связанных с поверхностью нанокристаллов CdSe. Было продемонстрировано, что процессы Оже-рекомбинации в полупроводниковых нано-

кристаллах возникают в результате захвата дырок на поверхности нанокристаллов. Таким образом, Оже-рекомбинация оказывается ответственной за возникновение дополнительного канала безызлучательной релаксации, показанного в эксперименте. Разработанная экспериментальная методика позволила установить роль Оже-рекомбинации в релаксационных процессах, а также определить параметры ловушек в ансамбле нанокристаллов. Предложенная кинетическая модель позволила определить энергию активации эмиссии дырок из ловушек и константы скорости захвата и эмиссии дырок. Наилучшее согласие численного моделирования и эксперимента было достигнуто при следующих параметрах модели: энергия активации эмиссии дырок составила $E_h = 0.7$ эВ, скорость эмиссии дырок при высоких температурах $\gamma_h^0 = 4 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$, скорость захвата дырок $\gamma_h = 10 \text{ с}^{-1}$. Предлагаемая простая методика может быть использована для выявления и установления природы ловушек носителей заряда в ансамбле полупроводниковых нанокристаллов.

Глава 5. Оптически стимулированная деградация коллоидных нанокристаллов CdS/ZnSe

При использовании коллоидных полупроводниковых нанокристаллов в качестве центров излучательной рекомбинации в различных светоизлучающих устройствах возникает важная задача обеспечения стабильности люминесцентных свойств излучающих объектов и установление основных влияющих на нее факторов. Наночастицы, покрытые полупроводниковой оболочкой обладают более высокой фотостабильностью и квантовым выходом, чем нанокристаллы без оболочки; для нанокристаллов ядро/оболочка квантовый выход близок к единице [85]. Например, в нанокристаллах CdSe/ZnS слой сульфида цинка служит пассивирующим слоем и способствует удержанию электронно-дырочной пары внутри ядра CdSe [126]. Однако, даже нанокристаллы ядро/оболочка подвержены фотодеградаци в различных средах [127–131].

Существует много работ, посвященных исследованию фотостабильности нанокристаллов в различных средах: в воздухе [132–137], в сухом воздухе [132; 133], в водном растворе [138], в азоте [132; 133; 135; 137], в сухом азоте [133] и в аргоне [133]. Было показано, что процесс фотодеградаци в различных средах сложен и часто проходит в несколько этапов. Чтобы понять природу этого процесса, необходимо уменьшить влияние окружающей среды, т.е. эксперименты следует проводить в условиях высокого вакуума. Это особенно важно, поскольку поверхностные состояния могут быть чувствительны к окружающей среде [139] и могут влиять на фотолюминесценцию нанокристаллов халькогенида кадмия (см. главы 2, 3 и 4).

Настоящая глава посвящена изучению процессов деградаци ансамбля коллоидных нанокристаллов CdS/ZnSe, покрытых олеиновой кислотой. Для этого был проведен специальный эксперимент, в котором образец находился в вакууме, а фотовозбуждение периодически выключалось на различные промежутки времени. Это позволило обнаружить обратимые и необратимые процессы фотодеградаци и определить их характерные времена.

5.1 Экспериментальные методики и оборудование

Сферические нанокристаллы CdS были получены из пересыщенного раствора с использованием модифицированного протокола, описанного в работе [114]. В синтезе были использованы прекурсоры олеата кадмия и три-*n*-октилфосфин сульфида (TOP:S). Смесь, состоящую из 5-8 мл октадецена, 130-200 мг $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0.5-0.8 мл олеиновой кислоты помещали в стеклянную колбу, затем нагревали до 140-160 °С при непрерывном перемешивании в токе аргона в течение часа для удаления воды и уксусной кислоты. После этого смесь продуктов переливали в кварцевую колбу и нагревали до 240-300 °С. Рост нанокристаллов инициировали введением в колбу 0,5-0,75 мкл 1М раствора TOP:S. Процесс роста останавливали охлаждением смеси до комнатной температуры в холодной воде.

Оболочка ZnSe была синтезирована путем медленного добавления три-*n*-октилфосфина селенида (TOP:Se) в раствор, содержащий нанокристаллы CdS, олеиновую кислоту и олеат цинка. Температуру реакционной смеси поддерживали на уровне 240 °С, по каплям добавляли 0,75 мл 1М раствора TOP:Se в три-*n*-октилфосфине со скоростью $\sim 0,3$ мл/ч. В этих условиях небольшое пересыщение раствора приводило к росту оболочки. В процессе синтеза нанокристаллы пассивировали олеиновыми лигандами. Остаток, полученный при добавлении ацетона и центрифугировании, повторно растворяли в гексане.

Средний размер нанокристаллов контролировали с помощью мониторинга спектров оптического поглощения раствора *in situ*. Синтез был остановлен, когда положение максимума полосы экситонного поглощения достиг значения, предсказанного для наночастиц заданного размера.

Для измерения люминесценции коллоидный раствор нанокристаллов CdS/ZnSe наносили по каплям на покровные стекла и затем высушивали.

Оптически индуцированная деградация нанокристаллов CdS/ZnSe исследована при различных температурах. Образец помещался в азотный заливной криостат, который откачивали турбомолекулярным насосом до давления около 10^{-6} торр. В качестве источника возбуждения использовался импульсный полупроводниковый лазер PicoQuant PDL 800-B, излучающий на длине волны 405 нм (3.06 эВ) с длительностью импульса 75 пс. Частота повторения импульсов —

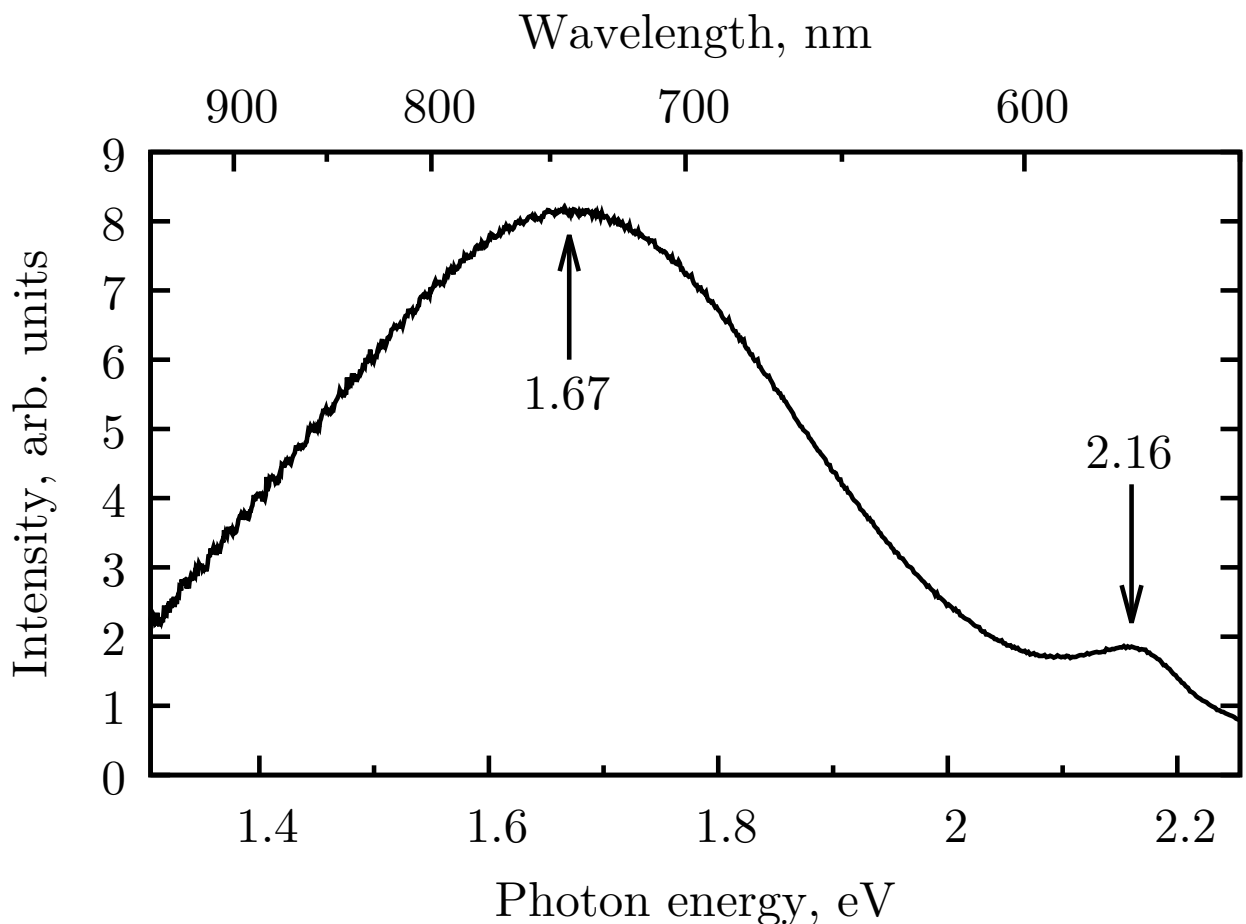


Рисунок 5.1 — Спектр фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe при 85 К.

40 МГц; средняя мощность излучения составляла 5 мВт. Время экспозиции контролировалось с помощью оптического затвора, который управлялся сигналом от компьютера. Спектры фотолюминесценции нанокристаллов регистрировали с помощью спектрометра OceanOptics Maya 2000 Pro, чувствительного в диапазоне 200–1100 нм. Время экспозиции составляло 500 мс; измерения проводились непрерывно.

5.2 Экспериментальные результаты

Спектр фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe (рис. 5.1) состоит из двух полос с максимумами 2.16 и 1.67 эВ. В главе 2 было показано, что при 300 К спектр фотолюминесценции нанокристаллов CdS, пассивированных олеиновой кислотой, состоит из четырех полос с максимумами 2.66, 2.15, 1.76 и 1.37 эВ. Здесь первая полоса соответствует межзонному переходу, третья - лю-

минесценции, связанной с дефектными состояниями, локализованными на поверхности полупроводниковой наночастицы [117], а остальные ассоциированы с атомами кадмия, связанным с олеиновой кислотой на поверхности. Исследуемые полупроводниковые наночастицы CdS/ZnSe являются нанокристаллами типа II с электронами, локализованными в ядре, и дырками, находящимися в оболочке. Следовательно, максимум пика межзонного перехода для CdS/ZnSe (2.16 эВ) сдвигается в красную область по сравнению с максимумом для CdS (2.66 эВ). Таким образом, полоса люминесценции 1.67 эВ нанокристаллов CdS/ZnSe имеет ту же природу, что и полосы люминесценции 1.76 эВ (гл. 2) и 1.7 [117] нанокристаллов CdS, т.е. соответствуют излучению с участием поверхностных состояний. Рассматриваемые в настоящей главе нанокристаллы CdS/ZnSe покрыты олеиновой кислотой. Однако, как показано в настоящей диссертации, покрытие поверхности нанокристаллов олеиновой кислотой не обеспечивает полной пассивации. В этом случае оболочка ZnSe служит потенциальным барьером для удержания носителей заряда. Но, как следует из полученных спектров, захват носителей заряда на поверхности все же происходит, что говорит о том, что оболочка ZnSe не полностью покрывает ядро CdS.

При непрерывном лазерном возбуждении при 85 К и 300 К наблюдается постепенное уменьшение интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов (рис. 5.2). Полученные зависимости сложны и аппроксимируются суммой двух экспонент. Такое приближение указывает на наличие как минимум двух процессов фотодеградации. Характерное время первой компоненты составляет около 260 с, как при 85 К, так и при 300 К. Второй компоненте соответствует характерное время около 2 часов при 300 К и более 70 часов при 85 К.

Для выявления природы наблюдаемых процессов был проведен специальный эксперимент: нанокристаллы возбуждались непрерывным лазерным излучением с постоянной интенсивностью; фотовозбуждение периодически прерывалось на определенное время с помощью оптического затвора. Таким образом, можно было наблюдать не только уменьшение интенсивности фотолюминесценции при длительном облучении, но и ее изменение после повторного включения возбуждения. Результаты этого эксперимента при 300 К представлены на рис. 5.3. После повторного включения возбуждения интенсивность фотолюминесценции увеличивалась относительно уровня, наблюдавшегося до выключения оптического возбуждения. При увеличении временных интервалов в отсутствии возбужде-

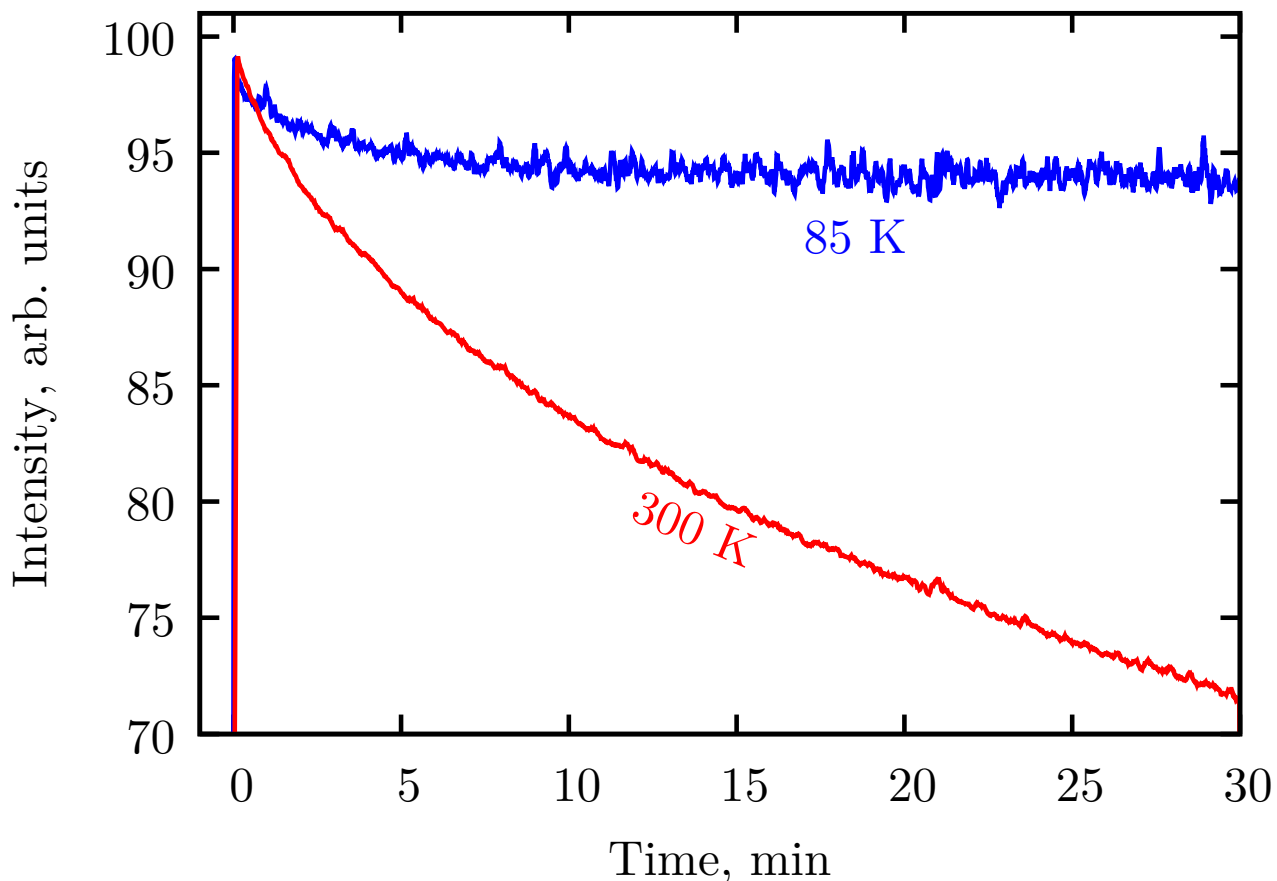


Рисунок 5.2 — Временная зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe при 85 K и 300 K.

ния, прирост интенсивности фотолюминесценции также возрос. Средняя интенсивность монотонно уменьшалась на больших временах. Это указывает на наличие двух типов механизмов деградации — необратимого и частично обратимого.

Для выделения частично обратимого процесса каждый участок полученной зависимости аппроксимировался суммой двух экспонент. Характерное время для первой экспоненты составляло 9.9 с, а для второй — $8.1 \cdot 10^3$ с (2.25 ч). Вторая экспонента фактически соответствует двум процессам, полученным ранее, с характерными временами 260 с и 2 ч. Было выбрано биэкспоненциальное приближение, поскольку использование большего количества экспонент на временном интервале 60 с приводит к большим ошибкам.

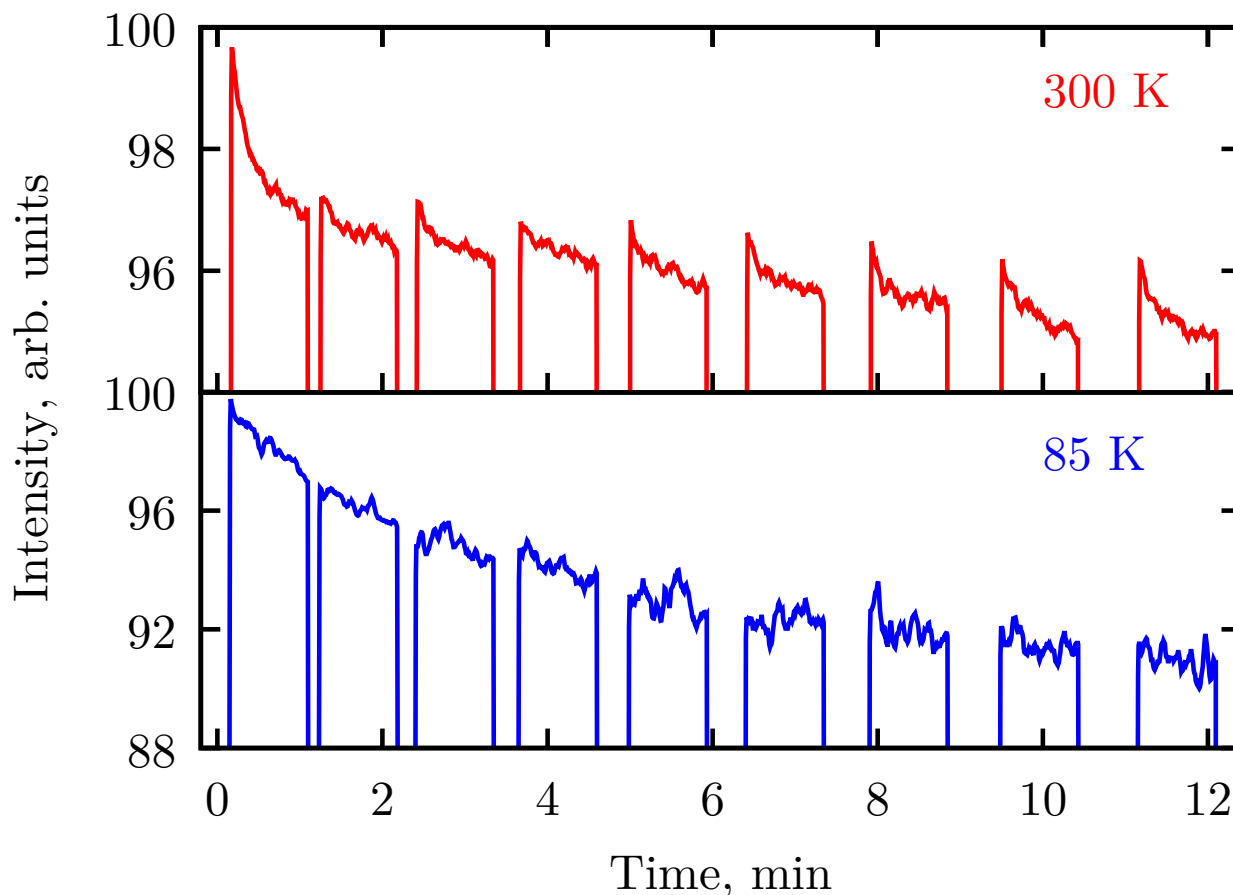


Рисунок 5.3 — Зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe от времени при 300 К и 85 К с периодическим прерыванием оптического возбуждения.

5.3 Обсуждение результатов

Наблюдаемый в эксперименте обратимый процесс, проявляющийся в частичном восстановлении интенсивности фотолюминесценции после выключения фотовозбуждения, уже отмечался в нескольких исследованиях [134–137]. Присутствие кислорода в среде, окружающей нанокристаллы, рассматривалось как главный фактор, управляющий этим процессом. Следовательно, описанные механизмы не могут объяснить обратимые и необратимые процессы в нашем эксперименте.

В главе 4 наблюдалось уменьшение интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdSe при постоянном оптическом возбуждении из-за появления дополнительного канала безызлучательной рекомбинации. Этот процесс был объяснен активацией механизма Оже-рекомбинации при захвате дырок в ловушки.

Особенностью этого процесса является то, что при температурах выше 220 К и без оптического возбуждения захваченная дырка эффективно освобождается, снижая эффективность дополнительного канала безызлучательной рекомбинации. Ниже 220 К скорость эмиссии дырок довольно мала; следовательно, в отсутствие оптического возбуждения эффективность этого безызлучательного канала практически не меняется.

Исходя из выше изложенных рассуждений, был проведен эксперимент с периодическим прерыванием оптического возбуждения при температуре 85 К (рис. 5.3). Видно, что частично обратимый процесс явно не выражен, при этом процесс необратимой деградации присутствует. Таким образом, мы приходим к выводу, что процесс обратимой деградации имеет тот же механизм, который мы описали в главе 4. Действительно, при 85 К и при наличии оптического возбуждения дырка захватывается в ловушку, и активируется канал безызлучательной рекомбинации. В отсутствие оптического возбуждения опустошение ловушек происходит медленно, и при повторном включении оптического возбуждения мы не наблюдаем изменения интенсивности фотолюминесценции. При 300 К и без оптического возбуждения скорость эмиссии дырок из ловушек становится значительной, и эффективность дополнительного канала безызлучательной рекомбинации частично снижается. Поэтому при повторном включении оптического возбуждения интенсивность фотолюминесценции возрастает.

Характерное время захвата дырок при 300 К можно определить по скорости уменьшения интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов при включении источника возбуждения; в нашем случае это время составляет 9,9 с. Характерное время выхода дырок из ловушек можно определить по увеличению интенсивности фотолюминесценции после повторного включения оптического возбуждения. Количество дырок, захваченных в ловушки при отсутствии возбуждения, зависит от времени следующим образом:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где N_0 — начальное количество дырок, захваченных в ловушках, t — время, τ — характерное время опустошения ловушки. Таким образом, количество дырок, высвободившихся из ловушек за время Δt при отсутствии оптического возбуждения,

составляет:

$$\Delta N(\Delta t) = N_0 \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} \right).$$

Будем полагать, что при первом включении оптического возбуждения количество захваченных дырок равно нулю ($N = 0$), что соответствует $\Delta t \rightarrow \infty$. Поскольку увеличение интенсивности фотолюминесценции ΔI пропорционально количеству наночастиц, в которых дырка не захвачена в ловушке ($\Delta I \sim \Delta N$), мы имеем

$$S(\Delta t) = \ln \left(\frac{\Delta I(\infty) - \Delta I(\Delta t)}{\Delta I(\infty)} \right) = \ln \left(\frac{\Delta N(\infty) - \Delta N(\Delta t)}{\Delta N(\infty)} \right) = -\frac{\Delta t}{\tau},$$

где $\Delta I(\infty)$ — увеличение интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов при первом включении оптического возбуждения. С помощью этой формулы была проведена аппроксимация экспериментальных данных (рис. 5.4) и определено характерное время эмиссии дырки из ловушки $\tau = 135 \pm 10$ с при 300 К.

Наблюдаемый процесс деградации с характерным временем 260 с, по-видимому, имеет ту же природу, что и процесс с характерным временем 9.9 с, но со значительно меньшими скоростями захвата и освобождения носителей заряда из ловушек. На это указывает тот факт, что этот процесс вновь проявляется при включении оптического возбуждения после длительной паузы (> 24 ч), а также тем фактом, что соответствующие этим процессам скорости при 85 К и 300 К приблизительно равны. В проведенном эксперименте с периодическим прерыванием оптического возбуждения этот процесс проявился как необратимый при этих температурах. То есть за время, когда оптическое возбуждение выключено (максимум 50 с), населенность ловушек практически не изменяется. Следовательно, скорость эмиссии носителей заряда из ловушек весьма низкая. Однако данный эксперимент не позволяет установить механизм, ответственный за указанный процесс деградации.

Эксперимент с периодическим прерыванием оптического возбуждения показал, что процесс, соответствующий долговременной составляющей деградации, необратим. Характерное время этого процесса сильно зависит от температуры (2 ч при 300 К и > 70 ч при 85 К).

Необратимые процессы деградации нанокристаллов могут быть вызваны как изменением структуры полупроводников (включая их поверхность), так и внешним воздействием на поверхность нанокристаллов. При рассматриваемых

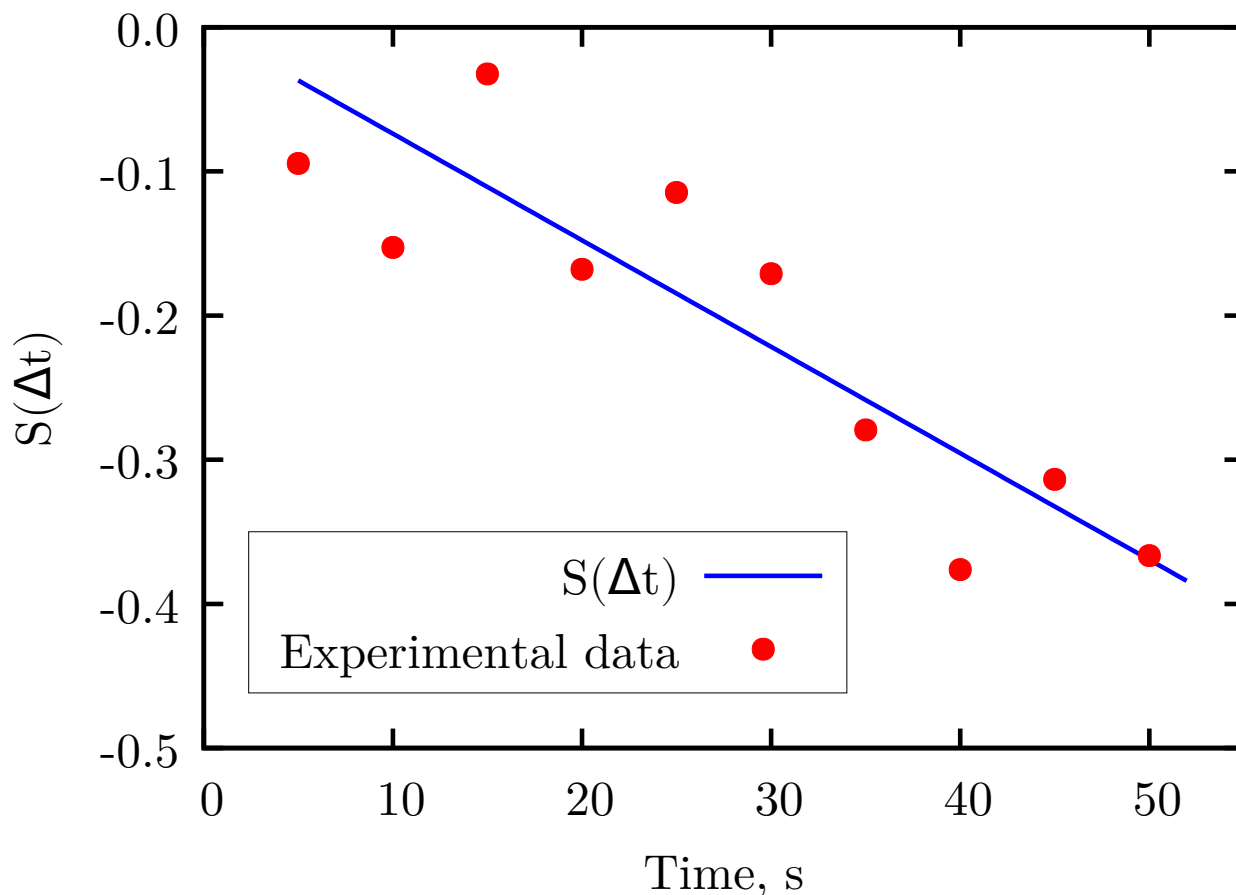


Рисунок 5.4 — Зависимость логарифма относительного изменения интенсивности фотолюминесценции ($S(\Delta t)$) от продолжительности временного интервала (Δt), когда оптическое возбуждение было выключено.

температурах и энергиях фотонов изменение структуры полупроводников маловероятно. Следовательно, наблюдаемый процесс длительной деградации обусловлен химическими реакциями, происходящими на поверхности нанокристалла и подчиняются закону Аррениуса.

Вопрос о стабильности люминесцентных характеристик нанокристаллов халькогенида кадмия ранее рассматривался в ряде работ. Например, в работе [134] уменьшение интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdSe объяснено фотоиндуцированным окислением на воздухе при облучении светом в диапазоне 400-490 нм; характерные времена процессов деградации составляли 560 и 2300 с. Алдана и др. [138] показали, что нанокристаллы CdSe в водном растворе, возбуждаемые на длине волны 254 нм, подвержены фотоокислению и деградации защитного слоя (отрыв лиганда). Интересный результат был также получен в работе [131], где ядра нанокристаллов CdSe/ZnS окислялись на воздухе при облучении светом 468 нм. Также было отмечено, что такой процесс окисления происхо-

дит из-за неполного покрытия ядра оболочкой. Оболочка ZnS также подвержена фотоокислению, даже если она стабилизирована полимерами [127].

В проведенном эксперименте влияние кислорода на деградацию нанокристаллов было полностью исключено, так как измерения проводились в высоком вакууме. Таким образом, уменьшение интенсивности фотолюминесценции при длительном облучении можно объяснить только процессами, связанными с пассиватором — олеиновой кислотой.

Длительный процесс необратимой деградации можно описать в соответствии со следующими представлениями. Когда дырка захватывается лигандом, энергия связи между лигандом и нанокристаллом значительно уменьшается. Таким образом, вероятность температурного отрыва лиганда от поверхности нанокристалла увеличивается. После отрыва лиганда на поверхности нанокристалла появляются оборванные связи. В результате увеличивается вероятность безызлучательной рекомбинации и уменьшается интенсивность фотолюминесценции. Такой подход поддерживается результатами работы [140], где было показано (как с помощью численного моделирования, так и на основе экспериментальных данных), что процесс захват фотоиндуцированных дырок на лиганды, покрывающие нанокристаллы CdSe, вполне вероятен. Более того, повышение температуры приводит к увеличению вероятности отрыва лиганда. Это подтверждается тем фактом, что характерное время длительной компоненты фотодеградации при 85 К составляет более 70 ч, а при 300 К — около 2 ч.

5.4 Выводы

В настоящей главе было показано, что для нанокристаллов CdS/ZnSe существует три характерных процесса фотодеградации, один из которых частично обратим. Необратимые процессы деградации имеют характерные времена компонент 260 с (короткая) и 2 ч (длинная) при 300 К. Примечательно, что характерное время длинной компоненты деградации при 85 К составляет более 70 ч. Такое температурное поведение было связано с захватом фотоиндуцированной дырки на лиганд с последующим его отрывом. Частично обратимый процесс фотодеградации связан с активацией Оже-рекомбинации при захвате дырок на поверхности

нанокристаллов. Характерное время захвата дырок в ловушки составляет около 9.9 с, а время эмиссии дырок составляет около 135 с при 300 К.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Разработан комплекс методов исследования центров люминесценции и электронных ловушек в нанокристаллах халькогенидов кадмия, основанный на измерении серии спектров и кинетики люминесценции при различных температурах, а также на моделировании процессов передачи и релаксации энергии электронного возбуждения с учетом вклада поверхностных состояний.
2. В нанокристаллах CdS, пассивированных олеиновой кислотой, найдены полосы люминесценции с максимумами 2.15 эВ и 1.37 эВ, которые ранее не наблюдались. Данным полосам отвечает донорный уровень, отделенный от объемных состояний нанокристаллов CdS потенциальным барьером высотой 18.2 мэВ.
3. В нанокристаллах CdSe планарной геометрии обнаружены электронные ловушки поверхности, обладающие каскадным механизмом эмиссии и захвата электронов на соответствующие уровни через промежуточные уровни возбужденного состояния. Определена энергетическая плотность возбужденных состояний таких ловушек в нанопластинах CdSe. Показано, что она обладает характерными максимумами в области 100 мэВ и 280 мэВ и ширинами около 50 мэВ.
4. В ансамбле нанокристаллов CdSe сферической геометрии обнаруженные электронные ловушки поверхности могут приводить к возникновению дополнительных каналов безызлучательной релаксации, обусловленных механизмом Оже-рекомбинации при захвате одного из носителей зарядов. Показано, что данный механизм при непрерывном возбуждении может приводить к уменьшению интенсивности люминесценции нанокристаллов.
5. Обнаружено два типа процессов фотодеградации люминесценции ансамбля нанокристаллов CdS/ZnSe сферической геометрии. Первый тип процессов является частично обратимым, и в его основе лежит активация дополнительных каналов безызлучательной релаксации за счет Оже-рекомбинации при захвате носителей заряда ловушками. Второй тип про-

цессов является необратимым и обусловлен отрывом органического пассиватора от поверхности наночастицы. Характерные времена необратимых процессов деградации составляют 260 с и 2 ч при 300 К, а обратимых — 9.9 с.

6. Построены математические модели физических процессов передачи электронного возбуждения в нанокристаллах CdS, CdSe и CdS/ZnSe с учетом поверхностных состояний.

Благодарности

Автор выражает благодарность своим коллегам, без которых невозможно было бы проведение данной работы: Витухновскому Алексею Григорьевичу за научное руководство и помощь в организационных вопросах, Амброзевичу Сергею Александровичу за научное консультирование, обучение экспериментальным методикам, вклад в проведение экспериментальных измерений и помощь в работе над текстами публикаций и диссертации, Саматову Ивану Германовичу, Соколикковой Марии Сергеевне и Васильеву Роману Борисовичу за синтез нанокристаллов CdS и CdSe, Федянину Владимиру Вячеславовичу и Осадько Игорю Сергеевичу за существенный вклад в анализ и обсуждение результатов, а также за неоценимую помощь в разработке модифицированного метода термостимулированной люминесценции, Лобанову Андрею Николаевичу за полезное обсуждение результатов и Селюкову Александру Сергеевичу за помощь в обсуждении результатов и корректировку текстов статей.

Автор благодарен Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты 16-32-00426 мол_а, 20-02-00222 А, 18-29-20062 мк, 16-02-00594 А, 15-02-05856 А, 14-02-31278 мол_а, 14-02-31269 мол_а, 12-02-31735 мол_а), Российскому научному фонду (проект 17-72-20088) и Совету по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-7514.2015.2) за финансовую поддержку, а также Правительству Москвы за присуждение Премии молодым ученым за 2015 год за достижения выдающихся результатов фундаментальных и прикладных научных исследований в области естественных, технических и гуманитарных наук.

Список печатных работ по теме диссертации**Статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus**

- A1. Surface states effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals / A. Katsaba, S. Ambrozevich, A. Vitukhnovsky, V. Fedyanin, A. Lobanov, V. Krivobok, R. Vasiliev, I. Samatov // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — May. — Vol. 113, no. 18. — P. 184306. — DOI: [10.1063/1.4804255](https://doi.org/10.1063/1.4804255). — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4804255>.
- A2. Characterization of defects in colloidal CdSe nanocrystals by the modified thermostimulated luminescence technique / A. Katsaba, V. Fedyanin, S. Ambrozevich, A. Vitukhnovsky, A. Lobanov, A. Selyukov, R. Vasiliev, I. Samatov, P. Brunkov // *Semiconductors*. — 2013. — Oct. — Vol. 47, no. 10. — P. 1328–1332. — DOI: [10.1134/s1063782613100138](https://doi.org/10.1134/s1063782613100138). — URL: <https://doi.org/10.1134/s1063782613100138>.
- A3. Density of surface states in colloidal CdSe nanoplatelets / A. Katsaba, V. Fedyanin, S. Ambrozevich, A. Vitukhnovsky, M. Sokolikova, R. Vasiliev // *Semiconductors*. — 2015. — Oct. — Vol. 49, no. 10. — P. 1323–1326. — DOI: [10.1134/s1063782615100103](https://doi.org/10.1134/s1063782615100103). — URL: <https://doi.org/10.1134/s1063782615100103>.
- A4. Effect of Auger recombination in ensemble of CdSe nanocrystals on their luminescence / A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, V. V. Fedyanin, A. G. Vitukhnovsky, R. B. Vasiliev // *Journal of Luminescence*. — 2019. — Oct. — Vol. 214. — P. 116601. — DOI: [10.1016/j.jlumin.2019.116601](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116601). — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116601>.
- A5. Reversible and Irreversible Degradation of CdS/ZnSe Nanocrystals Capped with Oleic Acid / M. S. Zabolotskii, A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, A. G. Vitukhnovsky, R. B. Vasiliev // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. — 2020. — May. — Vol. 14, no. 7. — P. 2000167. — DOI: [10.1002/pssr.202000167](https://doi.org/10.1002/pssr.202000167). — URL: <https://doi.org/10.1002/pssr.202000167>.

- A6. Luminescence Degradation Mechanisms in CdS/ZnSe Colloidal Nanocrystals / M. S. Zabolotskii, A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, A. G. Vitukhnovskii, R. B. Vasil'ev // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. — 2020. — June. — Vol. 47, no. 6. — P. 185–189. — DOI: [10.3103/s1068335620060020](https://doi.org/10.3103/s1068335620060020). — URL: <https://doi.org/10.3103/s1068335620060020>.

Статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК

- V1. Примесная люминесценция полупроводниковых коллоидных нанокристаллов сульфида кадмия / А. Витухновский, А. Кацаба, С. Амброзевич, В. Кривобок, А. Лобанов, В. Федянин, Р. Васильев, И. Саматов // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2013. — Т. 56, № 2—2. — С. 81—85. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21955531>.

Публикации в сборниках трудов международных и всероссийских конференций

- C1. Фотолюминесценция поверхностных состояний полупроводниковых нанокристаллов CdS / А. Кацаба, С. Амброзевич, А. Витухновский, И. Саматов // Труды 54-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе». Общая и прикладная физика. — Долгопрудный, 2011. — С. 53.
- C2. Структура уровней поверхностных состояний квантовых точек сульфида кадмия / А. Кацаба, А. Витухновский, С. Амброзевич, А. Лобанов, В. Федянин, Р. Васильев, И. Саматов // Труды 55-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе». Общая и прикладная физика. — Долгопрудный, 2012. — С. 82.

- C3. Энергетическая схема уровней поверхностных состояний квантовых точек сульфида кадмия / А. Витухновский, А. Кацаба, С. Амброзевич, А. Лобанов, В. Федянин, Р. Васильев, И. Саматов // Сборник трудов XIV Школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики». — Звенигород, 2012. — С. 101.
- C4. Особенности люминесценции полупроводниковых нанокристаллов CdS / Р. Васильев, И. Саматов, А. Кацаба, А. Витухновский, С. Амброзевич // Труды XIII международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. — оз. Байкал, Иркутская обл., 2012. — С. 24. — URL: <http://llph.ru/library/2012/LLPH-2012.pdf>.
- C5. Роль поверхностных состояний в люминесценции полупроводниковых квантовых точек / А. Кацаба, С. Амброзевич, А. Селюков, В. Федянин, А. Витухновский // Труды 21-ого международного симпозиума «Передовые дисплейные и световые технологии». — Мытищи, 2013. — С. 43.
- C6. Исследование нелюминесцирующих дефектов в квантовых точках CdSe спектрально разрешенным методом термостимулированной люминесценции / А. Кацаба, В. Федянин, С. Амброзевич, А. Витухновский // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников (XI РК-ФП). — Санкт-Петербург, 2013. — С. 275. — URL: http://www.ioffe.ru/semicond2013/main_menu/semicond13ba.pdf.
- C7. Модифицированная методика термостимулированной люминесценции и ее применение для характеристики дефектов в полупроводниковых нанокристаллах / А. Кацаба, В. Федянин, С. Амброзевич, А. Витухновский, Р. Васильев, И. Саматов // Тезисы лекций и докладов XIV Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. — п. Аршан, респ. Бурятия, 2014. — С. 68. — URL: <http://llph.ru/library/2014/LLPH-2014.pdf>.
- C8. Термостимулированное оптическое поглощение полупроводниковыми нанокристаллами CdSe / А. Кацаба, В. Федянин, С. Амброзевич, А. Витухновский, Р. Васильев, М. Метлин // Сборник статей XIX Международной молодежной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». — Казань, 2015. — С. 126—129.

- C9. Термостимулированное оптическое поглощение полупроводниковыми нанокристаллами CdSe / А. Кацаба, С. Амброзевич, В. Федянин, А. Селюков, А. Витухновский, Р. Васильев // Тезисы лекций и докладов XV Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. — п. Аршан, респ. Бурятия, 2016. — С. 87. — URL: <http://llph.ru/library/2016/LLPH-2016.pdf>.
- C10. Auger recombination observed in ensemble of CdSe nanocrystals / A. Katsaba, V. Fedyanin, S. Ambrozevich, A. Vitukhnovsky // XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications. Book of abstracts. — Suzdal - Moscow, Russia, 2018. — P. 71–72. — URL: <http://hbsm2018.ru/wp-content/uploads/2018/11/HBSM2018-thesis-postdeadline-final-all.pdf>.
- C11. Фотодеградация коллоидных нанокристаллов CdS/ZnSe / М. Заболотский, А. Кацаба, С. Амброзевич, А. Витухновский // IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов. — Москва, Россия, 2020. — С. 97—98. — URL: <http://fioconf.mephi.ru/files/2019/12/FIO2020-Sbornik.pdf>.

Патенты

- P1. Method of determining parameters of cascade-excited traps of charge media in semiconductor : RU2649065C1 / A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, V. V. Fedyanin, A. G. Vitukhnovsky. — Заявл. 03.2018.

Список литературы

1. Lead sulphide colloidal quantum dots for room temperature NO₂ gas sensors / F. Mitri, A. D. Iacovo, M. D. Luca, A. Pecora, L. Colace // *Scientific Reports*. — 2020. — July. — Vol. 10, no. 1. — DOI: [10.1038/s41598-020-69478-x](https://doi.org/10.1038/s41598-020-69478-x). — URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69478-x>.
2. Fully Stretchable and Humidity-Resistant Quantum Dot Gas Sensors / Z. Song, Z. Huang, J. Liu, Z. Hu, J. Zhang, G. Zhang, F. Yi, S. Jiang, J. Lian, J. Yan, J. Zang, H. Liu // *ACS Sensors*. — 2018. — May. — Vol. 3, no. 5. — P. 1048–1055. — DOI: [10.1021/acssensors.8b00263](https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00263). — URL: <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00263>.
3. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics / X. Michalet, F. Pinaud, L. Bentolila, J. Tsay, S. Doose, J. Li, G. Sundaresan, A. Wu, S. Gambhir, S. Weiss // *Science*. — 2005. — Vol. 307, no. 5709. — P. 538–544. — DOI: [10.1126/science.1104274](https://doi.org/10.1126/science.1104274). — URL: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1104274>.
4. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies / Y. Shirasaki, G. Supran, M. Bawendi, V. Bulović // *Nature Photonics*. — 2012. — Vol. 7, no. 1. — P. 13–23. — DOI: [10.1038/nphoton.2012.328](https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.328). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2012.328>.
5. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals / V. Klimov, S. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J. McGuire, A. Piryatinski // *Nature*. — 2007. — Vol. 447, no. 7143. — P. 441–446. — DOI: [10.1038/nature05839](https://doi.org/10.1038/nature05839). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature05839>.
6. *Wise F.* Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement // *Accounts of Chemical Research*. — 2000. — Vol. 33, no. 11. — P. 773–780. — DOI: [10.1021/ar970220q](https://doi.org/10.1021/ar970220q). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ar970220q>.
7. *Efros A., Rosen M.* The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals // *Annual Review of Materials Science*. — 2000. — Vol. 30, no. 1. — P. 475–521.
8. *Brus L.* A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites // *The Journal of Chemical Physics*. — 1983. — Vol. 79, no. 11. — P. 5566–5571.

9. *C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi.* Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *Journal of the American Chemical Society.* — 1993. — Vol. 115, no. 19. — P. 8706–8715.
10. Donor-like exciton in zero-dimension semiconductor structures / A.I. Ekimov, A.I.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Onushchenko, S.K. Shumilov // *Solid State Communications.* — 1989. — Vol. 69, issue 5. — P. 565–568.
11. Photochemistry of colloidal semiconductors. Onset of light absorption as a function of size of extremely small CdS particles / H. Weller, H. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Dieman // *Chemical Physics Letters.* — 1986. — Vol. 124, no. 6. — P. 557–560. — DOI: [10.1016/0009-2614\(86\)85075-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)85075-8). — URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)85075-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(86)85075-8).
12. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles / L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein // *Journal of the American Chemical Society.* — 1987. — Vol. 109, no. 19. — P. 5649–5655. — DOI: [10.1021/ja00253a015](https://doi.org/10.1021/ja00253a015). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00253a015>.
13. *Henglein A.* Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles // *Chemical Reviews.* — 1989. — Vol. 89, no. 8. — P. 1861–1873. — DOI: [10.1021/cr00098a010](https://doi.org/10.1021/cr00098a010). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cr00098a010>.
14. *Steigerwald M., Brus L.* Semiconductor crystallites: a class of large molecules // *Accounts of Chemical Research.* — 1990. — Vol. 23, no. 6. — P. 183–188. — DOI: [10.1021/ar00174a003](https://doi.org/10.1021/ar00174a003). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ar00174a003>.
15. *Brus L.* Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory // *The Journal of Physical Chemistry.* — 1986. — Vol. 90, no. 12. — P. 2555–2560. — DOI: [10.1021/j100403a003](https://doi.org/10.1021/j100403a003). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100403a003>.
16. *Brus L.* Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *The Journal of Chemical Physics.* — 1984. — Vol. 80, no. 9. — P. 4403–4409. — DOI: [10.1063/1.447218](https://doi.org/10.1063/1.447218). — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.447218>.

17. *Murray C., Norris D., Bawendi M.* Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *Journal of the American Chemical Society*. — 1993. — Vol. 115, no. 19. — P. 8706–8715. — DOI: [10.1021/ja00072a025](https://doi.org/10.1021/ja00072a025). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00072a025>.
18. *LaMer V., Dinegar R.* Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols // *Journal of the American Chemical Society*. — 1950. — Vol. 72, no. 11. — P. 4847–4854. — DOI: [10.1021/ja01167a001](https://doi.org/10.1021/ja01167a001). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01167a001>.
19. *Peng X., Wickham J., Alivisatos A.* Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: “focusing” of size distributions // *Journal of the American Chemical Society*. — 1998. — Vol. 120, no. 21. — P. 5343–5344. — DOI: [10.1021/ja9805425](https://doi.org/10.1021/ja9805425). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja9805425>.
20. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices / S. Sun, C. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser // *Science*. — 2000. — Vol. 287, no. 5460. — P. 1989–1992. — DOI: [10.1126/science.287.5460.1989](https://doi.org/10.1126/science.287.5460.1989). — URL: <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5460.1989>.
21. *Sun S., Zeng H.* Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles // *Journal of the American Chemical Society*. — 2002. — Vol. 124, no. 28. — P. 8204–8205. — DOI: [10.1021/ja026501x](https://doi.org/10.1021/ja026501x). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja026501x>.
22. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices / C. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. Betley, C. Kagan // *IBM Journal of Research and Development*. — 2001. — Vol. 45, no. 1. — P. 47–56. — DOI: [10.1147/rd.451.0047](https://doi.org/10.1147/rd.451.0047). — URL: <http://dx.doi.org/10.1147/rd.451.0047>.
23. *Murray C., Kagan C., Bawendi M.* Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies // *Annual Review of Materials Science*. — 2000. — Vol. 30, no. 1. — P. 545–610. — DOI: [10.1146/annurev.matsci.30.1.545](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545). — URL: <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545>.

24. *Xu J., Ge J.-P., Li Y.-D.* Solvothermal synthesis of monodisperse PbSe nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2006. — Vol. 110, no. 6. — P. 2497–2501. — DOI: [10.1021/jp056521w](https://doi.org/10.1021/jp056521w). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp056521w>.
25. Preparation and characterization of monodisperse PbSe semiconductor nanocrystals in a noncoordinating solvent / W. Yu, J. Falkner, B. Shih, V. Colvin // *Chemistry of Materials.* — 2004. — Vol. 16, no. 17. — P. 3318–3322. — DOI: [10.1021/cm049476y](https://doi.org/10.1021/cm049476y). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm049476y>.
26. Shape evolution and self assembly of monodisperse PbTe nanocrystals / W. Lu, J. Fang, K. Stokes, J. Lin // *Journal of the American Chemical Society.* — 2004. — Vol. 126, no. 38. — P. 11798–11799. — DOI: [10.1021/ja0469131](https://doi.org/10.1021/ja0469131). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0469131>.
27. *Hines M., Scholes G.* Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution // *Advanced Materials.* — 2003. — Vol. 15, no. 21. — P. 1844–1849. — DOI: [10.1002/adma.200305395](https://doi.org/10.1002/adma.200305395). — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200305395>.
28. Size-tunable near-infrared PbS nanoparticles synthesized from lead carboxylate and sulfur with oleylamine as stabilizer / J. Liu, H. Yu, Z. Wu, W. Wang, J. Peng, Y. Cao // *Nanotechnology.* — 2008. — Vol. 19, no. 34. — P. 345602. — DOI: [10.1088/0957-4484/19/34/345602](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/34/345602). — URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/34/345602>.
29. Highly photoluminescent PbS nanocrystals: The beneficial effect of trioctylphosphine / K. Abel, J. Shan, J.-C. Boyer, F. Harris, F. van Veggel // *Chemistry of Materials.* — 2008. — Vol. 20, no. 12. — P. 3794–3796. — DOI: [10.1021/cm702564a](https://doi.org/10.1021/cm702564a). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cm702564a>.
30. Synthesis and characterization of InP quantum dots / O. Micic, C. Curtis, K. Jones, J. Sprague, A. Nozik // *The Journal of Physical Chemistry.* — 1994. — Vol. 98, no. 19. — P. 4966–4969. — DOI: [10.1021/j100070a004](https://doi.org/10.1021/j100070a004). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100070a004>.

31. Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals / A. Guzelian, J. Katari, A. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. Alivisatos, R. Wolters, C. Arnold, J. Heath // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — Vol. 100, no. 17. — P. 7212–7219. — DOI: [10.1021/jp953719f](https://doi.org/10.1021/jp953719f). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp953719f>.
32. *Battaglia D., Peng X.* Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent // *Nano Letters*. — 2002. — Vol. 2, no. 9. — P. 1027–1030. — DOI: [10.1021/nl025687v](https://doi.org/10.1021/nl025687v). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl025687v>.
33. *Peng Z., Peng X.* Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor // *Journal of the American Chemical Society*. — 2001. — Vol. 123, no. 1. — P. 183–184. — DOI: [10.1021/ja003633m](https://doi.org/10.1021/ja003633m). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja003633m>.
34. *Qu L., Peng Z., Peng X.* Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals // *Nano Letters*. — 2001. — Vol. 1, no. 6. — P. 333–337. — DOI: [10.1021/nl0155532](https://doi.org/10.1021/nl0155532). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl0155532>.
35. Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection / Y. Yang, H. Wu, K. Williams, Y. Cao // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2005. — Vol. 44, no. 41. — P. 6712–6715. — DOI: [10.1002/anie.200502279](https://doi.org/10.1002/anie.200502279). — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200502279>.
36. Surface ligand dynamics in growth of nanocrystals / N. Pradhan, D. Reifsnyder, R. Xie, J. Aldana, X. Peng // *Journal of the American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129, no. 30. — P. 9500–9509. — DOI: [10.1021/ja0725089](https://doi.org/10.1021/ja0725089). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0725089>.
37. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals / L. Manna, D. Milliron, A. Meisel, E. Scher, A. Alivisatos // *Nature Materials*. — 2003. — Vol. 2, no. 6. — P. 382–385. — DOI: [10.1038/nmat902](https://doi.org/10.1038/nmat902). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat902>.
38. Shape control of CdSe nanocrystals / X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. Alivisatos // *Nature*. — 2000. — Vol. 404, no. 6773. — P. 59–61. — DOI: [10.1038/35003535](https://doi.org/10.1038/35003535). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/35003535>.

39. Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology / D. Milliron, S. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. Li, L.-W. Wang, A. Alivisatos // *Nature*. — 2004. — Vol. 430, no. 6996. — P. 190–195. — DOI: [10.1038/nature02695](https://doi.org/10.1038/nature02695). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature02695>.
40. *Yin Y., Alivisatos A.* Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface // *Nature*. — 2005. — Vol. 437, no. 7059. — P. 664–670. — DOI: [10.1038/nature04165](https://doi.org/10.1038/nature04165). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature04165>.
41. *Manna L., Scher E., Alivisatos A.* Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. — 2000. — Vol. 122, no. 51. — P. 12700–12706. — DOI: [10.1021/ja003055+](https://doi.org/10.1021/ja003055+). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja003055+>.
42. *Peng X.* Mechanisms for the shape-control and shape-evolution of colloidal semiconductor nanocrystals // *Advanced Materials*. — 2003. — Vol. 15, no. 5. — P. 459–463. — DOI: [10.1002/adma.200390107](https://doi.org/10.1002/adma.200390107). — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200390107>.
43. *Peng Z., Peng X.* Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: nucleation and growth // *Journal of the American Chemical Society*. — 2002. — Vol. 124, no. 13. — P. 3343–3353. — DOI: [10.1021/ja0173167](https://doi.org/10.1021/ja0173167). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0173167>.
44. *Peng Z., Peng X.* Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. — 2001. — Vol. 123, no. 7. — P. 1389–1395. — DOI: [10.1021/ja0027766](https://doi.org/10.1021/ja0027766). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0027766>.
45. Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies / D. Talapin, J. Nelson, E. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadler, A. Alivisatos // *Nano Letters*. — 2007. — Vol. 7, no. 10. — P. 2951–2959. — DOI: [10.1021/nl072003g](https://doi.org/10.1021/nl072003g). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl072003g>.
46. *Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Г.М. Тельбиз.* Вклад внутренних и поверхностных состояний носителей заряда в спектры излучения квантовых точек CdS в боросиликатном стекле // *Физика и техника полупроводников*. — 2006. — Т. 40, № 8. — С. 962—968.

47. 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 // Физика и техника полупроводников. — 2008. — Т. 42, № 6. — С. 718—725.
48. Observation of Large Changes in the Band Gap Absorption Energy of Small CdSe Nanoparticles Induced by the Adsorption of a Strong Hole Acceptor / C. Landes, M. Braun, C. Burda, M. A. El-Sayed // Nano Letters. — 2001. — Vol. 1, no. 11. — P. 667–670.
49. Ammonia effect on surface-mediated carrier dynamics in CdSe nanocrystals / M. Simurda, P. Nemes, J. Preclikova, F. Trojanek, T. Miyoshi, K. Kasatani, P. Maly // Thin Solid Films. — 2006. — Vol. 503, issue 1/2. — P. 64–68.
50. *Nirmal M., Murray C. B., Bawendi M. G.* Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: Surface localization of the photogenerated exciton // Physical Review B. — 1994. — Vol. 50, issue 4. — P. 2293–2300. — DOI: [10.1103/PhysRevB.50.2293](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.2293).
51. Optical transient bleaching of quantum-confined CdS clusters: The effects of surface-trapped electron-hole pairs / Y. Wang, A. Suna, J. McHugh, E. F. Hilinski, P. A. Lucas, R. D. Johnson // The Journal of Chemical Physics. — 1990. — Vol. 92, no. 11. — P. 6927–6939. — DOI: [10.1063/1.458280](https://doi.org/10.1063/1.458280).
52. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия / С. Ремпель, А. Разводов, М. Небогатилов, Е. Шишкина, В. Шур, А. Ремпель // Физика твердого тела. — 2013. — Т. 55, № 3. — С. 567—571.
53. Resonant-Raman-scattering and photoluminescence studies in glass-composite and colloidal CdS / X. Zhao, J. Schroeder, P. Persans, T. Bilodeau // Physical Review B. — 1991. — Vol. 43, issue 15. — P. 12580–12589. — DOI: [10.1103/PhysRevB.43.12580](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.12580).
54. Фотолюминесценция нанокластеров сульфида кадмия, сформированных в матрице пленки Ленгмюра-Блоджетт / Е.А. Багаев, К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова, М. В. И.А. Бадмаева С.М. Репинский // Физика и техника полупроводников. — 2003. — Т. 37, № 11. — С. 1358—1362.

55. *Е.А. Багаев, К.С. Журавлев, Л.Л. Свешникова.* Температурная зависимость фотолюминесценции нанокластеров CdS, сформированных в матрице пленки Ленгмюра-Блоджетт // *Физика и техника полупроводников.* — 2006. — Т. 40, № 10. — С. 1218—1223.
56. *Ithurria S., Dubertret B.* Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level // *Journal of the American Chemical Society.* — 2008. — Vol. 130, no. 49. — P. 16504–16505. — DOI: [10.1021/ja807724e](https://doi.org/10.1021/ja807724e). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja807724e>.
57. Electronic structure and exciton–phonon interaction in two-dimensional colloidal CdSe nanosheets / A. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. Artemyev, C. Thomsen, U. Woggon // *Nano Letters.* — 2012. — Vol. 12, no. 6. — P. 3151–3157. — DOI: [10.1021/nl301071n](https://doi.org/10.1021/nl301071n). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl301071n>.
58. Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets / B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, B. Dubertret // *Journal of the American Chemical Society.* — 2012. — Vol. 134, no. 45. — P. 18591–18598. — DOI: [10.1021/ja307944d](https://doi.org/10.1021/ja307944d). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja307944d>.
59. *Соколикова М., Васильев Р., Гаськов А.* Синтез квазидвумерных коллоидных наночастиц селенида кадмия и формирование сульфидного монослоя на их поверхности // *Журнал неорганической химии.* — 2014. — Т. 59, № 5. — С. 577—582. — DOI: [10.1134/S0036023614050179](https://doi.org/10.1134/S0036023614050179). — URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023614050179>.
60. Recombination dynamics of band edge excitons in quasi-two-dimensional CdSe nanoplatelets / L. Biadala, F. Liu, M. Tessier, D. Yakovlev, B. Dubertret, M. Bayer // *Nano Letters.* — 2014. — Vol. 14, no. 3. — P. 1134–1139. — DOI: [10.1021/nl403311n](https://doi.org/10.1021/nl403311n). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl403311n>.
61. Quasi-2D colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence / Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, B. Dubertret // *Advanced Functional Materials.* — 2013. — Vol. 24, no. 3. — P. 295–302. — DOI: [10.1002/adfm.201301711](https://doi.org/10.1002/adfm.201301711). — URL: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201301711>.

62. Organic light-emitting diode with an emitter based on a planar layer of CdSe semiconductor nanoplatelets / A. Vashchenko, A. Vitukhnovskii, V. Lebedev, A. Selyukov, R. Vasiliev, M. Sokolikova // JETP Letters. — 2014. — Vol. 100, no. 2. — P. 86–90. — DOI: [10.1134/S0021364014140124](https://doi.org/10.1134/S0021364014140124). — URL: <http://dx.doi.org/10.1134/S0021364014140124>.
63. Low-threshold stimulated emission using colloidal quantum wells / C. She, I. Fedin, D. Dolzhenkov, A. Demortière, R. Schaller, M. Pelton, D. Talapin // Nano Letters. — 2014. — Vol. 14, no. 5. — P. 2772–2777. — DOI: [10.1021/nl500775p](https://doi.org/10.1021/nl500775p). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl500775p>.
64. Amplified spontaneous emission and lasing in colloidal nanoplatelets / B. Guzel-turk, Y. Kelestemur, M. Olutas, S. Delikanli, H. Demir // ACS Nano. — 2014. — Vol. 8, no. 7. — P. 6599–6605. — DOI: [10.1021/nn5022296](https://doi.org/10.1021/nn5022296). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nn5022296>.
65. Observation of the “dark exciton” in CdSe quantum dots / M. Nirmal, D. Norris, M. Kuno, M. Bawendi, A. Efros, M. Rosen // Physical Review Letters. — 1995. — Vol. 75, issue 20. — P. 3728–3731. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.75.3728](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3728). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3728>.
66. The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state / M. Kuno, J. Lee, B. Dabbousi, F. Mikulec, M. Bawendi // The Journal of Chemical Physics. — 1997. — Vol. 106, no. 23. — P. 9869–9882. — DOI: [10.1063/1.473875](https://doi.org/10.1063/1.473875). — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.473875>.
67. *Wehrenberg B., Wang C., Guyot-Sionnest P.* Interband and intraband optical studies of PbSe colloidal quantum dots // The Journal of Physical Chemistry B. — 2002. — Vol. 106, no. 41. — P. 10634–10640. — DOI: [10.1021/jp021187e](https://doi.org/10.1021/jp021187e). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp021187e>.
68. *Efros A., Efros A.* Interband absorption of light in a semiconductor sphere // Soviet Physics Semiconductors Ussr. — 1982. — Vol. 16, no. 7. — P. 772–775.
69. *Brus L.* A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites // The Journal of Chemical Physics. — 1983. — Vol. 79, no. 11. — P. 5566–5571. — DOI: [10.1063/1.445676](https://doi.org/10.1063/1.445676). — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.445676>.

70. *Kang I., Wise F.* Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots // *Journal of the Optical Society of America B.* — 1997. — Vol. 14, no. 7. — P. 1632–1646. — DOI: [10.1364/josab.14.001632](https://doi.org/10.1364/josab.14.001632). — URL: <http://dx.doi.org/10.1364/josab.14.001632>.
71. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / A. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. Norris, M. Bawendi // *Physical Review B.* — 1996. — Vol. 54, issue 7. — P. 4843–4856. — DOI: [10.1103/PhysRevB.54.4843](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.4843). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.4843>.
72. *Bester G.* Electronic excitations in nanostructures: an empirical pseudopotential based approach // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2008. — Vol. 21, no. 2. — P. 023202. — DOI: [10.1088/0953-8984/21/2/023202](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/2/023202). — URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/2/023202>.
73. *Allan G., Delerue C.* Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals // *Physical Review B.* — 2004. — Vol. 70, issue 24. — P. 245321. — DOI: [10.1103/PhysRevB.70.245321](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245321). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245321>.
74. *Korkusinski M., Voznyy O., Hawrylak P.* Fine structure and size dependence of exciton and biexciton optical spectra in CdSe nanocrystals // *Physical Review B.* — 2010. — Vol. 82, issue 24. — P. 245304. — DOI: [10.1103/PhysRevB.82.245304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.245304). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.245304>.
75. *An J., Franceschetti A., Zunger A.* The excitonic exchange splitting and radiative lifetime in PbSe quantum dots // *Nano Letters.* — 2007. — Vol. 7, no. 7. — P. 2129–2135. — DOI: [10.1021/nl071219f](https://doi.org/10.1021/nl071219f). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl071219f>.
76. *Kim J., Wong C., Scholes G.* Exciton fine structure and spin relaxation in semiconductor colloidal quantum dots // *Accounts of Chemical Research.* — 2009. — Vol. 42, no. 8. — P. 1037–1046. — DOI: [10.1021/ar8002046](https://doi.org/10.1021/ar8002046). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ar8002046>.
77. Electronic states and exciton fine structure in colloidal CdTe nanocrystals / H. Zhong, M. Nagy, M. Jones, G. Scholes // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2009. — Vol. 113, no. 24. — P. 10465–10470. — DOI: [10.1021/jp901995c](https://doi.org/10.1021/jp901995c). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp901995c>.

78. *Jones M., Lo S., Scholes G.* Quantitative modeling of the role of surface traps in CdSe/CdS/ZnS nanocrystal photoluminescence decay dynamics // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2009. — Vol. 106, no. 9. — P. 3011–3016. — DOI: [10.1073/pnas.0809316106](https://doi.org/10.1073/pnas.0809316106). — URL: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0809316106>.
79. *Mello Donegá C. de, Bode M., Meijerink A.* Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots // Physical Review B. — 2006. — Vol. 74, issue 8. — P. 085320. — DOI: [10.1103/PhysRevB.74.085320](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.085320). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.085320>.
80. *Voznyy O.* Mobile surface traps in CdSe nanocrystals with carboxylic acid ligands // The Journal of Physical Chemistry C. — 2011. — Vol. 115, no. 32. — P. 15927–15932. — DOI: [10.1021/jp205784g](https://doi.org/10.1021/jp205784g). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp205784g>.
81. Aqueous Synthesis of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals: State-of-the-Art / *A. Rogach, T. Franzl, T. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmuller, Y. Rakovich, J. Donegan* // The Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — Vol. 111, no. 40. — P. 14628–14637. — DOI: [10.1021/jp072463y](https://doi.org/10.1021/jp072463y). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp072463y>.
82. *Smith A., Nie S.* Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering // Accounts of Chemical Research. — 2010. — Vol. 43, no. 2. — P. 190–200. — DOI: [10.1021/ar9001069](https://doi.org/10.1021/ar9001069). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ar9001069>.
83. Colloidal semiconductor quantum dots with tunable surface composition / *H.-Y. Wei, C. Evans, B. Swartz, A. Neukirch, J. Young, O. Prezhdo, T. Krauss* // Nano Letters. — 2012. — Vol. 12, no. 9. — P. 4465–4471. — DOI: [10.1021/nl3012962](https://doi.org/10.1021/nl3012962). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl3012962>.
84. *Norris D., Bawendi M.* Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots // Physical Review B. — 1996. — Vol. 53, issue 24. — P. 16338–16346. — DOI: [10.1103/PhysRevB.53.16338](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.16338). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.16338>.

85. *Hines M., Guyot-Sionnest P.* Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1996. — Vol. 100, no. 2. — P. 468–471. — DOI: [10.1021/jp9530562](https://doi.org/10.1021/jp9530562). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp9530562>.
86. Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: Towards lasing in the single-exciton regime / S. Ivanov, J. Nanda, A. Piryatinski, M. Achermann, L. Balet, I. Bezel, P. Anikeeva, S. Tretiak, V. Klimov // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2004. — Vol. 108, no. 30. — P. 10625–10630. — DOI: [10.1021/jp0483371](https://doi.org/10.1021/jp0483371). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0483371>.
87. One-pot synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via organometallic and “greener” chemical approaches / I. Mekis, D. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107, no. 30. — P. 7454–7462. — DOI: [10.1021/jp0278364](https://doi.org/10.1021/jp0278364). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0278364>.
88. *Reiss P., Bleuse J., Pron A.* Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion // *Nano Letters*. — 2002. — Vol. 2, no. 7. — P. 781–784. — DOI: [10.1021/nl025596y](https://doi.org/10.1021/nl025596y). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl025596y>.
89. *Li L., Reiss P.* One-pot synthesis of highly luminescent InP/ZnS nanocrystals without precursor injection // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — Vol. 130, no. 35. — P. 11588–11589. — DOI: [10.1021/ja803687e](https://doi.org/10.1021/ja803687e). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja803687e>.
90. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction / J. Li, Y. Wang, W. Guo, J. Keay, T. Mishima, M. Johnson, X. Peng // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — Vol. 125, no. 41. — P. 12567–12575. — DOI: [10.1021/ja0363563](https://doi.org/10.1021/ja0363563). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0363563>.
91. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals / M. Nir-mal, B. Dabbousi, M. Bawendi, J. Macklin, J. Trautman, T. Harris, L. Brus // *Nature*. — 1996. — Vol. 383, no. 6603. — P. 802–804. — DOI: [10.1038/383802a0](https://doi.org/10.1038/383802a0). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/383802a0>.

92. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix / D. Chepic, A. Efros, A. Ekimov, M. Ivanov, V. Kharchenko, I. Kudriavtsev, T. Yazeva // *Journal of Luminescence*. — 1990. — Vol. 47, no. 3. — P. 113–127. — DOI: [10.1016/0022-2313\(90\)90007-x](https://doi.org/10.1016/0022-2313(90)90007-x). — URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(90\)90007-x](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(90)90007-x).
93. Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires / P. Frantsuzov, M. Kuno, B. Jankó, R. Marcus // *Nature Physics*. — 2008. — Vol. 4, no. 5. — P. 519–522. — DOI: [10.1038/nphys1001](https://doi.org/10.1038/nphys1001). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1001>.
94. *Gómez-Campos F., Califano M.* Hole surface trapping in CdSe nanocrystals: Dynamics, rate fluctuations, and implications for blinking // *Nano Letters*. — 2012. — Vol. 12, no. 9. — P. 4508–4517. — DOI: [10.1021/nl3016279](https://doi.org/10.1021/nl3016279). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl3016279>.
95. *Empedocles S., Bawendi M.* Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots // *Science*. — 1997. — Vol. 278, no. 5346. — P. 2114–2117. — DOI: [10.1126/science.278.5346.2114](https://doi.org/10.1126/science.278.5346.2114). — URL: <http://dx.doi.org/10.1126/science.278.5346.2114>.
96. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots / R. Neuhauser, K. Shimizu, W. Woo, S. Empedocles, M. Bawendi // *Physical Review Letters*. — 2000. — Vol. 85, issue 15. — P. 3301–3304. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.85.3301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3301). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3301>.
97. *Jha P., Guyot-Sionnest P.* Trion decay in colloidal quantum dots // *ACS Nano*. — 2009. — Vol. 3, no. 4. — P. 1011–1015. — DOI: [10.1021/nn9001177](https://doi.org/10.1021/nn9001177). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nn9001177>.
98. *Rosen S., Schwartz O., Oron D.* Transient fluorescence of the off state in blinking CdSe/CdS/ZnS semiconductor nanocrystals is not governed by auger recombination // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 104, issue 15. — P. 157404. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.104.157404](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.157404). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.157404>.

99. Challenge to the charging model of semiconductor-nanocrystal fluorescence intermittency from off-state quantum yields and multiexciton blinking / J. Zhao, G. Nair, B. Fisher, M. Bawendi // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 104, issue 15. — P. 157403. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.104.157403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.157403). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.157403>.
100. *Frantsuzov P., Volkán-Kacsó S., Jankó B.* Universality of the Fluorescence Intermittency in Nanoscale Systems: Experiment and Theory // *Nano Letters*. — 2013. — Vol. 13, no. 2. — P. 402–408. — DOI: [10.1021/nl3035674](https://doi.org/10.1021/nl3035674). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl3035674>.
101. Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots / C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J. Hollingsworth, V. Klimov, H. Htoon // *Nature*. — 2011. — Vol. 479, no. 7372. — P. 203–207. — DOI: [10.1038/nature10569](https://doi.org/10.1038/nature10569). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature10569>.
102. *Cordones A., Leone S.* Mechanisms for charge trapping in single semiconductor nanocrystals probed by fluorescence blinking // *Chemical Society Reviews*. — 2013. — Vol. 42, no. 8. — P. 3209. — DOI: [10.1039/c2cs35452g](https://doi.org/10.1039/c2cs35452g). — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/c2cs35452g>.
103. Dynamic trap formation and elimination in colloidal quantum dots / O. Voznyy, S. Thon, A. Ip, E. Sargent // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2013. — Vol. 4, no. 6. — P. 987–992. — DOI: [10.1021/jz400125r](https://doi.org/10.1021/jz400125r). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jz400125r>.
104. Towards non-blinking colloidal quantum dots / B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, B. Dubertret // *Nature Materials*. — 2008. — Vol. 7, no. 8. — P. 659–664. — DOI: [10.1038/nmat2222](https://doi.org/10.1038/nmat2222). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2222>.
105. “Giant” multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking / Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. Casson, D. Werder, D. Bussian, V. Klimov, J. Hollingsworth // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — Vol. 130, no. 15. — P. 5026–5027. — DOI: [10.1021/ja711379k](https://doi.org/10.1021/ja711379k). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja711379k>.

106. Non-blinking semiconductor nanocrystals / X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. Cragg, A. Efros, T. Krauss // *Nature*. — 2009. — Vol. 459, no. 7247. — P. 686–689. — DOI: [10.1038/nature08072](https://doi.org/10.1038/nature08072). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nature08072>.
107. Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking / O. Chen, J. Zhao, V. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R. Jain, M. Bawendi // *Nature Materials*. — 2013. — Vol. 12, no. 5. — P. 445–451. — DOI: [10.1038/nmat3539](https://doi.org/10.1038/nmat3539). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3539>.
108. *Pashley M.* Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001) // *Physical Review B*. — 1989. — Vol. 40, issue 15. — P. 10481–10487. — DOI: [10.1103/PhysRevB.40.10481](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.10481). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.10481>.
109. Self-healing of CdSe nanocrystals: first-principles calculations / A. Puzder, A. Williamson, F. Gygi, G. Galli // *Physical Review Letters*. — 2004. — Vol. 92, issue 21. — P. 217401. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.92.217401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.217401). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.217401>.
110. A charge-orbital balance picture of doping in colloidal quantum dot solids / O. Voznyy, D. Zhitomirsky, P. Stadler, Z. Ning, S. Hoogland, E. Sargent // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6, no. 9. — P. 8448–8455. — DOI: [10.1021/nn303364d](https://doi.org/10.1021/nn303364d). — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nn303364d>.
111. Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals / C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, A. L. Efros, D. R. Yakovlev, F. Liu, M. Bayer, G. Camps, L. Biadala, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier // *Nature Nanotechnology*. — 2013. — Feb. — Vol. 8, no. 3. — P. 206–212. — DOI: [10.1038/nnano.2012.260](https://doi.org/10.1038/nnano.2012.260). — URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.260>.
112. Temperature Antiquenching of the Luminescence from Capped CdSe Quantum Dots / S. F. Wuister, A. van Houselt, C. de Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2004. — June. — Vol. 43, no. 23. — P. 3029–3033. — DOI: [10.1002/anie.200353532](https://doi.org/10.1002/anie.200353532). — URL: <https://doi.org/10.1002/anie.200353532>.

113. *Chen R., McKeever S.* Theory of thermoluminescence and related phenomena. — World Scientific, 1997. — P. 559.
114. Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid / R. Vasiliev, S. Dorofeev, D. Dirin, D. Belov, T. Kuznetsova // *Mendeleev Communications*. — 2004. — Vol. 14, no. 4. — P. 169–171. — DOI: [10.1070/mc2004v014n04abeh001970](https://doi.org/10.1070/mc2004v014n04abeh001970). — URL: <http://dx.doi.org/10.1070/MC2004v014n04ABEH001970>.
115. Photoelectron waiting times and atomic state reduction in resonance fluorescence / H. Carmichael, S. Singh, R. Vyas, P. Rice // *Physical Review A*. — 1989. — Vol. 39, issue 3. — P. 1200–1218. — DOI: [10.1103/physreva.39.1200](https://doi.org/10.1103/physreva.39.1200). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.39.1200>.
116. *Osad'ko I., Fedyanin V.* Manifestation of single macromolecule quantum dynamics in photon distribution function of blinking fluorescence // *The Journal of Chemical Physics*. — 2009. — Vol. 130, no. 6. — P. 064904. — DOI: [10.1063/1.3055287](https://doi.org/10.1063/1.3055287). — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3055287>.
117. Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation / T. Orii, S. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari, T. Arai // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2002. — Vol. 14, no. 41. — P. 9743–9752. — DOI: [10.1088/0953-8984/14/41/329](https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/41/329). — URL: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/41/329>.
118. *Бутягин П.* Химическая физика твердого тела. — М. : МГУ, 2006. — С. 272.
119. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure / S. Ithurria, M. Tessier, B. Mahler, R. L. M, B. Dubertret, A. Efros // *Nature Materials*. — 2011. — Vol. 10, no. 12. — P. 936–941. — DOI: [10.1038/nmat3145](https://doi.org/10.1038/nmat3145). — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3145>.
120. *Chen R., Pagonis V.* Modeling TL-like thermally assisted optically stimulated luminescence (TA-OSL) // *Radiation Measurements*. — 2013. — Vol. 56. — P. 6–12. — DOI: [10.1016/j.radmeas.2012.12.021](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.12.021). — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.12.021>.

121. *Efros A., Rosen M.* Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 78, issue 6. — P. 1110–1113. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.78.1110](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1110). — URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1110>.
122. *Osad'ko I.* Power-law statistics of intermittent photoluminescence in single semiconductor nanocrystals // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2004. — May. — Vol. 79, no. 9. — P. 416–419. — DOI: [10.1134/1.1776234](https://doi.org/10.1134/1.1776234). — URL: <https://doi.org/10.1134/1.1776234>.
123. *Osad'ko I.* Model for power-law statistics in blinking photoluminescence of single semiconductor nanocrystals // *Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 316, no. 1–3. — P. 99–107. — DOI: [10.1016/j.chemphys.2005.04.044](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.04.044). — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.04.044>.
124. Two Mechanisms Determine Quantum Dot Blinking / G. Yuan, D. E. Gómez, N. Kirkwood, K. Boldt, P. Mulvaney // *ACS Nano*. — 2018. — Mar. — Vol. 12, no. 4. — P. 3397–3405. — DOI: [10.1021/acsnano.7b09052](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b09052). — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b09052>.
125. *Eremchev I., Osad'ko I., Naumov A.* Auger Ionization and Tunneling Neutralization of Single CdSe/ZnS Nanocrystals Revealed by Excitation Intensity Variation // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Sept. — Vol. 120, no. 38. — P. 22004–22011. — DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b06578](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06578). — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06578>.
126. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites / B. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. Mikulec, J. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. Jensen, M. Bawendi // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 1997. — Nov. — Vol. 101, no. 46. — P. 9463–9475. — DOI: [10.1021/jp971091y](https://doi.org/10.1021/jp971091y). — URL: <https://doi.org/10.1021/jp971091y>.
127. Stabilization of (CdSe)ZnS Quantum Dots with Polypyrrole Formed by UV/VIS Irradiation Initiated Polymerization / A. Ramanavicius, V. Karabanovas, A. Ramanaviciene, R. Rotomskis // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2009. — Mar. — Vol. 9, no. 3. — P. 1909–1915. — DOI: [10.1166/jnn.2009.361](https://doi.org/10.1166/jnn.2009.361). — URL: <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.361>.

128. Reversible and non-reversible photo-enhanced luminescence in CdSe/ZnS quantum dots / N. E. Korsunskaya, M. Dybiec, L. Zhukov, S. Ostapenko, T. Zhukov // *Semiconductor Science and Technology*. — 2005. — July. — Vol. 20, no. 8. — P. 876–881. — DOI: [10.1088/0268-1242/20/8/044](https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/8/044). — URL: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/8/044>.
129. High-Temperature Luminescence Quenching of Colloidal Quantum Dots / Y. Zhao, C. Riemersma, F. Pietra, R. Koole, C. de Mello Donegá, A. Meijerink // *ACS Nano*. — 2012. — Sept. — Vol. 6, no. 10. — P. 9058–9067. — DOI: [10.1021/nm303217q](https://doi.org/10.1021/nm303217q). — URL: <https://doi.org/10.1021/nm303217q>.
130. *Rowland C. E., Schaller R. D.* Exciton Fate in Semiconductor Nanocrystals at Elevated Temperatures: Hole Trapping Outcompetes Exciton Deactivation // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — Aug. — Vol. 117, no. 33. — P. 17337–17343. — DOI: [10.1021/jp405616u](https://doi.org/10.1021/jp405616u). — URL: <https://doi.org/10.1021/jp405616u>.
131. Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy / W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, D. J. V. den Heuvel, H. C. Gerritsen, A. A. Bol, J. N. J. van Lingen, C. de Mello Donegá, A. Meijerink // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2001. — Sept. — Vol. 105, no. 35. — P. 8281–8284. — DOI: [10.1021/jp012018h](https://doi.org/10.1021/jp012018h). — URL: <https://doi.org/10.1021/jp012018h>.
132. *Bol A. A., Meijerink A.* Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. 2. Enhancement by UV Irradiation // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2001. — Oct. — Vol. 105, no. 42. — P. 10203–10209. — DOI: [10.1021/jp010757s](https://doi.org/10.1021/jp010757s). — URL: <https://doi.org/10.1021/jp010757s>.
133. *Peterson J. J., Krauss T. D.* Photobrightening and photodarkening in PbS quantum dots // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 8, no. 33. — P. 3851. — DOI: [10.1039/b604743b](https://doi.org/10.1039/b604743b). — URL: <https://doi.org/10.1039/b604743b>.
134. Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers / S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook, G. F. Strouse, S. K. Buratto // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2000. — Dec. — Vol. 104, no. 51. — P. 12137–12142. — DOI: [10.1021/jp001771s](https://doi.org/10.1021/jp001771s). — URL: <https://doi.org/10.1021/jp001771s>.

135. Photoenhancement of Luminescence in Colloidal CdSe Quantum Dot Solutions / M. Jones, J. Nedeljkovic, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, G. Rumbles // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Oct. — Vol. 107, no. 41. — P. 11346–11352. — DOI: [10.1021/jp035598m](https://doi.org/10.1021/jp035598m). — URL: <https://doi.org/10.1021/jp035598m>.
136. Photoenhancement of lifetimes in CdSe/ZnS and CdTe quantum dot-dopamine conjugates / D. R. Cooper, D. Suffern, L. Carlini, S. J. Clarke, R. Parbhoo, S. E. Bradforth, J. L. Nadeau // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2009. — Vol. 11, no. 21. — P. 4298. — DOI: [10.1039/b820602c](https://doi.org/10.1039/b820602c). — URL: <https://doi.org/10.1039/b820602c>.
137. Controlling surface reactions of CdS nanocrystals: photoluminescence activation, photoetching and photostability under light irradiation / K. Sato, S. Kojima, S. Hattori, T. Chiba, K. Ueda-Sarson, T. Torimoto, Y. Tachibana, S. Kuwabata // *Nanotechnology*. — 2007. — Oct. — Vol. 18, no. 46. — P. 465702. — DOI: [10.1088/0957-4484/18/46/465702](https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/46/465702). — URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/46/465702>.
138. *Aldana J., Wang Y. A., Peng X.* Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols // *Journal of the American Chemical Society*. — 2001. — Sept. — Vol. 123, no. 36. — P. 8844–8850. — DOI: [10.1021/ja016424q](https://doi.org/10.1021/ja016424q). — URL: <https://doi.org/10.1021/ja016424q>.
139. *Kumar N., Alam F., Dutta V.* Photoluminescence study of oleic acid capped and hexanoic acid washed CdS quantum dots // *RSC Advances*. — 2016. — Vol. 6, no. 34. — P. 28316–28321. — DOI: [10.1039/c6ra04766a](https://doi.org/10.1039/c6ra04766a). — URL: <https://doi.org/10.1039/c6ra04766a>.
140. *Tan Y., Jin S., Hamers R. J.* Photostability of CdSe Quantum Dots Functionalized with Aromatic Dithiocarbamate Ligands // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2013. — Dec. — Vol. 5, no. 24. — P. 12975–12983. — DOI: [10.1021/am403744g](https://doi.org/10.1021/am403744g). — URL: <https://doi.org/10.1021/am403744g>.

Список рисунков

2.1	Микрофотография нанокристаллов CdS.	35
2.2	Гистограмма распределения по размерам нанокристаллов CdS, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии.	35
2.3	Рентгенограмма нанокристаллов CdS.	36
2.4	Схема экспериментальной установки для измерения кинетических зависимостей фотолюминесценции с использованием методики времякоррелированного счета фотонов.	39
2.5	Спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdS при различных температурах с шагом около 30 К.	42
2.6	Деконволюция спектров фотолюминесценции нанокристаллов CdS с помощью гауссовых функций при 10 К.	43
2.7	Температурная зависимость интенсивностей полос E _x , A, B, C и интегральной спектральной интенсивности. Экспериментальные данные показаны символами и пунктирной линией, а результат моделирования — непрерывной.	44
2.8	Энергетическая диаграмма нанокристаллов CdS. Излучательные переходы показаны сплошными линиями, безызлучательные обозначены пунктиром.	45
2.9	Кинетические зависимости фотолюминесценции нанокристаллов CdS при 300 К в диапазоне энергий 1.65–2.4 эВ.	48
2.10	Кинетические зависимости фотолюминесценции нанокристаллов CdS при 77 К в диапазоне энергий 1.65–2.4 эВ.	49
2.11	Вклад экспоненциальных компонент в спектр люминесценции нанокристаллов CdS при 77 К.	50
3.1	Микрофотография нанопластин CdSe	55
3.2	Спектр фотолюминесценции нанопластин CdSe при оптическом возбуждении 405 нм (3.06 эВ). Стрелками указано положение максимумов.	57

3.3	Сигнал термостимулированной фотолюминесценции нанопластин CdSe при нагреве с постоянной скоростью 0.05 К/с. Точками показаны экспериментальные результаты, пунктирная линия — результат моделирования с использованием двух дискретных энергетических уровней, сплошная линия — результат моделирования с использованием распределенной плотности состояний.	58
3.4	Энергетическая диаграмма уровней в нанопластинах CdSe.	59
3.5	Восстановленная энергетическая плотность поверхностных состояний в нанопластинах CdSe. Сплошной линией показана аппроксимация тремя гауссовыми функциями; стрелками указаны положения их максимумов, а w — их ширины.	61
4.1	Микрофотография нанокристаллов CdSe	64
4.2	Спектр фотолюминесценции нанокристаллов CdSe. На вставке показана микрофотография нанокристаллов.	67
4.3	Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdSe при постоянном оптическом возбуждении. 1 – экспериментальные данные, 2 – результаты моделирования. Стрелками указано направление изменения температуры. На вставке показана зависимость температуры образца от времени эксперимента.	68
4.4	Диаграмма состояний нанокристаллов CdSe.	70
5.1	Спектр фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe при 85 К.	80
5.2	Временная зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe при 85 К и 300 К.	82
5.3	Зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe от времени при 300 К и 85 К с периодическим прерыванием оптического возбуждения.	83
5.4	Зависимость логарифма относительного изменения интенсивности фотолюминесценции ($S(\Delta t)$) от продолжительности временного интервала (Δt), когда оптическое возбуждение было выключено.	86