

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»  
Физико-технологический институт  
Кафедра физических методов и приборов контроля качества  
Научно-образовательный центр «Наноматериалы и нанотехнологии»

На правах рукописи

САВЧЕНКО Сергей Станиславович

СПЕКТРАЛЬНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InP/ZnS

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Вайнштейн Илья Александрович

Екатеринбург – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ InP (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) .....	11
1.1 Структуры ядро/оболочка.....	12
1.2 Размерный эффект и квантовый выход нанокристаллов на основе InP.....	14
1.3 Температурные закономерности в люминесценции InP/ZnS.....	20
1.4 Влияние дефектов на энергетическую структуру и оптические свойства КТ .....	26
1.5 Композиционные структуры с КТ .....	31
1.6 Выводы и постановка задач.....	33
2 ОБРАЗЦЫ, АТТЕСТАЦИЯ КТ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ.....	36
2.1 Квантовые точки InP/ZnS .....	36
2.2 Используемое оборудование и методики измерений .....	43
2.2.1 Спектроскопия оптического поглощения.....	43
2.2.2 Измерительный комплекс для исследования фото- и термостимулированной люминесценции в широком температурном диапазоне.....	44
2.2.3 Система контроля температуры образцов.....	46
2.2.4 Фотолюминесцентная спектроскопия.....	47
2.2.5 Измерение квантового выхода люминесценции.....	48
2.2.6 Спектрально-разрешенная термостимулированная люминесценция.....	49
2.2.7 Производная спектрофотометрия.....	50
2.3 Оптические переходы и размерный эффект в поглощении КТ .....	51
2.3.1 Оптическое поглощение растворов и пленок InP/ZnS .....	51
2.3.2 Концентрационные зависимости спектров ОП.....	54
2.3.3 Удельный коэффициент поглощения КТ .....	55
2.3.4 Характеризация оптических переходов в нанокристаллах.....	58
2.4 Выводы .....	65
3 ЭФФЕКТЫ ЭКСИТОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОГЛОЩЕНИИ АНСАМБЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛОВ InP/ZnS .....	67
3.1 Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в КТ.....	67
3.2 Смещение полос ОП с температурой .....	70
3.3 Температурное поведение полуширины полосы $E_1$ .....	83
3.4 Моделирование первой экситонной полосы ансамблей КТ.....	88
3.4.1 Статический и динамический беспорядок в ансамбле.....	88
3.4.2 Поведение экситонной линии отдельного нанокристалла .....	89

3.4.3 Распределение КТ по размерам .....	92
3.4.4 Моделирование экспериментальных ансамблей InP/ZnS .....	94
3.4.5 Влияние структурного беспорядка на процессы уширения .....	97
3.5 Выводы .....	99
4 ЭКСИТОННАЯ И ДЕФЕКТ-СВЯЗАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ InP/ZnS.....	101
4.1 Спектральный состав фотолюминесценции КТ .....	101
4.2 Неоднородное уширение экситонной полосы .....	108
4.3 Смещение максимума полосы $E_x$ с температурой.....	109
4.4 Температурное тушение ФЛ.....	114
4.5 Распределение энергии активации.....	119
4.5.1 Образцы КТ-1 и КТ-2 .....	119
4.5.2 Образцы КТ-3 и КТ-4 .....	122
4.6 Термостимулированная люминесценция в УФ-облученных КТ.....	123
4.7 Выводы .....	129
5 НАНОСТРУКТУРЫ InP/ZnS@AAO С НАСТРАИВАЕМОЙ ЦВЕТНОСТЬЮ СВЕЧЕНИЯ.	131
5.1 Получение композиционных структур.....	131
5.2 Люминесцентные свойства InP/ZnS@AAO .....	134
5.3 Цветовые характеристики композитов.....	138
5.4 Выводы .....	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	143
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	145
СПИСОК ПЕЧАТНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	151

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Исследование низкоразмерных структур является актуальной областью современной физики конденсированного состояния. Коллоидные квантовые точки (КТ) представляют собой полупроводниковые нанокристаллы, которые в условиях ограничения по трем пространственным измерениям рассматриваются в качестве нульмерных объектов. Наличие сильной размерной зависимости параметров энергетической структуры приводит к формированию уникальных свойств, нехарактерных для родственных объемных материалов [1–6]. Коллоидные КТ синтезируются в жидкой фазе с использованием развитых химических подходов, что позволяет создавать нанокристаллы разнообразной формы и элементного состава [7]. Возможности настройки оптических характеристик КТ в широком спектральном диапазоне, управление свойствами их поверхности путем функционализации различными соединениями, наличие узких полос собственной люминесценции и высокий квантовый выход обеспечивают высокотехнологичные перспективы для разнообразных функциональных приложений – создания светоизлучающих диодов, лазеров, фотоэлементов, люминофоров, биометок, сенсоров и др. Дополнительные преимущества в виде повышения эффективности люминесценции и устойчивости спектральных параметров к изменению внешних условий открывает синтез систем ядро/оболочка. Коллоидные КТ  $\text{InP/ZnS}$ , которые являются объектами настоящей диссертационной работы и относятся к указанным структурам, представляют особый интерес благодаря относительно низкой токсичности и высокоэффективной фотонной эмиссии с возможностями спектральной перестройки в видимой и ближней ИК областях [8–11].

С точки зрения оптимизации прикладных характеристик КТ определяющим является диапазон температур вблизи комнатной. В то же время, актуальными представляются низкотемпературные исследования, которые позволяют глубже понять фундаментальные механизмы протекания процессов оптического поглощения и свечения в КТ  $\text{InP/ZnS}$ . В практическом аспекте понимание указанных закономерностей может быть использовано при разработке новых эффективных люминофоров на основе  $\text{InP/ZnS}$  с устойчивыми характеристиками в широком спектральном и температурном диапазонах, а также при создании люминесцентных датчиков температуры с высоким пространственным разрешением для локального контроля и картирования теплового распределения в различных задачах микро- и наноэлектроники, фотоники и биомедицинских приложений [12–15].

## **Степень разработанности темы исследования**

К началу работ над диссертацией известные исследования, посвященные полупроводниковым нанокристаллам InP/ZnS, главным образом были сфокусированы на совершенствовании методик их получения [16–19]. Природа, механизмы и закономерности процессов поглощения и излучения в КТ различного размера и с разным типом стабилизирующего покрытия до сих пор остаются дискуссионными и требуют дополнительного изучения [20]. Анализ температурных зависимостей оптических свойств InP/ZnS был представлен статьями, в которых рассматривалась фотолюминесценция образцов, были изучены ее кинетические особенности и влияние температуры на спектральные характеристики излучения [21–24]. В научной литературе отсутствовали работы, посвященные анализу параметров экситон-фононного взаимодействия с привлечением данных оптического поглощения. К тому же не были развиты количественные подходы, которые бы учитывали параметры размерного распределения нанокристаллов в реальных ансамблях при изучении спектральных характеристик и их изменений в условиях варьирования температуры. Для повышения эффективности излучательных процессов фундаментальный и практический интерес представляет также анализ механизмов температурного тушения люминесценции в нанокристаллах InP/ZnS, который не был представлен в известных работах к началу диссертационных исследований. Отсутствие надежных методов синтеза биосовместимых нанокристаллов на основе InP с высоким квантовым выходом люминесценции в синей области спектра [18, 25] ограничивает диапазон получаемых цветовых характеристик функциональных конвертирующих оптических сред для использования в системах освещения, оптоэлектронике, сенсорных устройствах и биомедицинской визуализации. Одним из возможных путей решения является создание композитов на основе КТ InP/ZnS и наноструктурированного оксида алюминия, обладающего высокой удельной поверхностью, гидрофильностью, а также собственной синей [26, 27] люминесценцией. С учетом современного состояния научных знаний в области оптических и люминесцентных свойств КТ InP/ZnS была сформулирована цель и задачи настоящей диссертационной работы.

## **Цель и задачи исследования**

Цель работы – проанализировать спектральные особенности и установить температурные закономерности процессов поглощения и эмиссии оптического излучения с участием экситонных и дефектных энергетических состояний в квантовых точках ядро/оболочка InP/ZnS и в наноструктурах на их основе.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать спектры оптического поглощения (ОП) и фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллов InP/ZnS различного размера и с различным типом стабилизирующего покрытия в диапазоне от 6.5 К до комнатной температуры (RT).

2. Идентифицировать наблюдаемые оптические переходы в спектрах поглощения и свечения исследуемых КТ, выполнить оценку параметров электрон-фононного взаимодействия на основе анализа температурного поведения измеренных спектральных характеристик.

3. Проанализировать термостимулированные процессы в механизмах люминесценции нанокристаллов InP/ZnS с участием экситонных и дефектных состояний, а также с учетом распределения параметров КТ в ансамбле.

4. Создать композиционные люминофоры на основе нанопористых матриц оксида алюминия с исследуемыми квантовыми точками, изучить люминесцентные свойства полученных структур и возможности варьирования их цветовых характеристик.

#### **Научная новизна:**

1. С помощью подходов производной спектрофотометрии проанализированы процессы оптического поглощения экситонов в квантовых точках InP/ZnS в широком диапазоне температур 6.5–296 К, впервые выполнены оценки параметров экситон-фононного взаимодействия. Определены значения температурного коэффициента ширины запрещенной зоны ядра, которые превосходят аналогичную характеристику объемного InP.

2. Выполнено моделирование, позволяющее количественно описать температурное поведение первой экситонной полосы поглощения для исследуемых ансамблей КТ InP/ZnS. Проведен анализ процессов неоднородного уширения полос для модельных ансамблей с различным распределением КТ по размерам.

3. Обнаружена температурная зависимость стокова сдвига в квантовых точках InP/ZnS, которая является характерной для нанокристаллов на основе различных полупроводниковых соединений и свидетельствует о наличии тонкой структуры экситонных состояний.

4. Для нанокристаллов InP/ZnS проанализированы закономерности температурного тушения фотолюминесценции в диапазоне от 6.5 до 296 К с участием экситонных и дефектных состояний и с учетом распределения по энергии соответствующих активационных барьеров. Предложены зонные модели для описания возможных механизмов безызлучательных процессов в исследуемых КТ.

5. На основе анализа данных спектрально-разрешенной термостимулированной люминесценции InP/ZnS в диапазоне 7–340 К показано наличие рекомбинационных центров свечения, преимущественно связанных с собственными точечными дефектами, а также сделано

заклучение о возможной общей природе ловушек в исследуемых нанокристаллах различного размера.

6. Синтезированы композиционные наноломинофоры на основе квантовых точек InP/ZnS и нанопористого оксида алюминия (ААО). Продемонстрировано влияние концентрации осаждаемых коллоидных КТ, а также условий синтеза и обработки оксидной матрицы на координаты цветности и коррелированную цветовую температуру получаемых наноструктур.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные в работе результаты имеют фундаментальное значение с точки зрения установления закономерностей экситон-фононного взаимодействия в нанокристаллах ядро/оболочка InP/ZnS, а также прояснения их энергетической структуры путем анализа температурного поведения спектров оптического поглощения и фотолюминесценции. Предложенный подход может быть использован для различных низкоразмерных систем, оптические характеристики которых чувствительны к распределению структурных параметров. Результаты диссертационной работы расширяют представления о механизмах температурного тушения фотолюминесценции в полупроводниковых нанокристаллах ядро/оболочка I-типа на основе InP и могут быть использованы при оптимизации методик их направленного синтеза с целью повышения эффективности излучательных процессов, а также при разработке наномасштабных температурных сенсоров.

Путем осаждения нанокристаллов InP/ZnS в матрицы нанопористого оксида алюминия синтезированы наноломинофоры InP/ZnS@ААО, которые характеризуются настраиваемой в широком диапазоне цветностью и являются перспективной основой для создания источников белого света с различной коррелированной цветовой температурой. Практическую значимость работы подтверждают также 2 полученных Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### **Методология и методы исследования**

Экспериментальные исследования свойств нанокристаллов InP/ZnS проводились с использованием современного аналитического оборудования в широком диапазоне температур 6.5 К – RT с использованием взаимодополняющих инструментов современной оптической спектроскопии: оптическая спектрофотометрия, фотолюминесцентная спектроскопия и методы термостимулированной люминесценции. Оценки геометрических и структурных характеристик исследуемых образцов выполнены методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, а также с использованием динамического рассеяния света.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Температурно-индуцированное смещение оптических максимумов экситонного поглощения в нанокристаллах ядро/оболочка InP/ZnS в режиме сильного квантового ограничения преимущественно обусловлено экситон-фононным взаимодействием с продольными акустическими колебаниями и согласуется с механизмами аналогичных процессов в объемных кристаллах фосфида индия.

2. Температурное поведение полуширины экситонной полосы в спектрах оптического поглощения квантовых точек InP/ZnS в интервале 6.5–296 К обусловлено процессами неоднородного уширения за счет преобладающего вклада структурного беспорядка статического типа, который связан с распределением нанокристаллов по размеру.

3. Механизм тушения экситонной фотолюминесценции в квантовых точках InP/ZnS в диапазоне 6.5–296 К реализуется в рамках термоактивационного выхода электронов из ядра InP в оболочку ZnS. Форма температурной зависимости для интенсивности свечения обусловлена распределением энергии барьера, параметры которого согласуются с характеристиками размерного разброса нанокристаллов в ансамбле.

4. Низкоэнергетическая фотолюминесценция в квантовых точках InP/ZnS при температурах ниже 100 К обусловлена оптически активными центрами на основе оборванных связей индия и фосфора в области интерфейса ядро/оболочка. Температурное тушение указанного свечения характеризуется распределением энергии активационных барьеров и формируется, главным образом, переходами носителей заряда с дефектных акцепторных уровней в основные состояния.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов обеспечивается повторяемостью и воспроизводимостью проведенных измерений, применением современного оборудования, характеризующегося высокой точностью, использованием общепризнанных экспериментальных и аналитических методик, а также автоматизацией измерительных трактов и статистической обработкой опытных данных. Кроме того, для обеспечения внутренней согласованности и непротиворечивости, а также для поддержания высокой степени достоверности проводилось сравнение и сопоставление полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными, представленными в литературе.

Результаты настоящей работы обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях: Международная молодежная научная конференция: Физика. Технологии. Инновации (Екатеринбург, 2014–2022, имеются дипломы за лучшие доклады);

Двадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Ижевск, 2014); The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices – ICOM 2015 (Будва, Черногория, 2015); 6th German-Russian Travelling Seminar of Physics and Chemistry of Nanomaterials (Германия, 2015); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019); 3-я школа-конференция с международным участием по Оптоэлектронике, Фотонике и Наноструктурам “Saint Petersburg OPEN 2016” (Санкт-Петербург, 2016, Диплом за лучший доклад); XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2016); Nanophotonics and micro/nano optics (Барселона, 2017); XIII Российская конференция по физике полупроводников (Екатеринбург, 2017); OSA Advanced Photonics Congress. Novel Optical Materials and Applications (Цюрих, 2018); XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Аршан, 2018); XXXI Международная школа-симпозиум по голографии, когерентной оптике и фотонике (Екатеринбург, 2019); Smart NanoMaterials 2019: Advances, Innovation and Applications (Париж, 2019); XXIII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2021, Диплом I степени за лучший доклад).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00664 мол\_a и государственного задания Минобрнауки РФ.

### **Личный вклад автора**

Разработка и автоматизация измерительных каналов для изучения оптического поглощения, фото- и термостимулированной люминесценции в широком температурном диапазоне осуществлялись совместно со старшим научным сотрудником НОЦ НАНОТЕХ УрФУ к.ф.-м.н. Вохминцевым А.С. Нанокристаллы InP/ZnS были синтезированы в ФГУП «НИИ прикладной акустики» д.х.н. Крыльским Д.В. и научным сотрудником Дежуровым С.В. Аттестация образцов КТ методом динамического рассеяния света проведена старшим научным сотрудником ИХТТ УрО РАН, к.х.н. Кузнецовой Ю.В. Получение изображений нанокристаллов InP/ZnS методом просвечивающей электронной микроскопии выполнено доцентом кафедры термообработки и физики металлов УрФУ, к.т.н. Карабаналовым М. С. Синтез оксидных подложек выполнялся совместно с младшим научным сотрудником НОЦ НАНОТЕХ УрФУ Ильиным Д.О.

Определение цели и задач диссертационной работы, интерпретация полученных результатов, формулировка выводов и защищаемых положений выполнены совместно с научным руководителем. Все представленные в диссертации результаты оптических измерений получены лично автором в научно-образовательном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» УрФУ.

Вклад автора также заключался в обработке, анализе и интерпретации полученных данных. Подготовка к публикации результатов исследования проводилась совместно с соавторами.

### **Публикации**

Результаты исследований изложены в 9 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus [A1–A9], двух свидетельствах о государственной регистрации программы для ЭВМ [B1, B2], главе в монографии [C1], а также 22 публикациях в сборниках трудов и тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций [D1–D22]. Полный список печатных работ, в которых опубликованы основные результаты диссертации, представлен на странице 146.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 173 страницы, включая 84 рисунка и 18 таблиц. Список литературы содержит 256 наименований на 23 страницах.

## 1 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ InP (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В главе представлен литературный обзор актуального состояния научных исследований в области размерно-зависимых оптических свойств нанокристаллов на основе фосфида индия. Рассмотрены способы повышения эффективности их люминесценции, характеристики получаемых различными методами образцов, а также преимущества системы ядро/оболочка. Приведены известные данные о температурных закономерностях спектральных и кинетических характеристик излучательного процесса в InP/ZnS. Кратко изложено одно из направлений практического использования нанокристаллов. На основе проведенного литературного обзора определены задачи исследования, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

В настоящее время имеется высокая потребность в создании новых оптических материалов, которые обладали бы малым размером, спектрально-настраиваемым эффективным поглощением и свечением, низкой токсичностью, высокой биологической и экологической совместимостью. Указанные характеристики продиктованы актуальными высокотехнологичными задачами – разработка светоизлучающих диодов и гибких дисплеев нового поколения, перестраиваемых лазерных сред, фотовольтаических элементов и сенсibiliзирующих агентов для повышения эффективности преобразования солнечного света, люминесцентных меток для решения медико-биологических задач тераностики различных заболеваний, а также сенсоров с высокой чувствительностью и пространственным разрешением. Использование коллоидных квантовых точек позволяет значительно продвинуться в решении этих задач, поскольку они обладают высоким квантовым выходом люминесценции, размерно-зависимыми широкими спектрами поглощения и узкими полосами экситонного свечения, широкими возможностями модификации свойств их поверхности и существенно большей устойчивостью к оптическому возбуждению по сравнению с органическими соединениями. На сегодняшний день одними из наиболее исследованных являются нанокристаллы на основе тяжелых металлов, однако их применение в потребительской электронике и системах освещения, а также биомедицинских задачах оказывается невозможным в силу их токсичности. В связи с этим возникает задача разработки КТ на базе альтернативных материалов, среди которых фосфид индия в оболочке сульфида цинка является одним из наиболее актуальных благодаря своей биосовместимости и эффективной перестраиваемой эмиссии в видимой и ближней ИК областях.

## 1.1 Структуры ядро/оболочка

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы или квантовые точки представляют собой частицы неорганического полупроводника, окруженные внешним органическим слоем молекул поверхностно-активного вещества. Наномасштабные размеры ведут к проявлению в их свойствах квантового эффекта, а также существенному повышению доли поверхности для такого рода объектов. Последнее обстоятельство вызывает возникновение энергетических состояний, выполняющих роль ловушек, посредством которых происходит быстрая безызлучательная релаксация носителей заряда, что приводит к понижению квантового выхода люминесценции [28]. Эффективной стратегией улучшения пассивации поверхности нанокристаллов является наращивание оболочки из другого полупроводника, в результате чего формируется система ядро/оболочка [17, 19, 29–34]. В зависимости от соотношения величин энергии запрещенных зон  $E_g$  и взаимного расположения электронных энергетических уровней используемых полупроводников оболочка в таких структурах может выполнять различные функции.

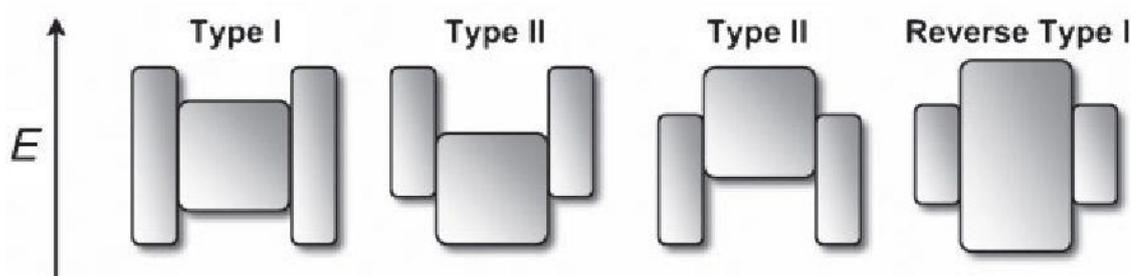


Рисунок 1.1 – Схематичное представление относительного расположения энергетических уровней в различных системах ядро/оболочка [17]

Выделяют три модификации КТ ядро/оболочка: тип-I, инверсный тип-I и тип-II. Их энергетические структуры представлены на рисунке 1.1, где верхние и нижние грани прямоугольников соответствуют дну зоны проводимости и потолку валентной зоны материала ядра (в центре) и оболочки. В первом случае ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) материала оболочки больше, чем  $E_g$  ядра, электроны и дырки локализованы в ядре. Оболочка используется для пассивации поверхности ядра с целью улучшения его оптических свойств. Прототипом данной модификации КТ была система CdSe/ZnS [32, 33]. Во втором случае, наоборот, ширина  $E_g$  материала оболочки меньше, чем у ядра, и в зависимости от толщины оболочки электроны и дырки частично или полностью локализованы в оболочке. С увеличением толщины оболочки наблюдается значительное красное смещение. Наиболее проанализированными системами данного типа являются CdS/HgS [35], CdS/CdSe [36] и ZnSe/CdSe [37]. Для последней

модификации вершина валентной зоны или дно зоны проводимости оболочки располагаются в 33 ядра, что ведёт к уменьшению эффективной  $E_g$ . Под действием возбуждения в таких системах происходит пространственное разделение носителей заряда в разных областях структуры, например, электрону выгодно находится в оболочке, дырке – в ядре (или наоборот). Нанокристаллы рассматриваемого типа были разработаны, в частности, для эмиссии в ближнем инфракрасном диапазоне, например, CdTe/CdSe или CdSe/ZnTe [38].

Структуры ядро/оболочка активно исследуются с точки зрения биомедицинский приложений, поскольку обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными нанокристаллами [39]. Они демонстрируют меньшую цитотоксичность, поскольку позволяют покрыть вредные для живой материи вещества биосовместимыми оболочками. Как правило, это приводит и к улучшению оптических свойств ядра. Кроме того, расширяются возможности управления диспергируемостью КТ в водных средах, а также их конъюгации с биоактивными молекулами.

Система InP/ZnS относится к I типу. В данном случае оболочка служит барьером между поверхностью оптически активного ядра и окружающим пространством, повышая квантовый выход люминесценции, стабильность к фотодеградации, и снижая чувствительность свойств к изменениям локального окружения. Покрытие ZnS также является распространенным методом снижения токсичности КТ и часто используется для нанокристаллов на основе халькогенидов кадмия и свинца, что, однако, не делает их полностью безвредными [19, 40]. Биосовместимость InP значительно выше, чем у КТ на основе соединений II-VI. При этом всем нанокристаллам свойственна фототоксичность, обусловленная генерацией активных форм кислорода. Было обнаружено, что скорость этого процесса обратно пропорциональна количеству слоев ZnS на поверхности ядра [11]. Сравнение токсичности кадмий-содержащих водорастворимых нанокристаллов в оболочке ZnS и InP/ZnS в случаях различных клеточных культур, бактерий и животных показало, что последние являются намного более безопасными [10, 41, 42]. Это связано с низкой токсичностью ионов In по сравнению с ионами Cd, которые, несмотря на наличие оболочки ZnS, высвобождаются из ядер нанокристаллов. Система InP/ZnS была успешно использована в качестве адресного оптического зонда для маркирования раковых клеток поджелудочной железы [43], люминесцентного детектирования АТФ [44], мониторинга свежести продуктов питания [45] и т.д. Таким образом, нанокристаллы InP/ZnS могут без ограничений использоваться в любых приложениях ввиду своей биосовместимости и экологической безопасности.

## 1.2 Размерный эффект и квантовый выход нанокристаллов на основе InP

Эволюция оптических свойств КТ при переходе от объемного случая к наноразмерному может быть описана в рамках приближения эффективной массы. При таком подходе одним из ключевых параметров является боровский радиус экситона  $a_B$ . Для InP его значение больше, чем для полупроводниковых соединений II-VI, что указывает на более выраженный размерный эффект [40, 46].

Успешный синтез КТ InP с кристаллической структурой цинковой обманки впервые сообщался в работах [47–51]. На рисунке 1.2а представлены спектры поглощения коллоидов InP с диаметрами частиц от 2.6 до 4.3 нм. Видно, что при уменьшении размера спектр смещается в синюю область. Спектр люминесценции нанокристаллов 3.5 нм, полученных при избытке индия (In:P=1.6), характеризовался двумя полосами: межзонной (band edge) люминесценцией с максимумом на длине волны 655 нм и более широкой полосой с максимумом в области более 850 нм, которая приписывалась излучению с поверхностных ловушек, создаваемых вакансиями фосфора или, иначе, оборванными связями индия [52] (Рисунок 1.2б). При синтезе в условиях избытка фосфора (P:In = 1.6) наблюдалась только межзонная полоса (Рисунок 1.2в). Спектр поглощения при этом не проявлял экситонной структуры, что объяснялось широким распределением по размерам. Квантовый выход люминесценции таких нанокристаллов составлял менее 1 % [53]. Частичное удаление или пассивация поверхностных дефектов могут быть осуществлены путем обработки КТ в растворе фтороводородной кислоты (InP\_HF) [50, 52, 54]. В таком случае дефект-связанная полоса не проявляется, а квантовый выход люминесценции может быть увеличен до 58 % [55].

Был предложен ряд альтернативных методов синтеза КТ InP, позволяющих расширить размерный диапазон получаемых нанокристаллов, понизить температуру реакции, уменьшить распределение по размерам, сократить затрачиваемое время, использовать более дешевые и безвредные вещества, исключить постсинтетическую размерную селекцию или улучшить процедуру химической модификации поверхности наночастиц [16, 52, 55–62]. Несмотря на различия в используемых методах получения, все КТ имели кристаллическую структуру цинковой обманки, характерную для объемного фосфида индия, что было подтверждено данными электронной и рентгеновской дифракции.

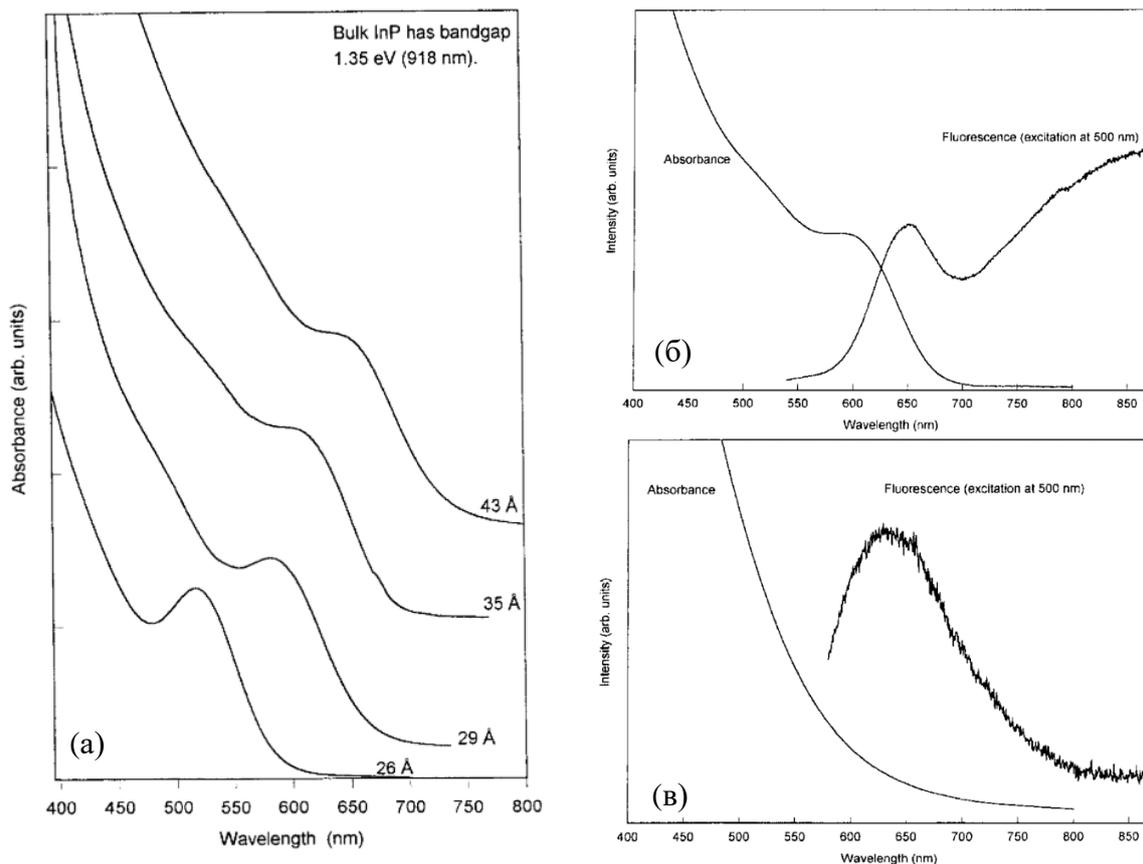


Рисунок 1.2 – (а) Спектры ОП коллоидов InP различных диаметров. ФЛ и ОП для образца 3.5 нм, синтезированного с избытком (б) индия и (в) фосфора [49, 50]

Зависимость энергии ширины ЗЗ для нанокристаллов InP от размера при температуре 300 К представлена на рисунке 1.3 [63]. Квадратные и треугольные символы соответствуют экспериментальным оценкам, а круглые и шестиугольные – теоретическим расчетам, которые были скорректированы для указанной температуры.

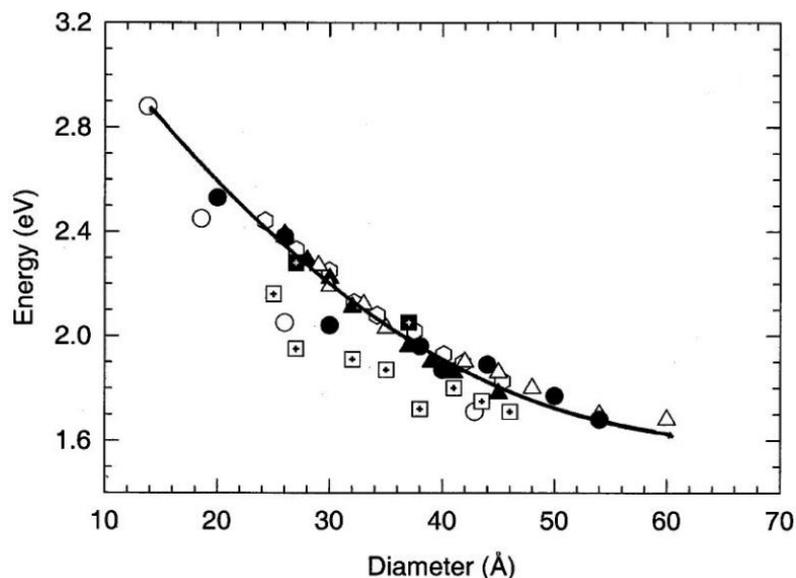


Рисунок 1.3 – Размерная зависимость  $E_g$  для нанокристаллов InP [63]

Существенного повышения квантового выхода ФЛ нанокристаллов InP удалось добиться путем их пассивации за счет наращивания оболочки из ZnS. Указанный подход был продемонстрирован в работе [64]. На рисунке 1.4а сплошной и пунктирной линиями показан спектр поглощения КТ InP до и после наращивания оболочки соответственно. Можно видеть, что после пассивации наблюдалось уширение спектра. Свечение КТ включало длинноволновую компоненту, а квантовый выход изменялся со временем (вставка на рисунке 1.4а) и достигал 23 % через три недели после синтеза. В соответствии с данными рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии КТ InP/ZnS имели кристаллическую структуру сфалерита. Результаты исследования также указывали на неполное формирование оболочки.

Широкий размерный ряд стабильных нанокристаллов InP/ZnS со структурой цинковой обманки был синтезирован с помощью одностадийного метода при относительно низких температурах в работе [16]. Авторы подчеркивают, что цвет ФЛ может варьироваться от синего до ближнего инфракрасного диапазона (Рисунок 1.4б). При этом максимальная длина волны для эмиттеров на основе CdSe составляет 650 нм, что делает КТ InP особенно интересными для биомедицинских применений. В [65] сообщалось о достижении квантового выхода в 70 % для InP/ZnS, который объяснялся наличием градиента радиального состава, снижающего напряжение на интерфейсе ядро/оболочка и количество дефектов.

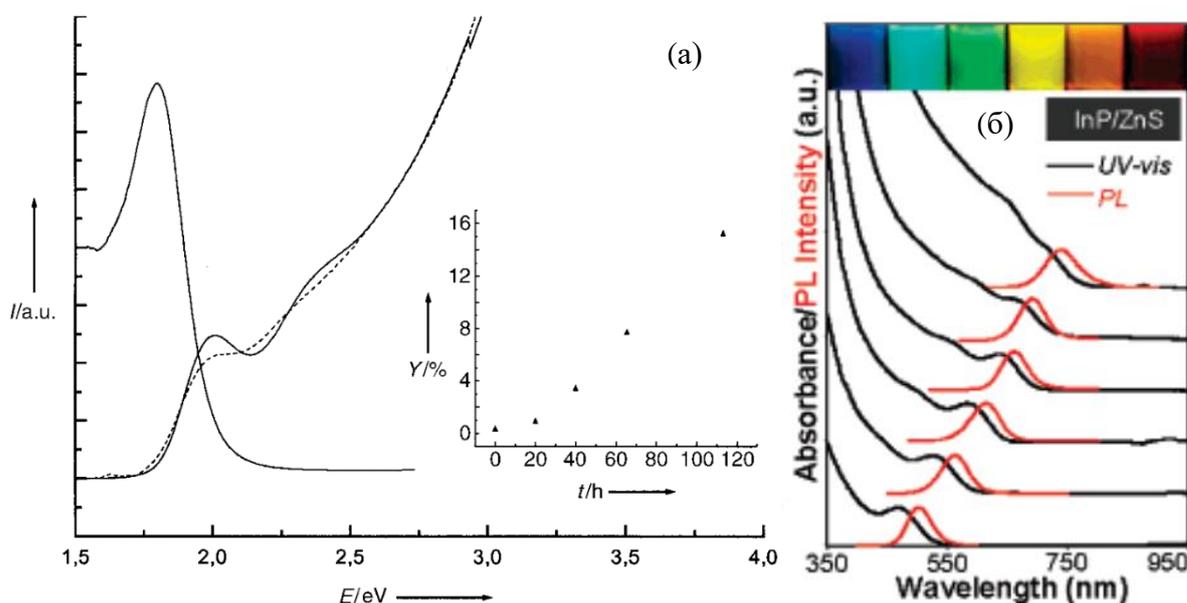


Рисунок 1.4 – Спектры ОП и ФЛ нанокристаллов InP/ZnS: (а) [64], (б) [16]

Интенсивная люминесценция нанокристаллов ядро/оболочка на основе InP наблюдалась также и в других работах, предлагающих усовершенствованные методики как для синтеза самих нанокристаллов InP, так и для процедур их пассивации [18, 25, 58, 62, 66–75]. Основными направлениями изменения протоколов синтеза являются повышение их экологической

безопасности и масштабируемости, а также стабильности и повышения квантового выхода люминесценции получаемых нанокристаллов наряду с возможностью их перевода в водную фазу.

Параметры оптических свойств при комнатной температуре для формируемых различными способами нанокристаллов на основе InP приведены в таблице 1.1. Величина  $\lambda_{\max}$  обозначает длину волны максимума полосы свечения, положение которого в энергетических единицах приведено в скобках. Полуширина  $H$  экситонной полосы не указана для образцов, в люминесценции которых доминирует дефект-связанная компонента. Значения квантового выхода приведены для нанокристаллов в органических растворителях (без указания) или в воде (w). Можно видеть, что длина волны свечения настраивается посредством изменения размера в широком диапазоне 480–750 нм, полуширина полосы при этом варьируется от 39 до 117 нм. Квантовый выход, как правило, существенно изменяется от образца к образцу, а наибольшая эффективность люминесценции КТ фосфида индия регистрируется для структур ядро/оболочка.

Таблица 1.1 – Параметры оптических свойств нанокристаллов на основе InP

КТ	$\lambda_{\max}$ , нм (эВ)	$H$ , нм (эВ)	Квантовый выход, %
InP [49]	655 (1.89)	–	–
InP [62]	611 (2.03)	65 (0.22)	0.1
InP [53]	653 (1.9)	77 (0.22)	0.12
	705 (1.76)	64 (0.16)	–
	729 (1.7)	59 (0.14)	0.004
InP [76]	623 (1.99)	–	0.25
InP [52]	554 (2.24)	–	0.5–2; 20 после HF
	582 (2.13)	83 (0.29)	
	595 (2.08)	74 (0.26)	
InP_HF [58]	527 (2.35)	66 (0.29)	12.5
	548 (2.26)	65 (0.27)	13.2
	562 (2.21)	66 (0.26)	18
	577 (2.15)	66 (0.25)	19.3
	597 (2.08)	62 (0.22)	9.5
	627 (1.98)	68 (0.22)	5.3
InP_HF [76]	620 (2.00)	61 (0.20)	20
InP_HF [50]	622 (1.99)	79 (0.26)	30
	666 (1.86)	65 (0.18)	

Продолжение таблицы 1.1

КТ	$\lambda_{\text{max}}$ , нм (эВ)	$H$ , нм (эВ)	Квантовый выход, %
	702 (1.77)	73 (0.18)	
InP_HF [54]	523 (2.37)	54 (0.24)	20–40
	601 (2.06)	69 (0.23)	
	686 (1.81)	56 (0.15)	
	751 (1.65)	65 (0.14)	
InP_HF [55]	540 (2.30)	73 (0.31)	27
	578 (2.15)	64 (0.24)	40
	607 (2.04)	59 (0.20)	47
	641 (1.93)	60 (0.18)	58
	666 (1.86)	69 (0.19)	30
InP/ZnS [64]	693 (1.79)	–	23
InP/ZnS [62]	581 (2.13)	65 (0.24)	8–22
	613 (2.02)	66 (0.21)	
	636 (1.95)	62 (0.18)	
	644 (1.92)	59 (0.16)	
	654 (1.90)	55 (0.16)	
InP/ZnS [75]	505 (2.45)	51 (0.24)	30 15 (w)
	553 (2.24)	55 (0.22)	
	595 (2.09)	68 (0.24)	
	628 (1.97)	82 (0.26)	
	658 (1.89)	78 (0.23)	
InP/ZnS [73]	493 (2.52)	45 (0.23)	7
	533 (2.33)	53 (0.23)	18
	584 (2.12)	58 (0.21)	38
InP/ZnS [58]	508 (2.44)	71 (0.35)	24.2 (w)
	515 (2.41)	66 (0.31)	26.5 (w)
	531 (2.34)	68 (0.30)	38.4 (w)
	548 (2.26)	77 (0.32)	39.2 (w)
	564 (2.20)	74 (0.29)	30.2 (w)
	572 (2.17)	72 (0.28)	29.8 (w)
	598 (2.07)	67 (0.24)	27.2 (w)
	628 (1.98)	68 (0.22)	13.5 (w)

Продолжение таблицы 1.1

КТ	$\lambda_{\text{max}}$ , нм (эВ)	$H$ , нм (эВ)	Квантовый выход, %
InP/ZnS [16]	503 (2.46)	47 (0.23)	40
	563 (2.20)	54 (0.21)	
	614 (2.02)	56 (0.19)	
	664 (1.87)	51 (0.14)	
	692 (1.79)	53 (0.14)	
	741 (1.67)	62 (0.14)	
InP/ZnS [71]	540 (2.30)	80 (0.34)	30 (w)
	584 (2.12)	76 (0.31)	49 (w)
	599 (2.07)	73 (0.25)	49 (w)
	619 (2.00)	70 (0.23)	52 (w)
	635 (1.95)	66 (0.20)	46 (w)
	651 (1.90)	69 (0.20)	46 (w)
InP/ZnS [18]	532 (2.33)	60 (0.25)	53
	558 (2.22)	61 (0.25)	53
	593 (2.09)	63 (0.22)	53
	612 (2.03)	64 (0.22)	51
InP/ZnS [72]	480 (2.58)	82 (0.43)	20
	515 (2.41)	76 (0.35)	32
	545 (2.28)	87 (0.36)	43
	575 (2.16)	68 (0.25)	52
	610 (2.03)	81 (0.27)	58
	660 (1.88)	81 (0.23)	48
	700 (1.77)	112 (0.29)	45
	735 (1.69)	117 (0.27)	40
InP/ZnS [74]	537 (2.31)	74 (0.32)	30–60
	560 (2.22)	59 (0.24)	
	578 (2.15)	55 (0.20)	
	600 (2.07)	54 (0.19)	
	626 (1.98)	72 (0.23)	
	655 (1.89)	81 (0.24)	
InP/ZnS [65]	487 (2.55)	–	0.05
	508 (2.44)	43 (0.20)	19

Продолжение таблицы 1.1

КТ	$\lambda_{\max}$ , нм (эВ)	$H$ , нм (эВ)	Квантовый выход, %
	510 (2.43)	39 (0.19)	35
	518 (2.39)	46 (0.21)	56
	522 (2.37)	47 (0.21)	60
	535 (2.32)	44 (0.19)	68
	541 (2.29)	47 (0.20)	67
	564 (2.20)	52 (0.20)	50
	584 (2.12)	56 (0.20)	40
	588 (2.11)	54 (0.20)	39
InP/ZnS [25]	594 (2.09)	70 (0.24)	79
InP/ZnS [68]	623 (1.99)	55 (0.18)	85.3 57 (w)

### 1.3 Температурные закономерности в люминесценции InP/ZnS

Динамика роста общего количества публикаций по изучению нанокристаллов InP/ZnS согласно базе данных Scopus представлена на рисунке 1.5 (кривая 1). К началу диссертационных исследований в 2016 году (отмечено стрелкой) спектры стационарного оптического поглощения и фотолюминесценции коллоидных КТ на основе InP при комнатной температуре были представлены в научной литературе, посвященной главным образом разработке и совершенствованию методик синтеза КТ. Регистрация синего смещения максимумов поглощения или люминесценции для серии подготовленных образцов служит основным признаком реализации в синтезированном материале трехмерного конфайнмента. При этом более глубокое исследование оптических эффектов проведено в относительно небольшой доле работ, где рассматриваются температурные зависимости спектров фотолюминесценции, динамика релаксации возбуждений и моделируется влияние дефектов на оптические свойства КТ на основе InP (кривая 2 на рис. 1.5). Исследование температурной зависимости свойств является важным и необходимым, поскольку в большинстве потенциальных приложений КТ рабочая температура выше или ниже комнатной, что оказывает влияние на фундаментальный параметр полупроводникового материала – ширину запрещенной зоны  $E_g$ . Вместе с тем данные по зависимости спектров поглощения InP/ZnS от температуры, которые позволяют непосредственно исследовать функцию  $E_g(T)$ , на момент начала диссертационной работы отсутствовали. К тому же исследование температурных закономерностей проливает свет на причины низкого квантового

выхода люминесценции нанокристаллов, а также роль локализованных состояний дефектов. В этой связи актуален анализ механизмов температурного тушения ФЛ нанокристаллов InP/ZnS, который также не был выполнен к началу настоящей работы. Рассмотрим основные сведения, имеющиеся в литературе.

Фотолюминесцентные свойства нанокристаллов ядро/оболочка InP/ZnS различных размеров были исследованы в температурном диапазоне 300–525 К в работе [21]. При температуре 300 К максимумы свечения и экситонного поглощения сдвигаются в синюю область при уменьшении диаметра частиц. Также при этом наблюдается и увеличение стоксова сдвига. Он составляет 101.3, 133.6 и 191.2 мэВ для КТ 3.2, 2.8 и 2.3 нм. Спектры люминесценции для образца 2.8 нм представлены на рисунке 1.6а. Авторы отмечают, что с увеличением температуры наблюдается красное смещение и уширение полосы эмиссии. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  в данной работе рассчитывалась по положению максимума в спектре ФЛ в предположении независимости стоксова сдвига от температуры. Температурное изменение  $E_g$  описывалось в рамках модельных соотношений [77, 78] и приведено на рисунке 1.6б. Результаты аппроксимации данных в соответствии с выражением Варшни (см. подробнее в разделе 3.1) согласуются со значениями для объемного InP. Анализ показал, что электрон-фононное взаимодействие увеличивается при уменьшении диаметра КТ, а энергия фононов находится в диапазоне 8–19 мэВ. Эти величины значительно меньше энергии продольных (LO) и поперечных (TO) оптических колебаний для объемного случая и согласуется с продольными акустическими (LA) модами. При рассмотрении температурного уширения полосы эмиссии обнаруживается влияние оптических фононов с энергией 40 мэВ, однако, доминирующий вклад приписывается акустическим колебаниям.

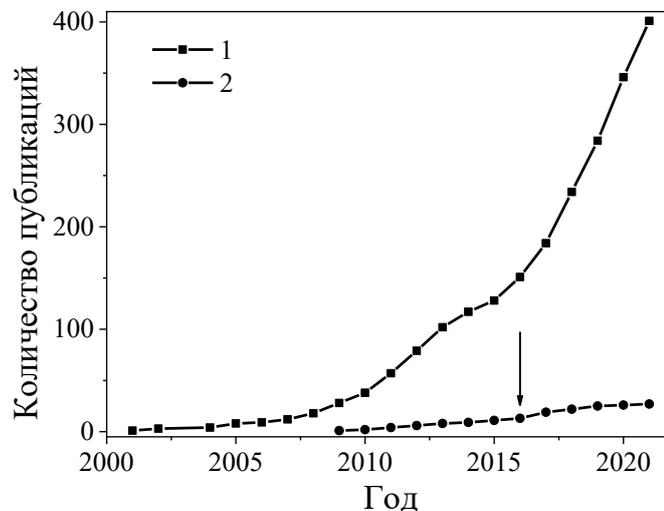


Рисунок 1.5 – Публикации по исследованию нанокристаллов InP/ZnS

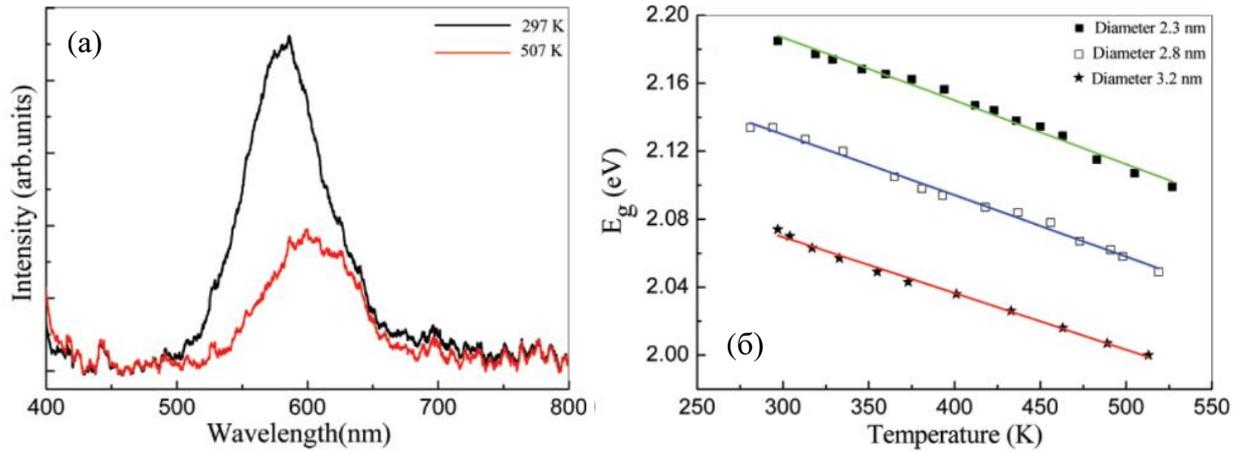


Рисунок 1.6 – (а) Спектры ФЛ InP/ZnS при указанных температурах. (б) Зависимость энергии запрещенной зоны от  $T$  [21]

Широкий температурный диапазон от 2 до 510 К был проанализирован при изучении ФЛ нанокристаллов InP/ZnS в работе [22] (Рисунок 1.7). При рассмотрении температурного смещения максимума спектра свечения, авторы отмечают, что параметры описания экспериментальных данных в рамках модели Варшни [77] согласуются с объемным InP. Справедливость такого подхода обосновывается утверждением о независимости стоксова сдвига от температуры в интервале от 2 до 300 К. Аппроксимация смещения соотношением, предложенным в работе [78], позволила оценить величину эффективной энергии фононов, которая составила 21.3–23.4 мэВ, что согласуется с данными о продольных акустических колебаниях в объемном фосфиде индия [79, 80]. Изменение полуширины полосы ФЛ с температурой приписывается, главным образом, взаимодействию экситонов с акустическими фононными модами.

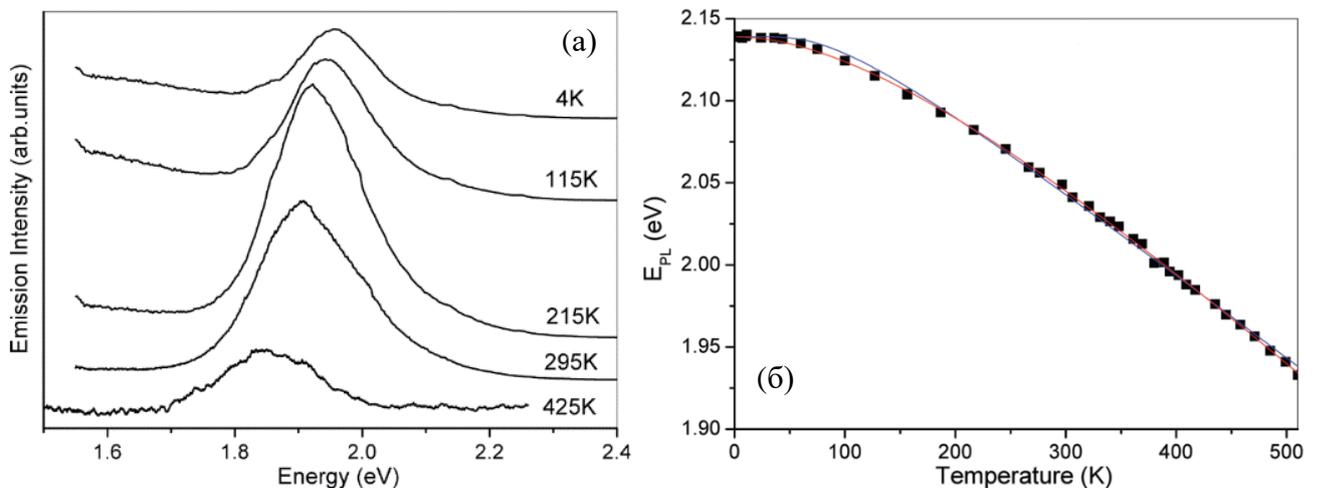


Рисунок 1.7 – (а) Температурные зависимости ФЛ квантовых точек InP/ZnS 3.8 нм. (б) Изменение положения максимума ФЛ с  $T$  для образца 3 нм [22]

Исследование фотолюминесценции КТ InP/ZnS с временным разрешением было выполнено в работе [23]. Авторы отмечают, что для синтезированных нанокристаллов InP без оболочки люминесцентный сигнал не регистрируется. Наращивание ZnS приводит к существенному повышению квантового выхода за счет эффективной пассивации поверхностных состояний ядра InP. Наряду с размерно-зависимой полосой экситонной эмиссии наблюдалось свечение с максимумом на длине волны 470 нм, положение которого совпадало для исследованных образцов. Более выражено оно проявлялось для время-разрешенных спектров, что представлено на рисунке 1.8. Указанное свечение связывают с дефектами в решетке ZnS.

Квантовый выход нанокристаллов на основе InP удастся увеличить, формируя легированное ядро In(Zn)P, где некоторые атомы индия замещены цинком, покрытое оболочкой ZnS [81]. Сравнивая такую структуру с образцом на основе «чистого» ядра, полученным в тех же условиях за исключением молярного соотношения ионов  $Zn^{2+} : In^{3+}$ , авторы отмечали увеличение стока сдвига с 280 до 370 мэВ. При этом КТ In(Zn)P/ZnS демонстрировали только одну полосу эмиссии, связываемую с ядром, в отличие от InP/ZnS, в стационарных и время-разрешенных спектрах которых наглядно проявлялось наличие еще одной компоненты, относимой к свечению оболочки.

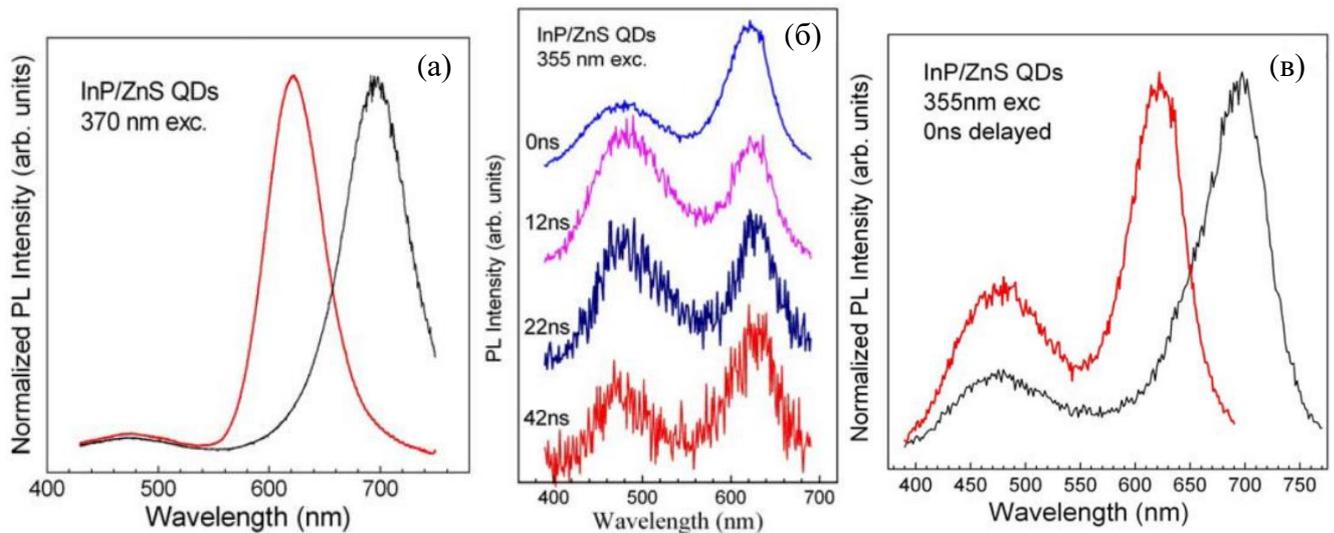


Рисунок 1.8 – (а) Стационарные спектры ФЛ InP/ZnS различных размеров. (б,в) Время-разрешенные спектры, демонстрирующие две полосы свечения, связанные с ядром InP (620 и 690 нм) и оболочкой ZnS (470 нм) [23]

Свечение, предположительно относящееся к дефектам ядра в InP/ZnS, наблюдалось в низкоэнергетической части спектра в виде плеча на фоне более интенсивной экситонной эмиссии для плотноупакованной пленки, сформированной из коллоидного раствора [82]. Спектральные изменения также сопровождалось изменением кинетики ФЛ и увеличением стока сдвига: максимум поглощения для раствора находился на 470 нм, свечения для раствора – на 507 нм, для

пленки – на 525 нм. Указанный эффект интерпретировался как проявление переноса энергии в ансамбле плотноупакованных КТ. Поскольку нанокристаллы распределены по размерам, а расстояние между частицами в таком образце меньше, чем для раствора, то реализуется передача возбуждений от более мелких частиц к более крупным. Аналогичные процессы наблюдались также для нанокристаллов CdSe [83–86] и CdTe [87–89].

Температурную зависимость спектров ФЛ плотноупакованных нанокристаллов InP/ZnS в диапазоне 15–300 К анализировали в [24]. Отмечалось, что свечение формируется двумя полосами с максимумами при 2.06 (X) и 1.8 (I) эВ, которые приписывались экситонным и дефект-связанным переходам. Интенсивность компоненты I была максимальна при низкой температуре и падала с ее повышением вплоть до комнатной (Рисунок 1.9а). Положение полос при этом смещалось в область более низких энергий. Численное описание осуществлялось в рамках модели Варшни [77], а полученные параметры были близки к аналогичным величинам для объемного InP (Рисунок 1.9б).

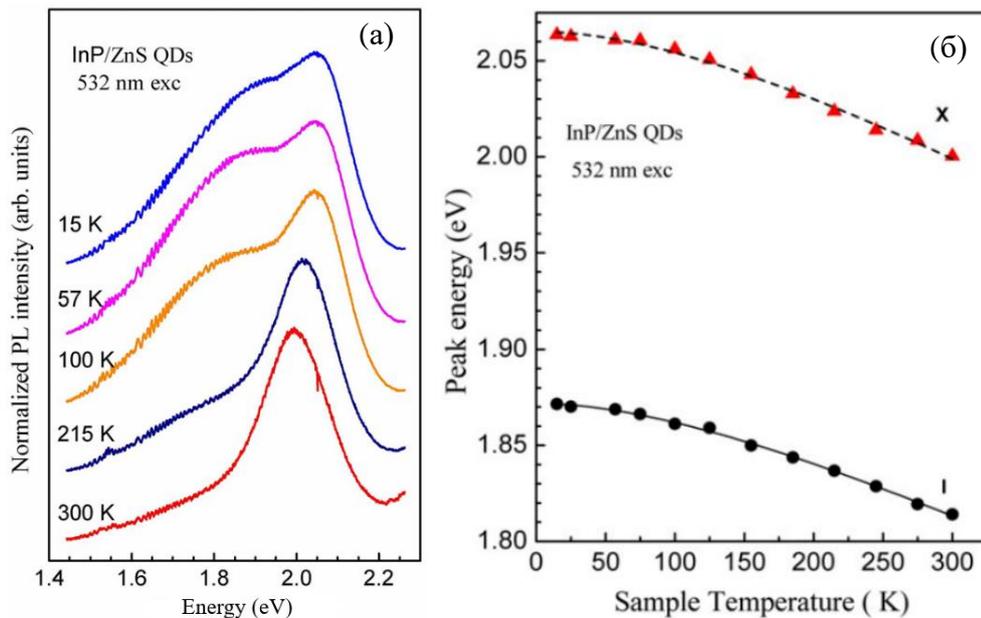


Рисунок 1.9 – (а) Спектры ФЛ и (б) положение полос X и I для нанокристаллов InP/ZnS при разных  $T$  [24]

Присутствие дефектов в КТ InP/ZnS отмечается в работе [90]. С помощью время-разрешенных измерений при различных температурах была исследована динамика рекомбинационных процессов ансамбля нанокристаллов, люминесцентные свойства которого представлены на рисунке 1.10. При  $T = 280$  К кинетика затухания хорошо описывается тремя экспоненциальными компонентами. При охлаждении ниже 140 К проявлялась четвертая компонента, связанная с оже-рекомбинацией. Температурную эволюцию констант скоростей

затухания авторы объясняли в рамках четырехуровневой модели, включающей уровни темного экситона, поверхностного дефекта, светлого экситона и дефекта на интерфейсе ядро/оболочка.

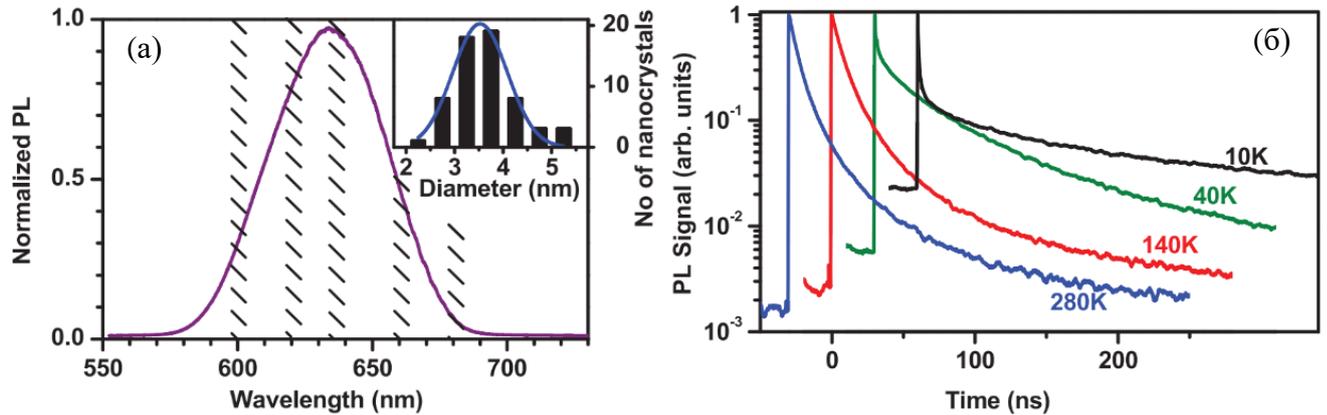


Рисунок 1.10 – (а) Спектр ФЛ InP/ZnS при 140 К. (б) Кривые затухания свечения на длине волны 637 нм при разных  $T$  [90]

Модель тонкой структуры экситона в КТ, описывающая вырождение и расщепление основного состояния на оптически активные (светлые) и пассивные (темные) уровни, была впервые предложена для описания свойств нанокристаллов CdSe [91, 92], но также применялась и для объяснения наблюдаемых закономерностей в оптических явлениях для InP [51, 93]. В работе [20] эта концепция привлекалась и для интерпретации закономерностей люминесценции КТ InP/ZnS. Было исследовано несколько образцов с различными диаметрами ядра InP от 2.4 до 3.3 нм и толщиной оболочки около 2 нм, обладающими свечением в диапазоне от 2.45 до 1.9 эВ (Рисунок 1.11а). При понижении  $T$  в спектрах наблюдали низкоэнергетические полосы, сдвинутые относительно максимума на величину около 300 мэВ, причем их интенсивность уменьшалась с ростом размера КТ (Рисунок 1.11б). Эту эмиссию соотнесли с глубокими ловушками. Также наблюдалось смещение максимума ФЛ в область более высоких энергий, которое для образца размером 2.9 нм представлено на рисунке 1.11в. Оно описывалось соотношением Варшни [77] с параметрами  $E_g(0) = 2.019$  эВ,  $\alpha_1 = 5.8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К и  $\alpha_2 = 320$  К, которые согласуются с данными обсужденной выше работы [22].

Исследование температурно-зависимой кинетики затухания ФЛ показало, что наблюдаемые особенности обусловлены процессами с участием светлых разрешенных и темных спин-запрещенных состояний. Энергетический зазор  $\Delta E$  между этими двумя низшими экситонными уровнями уменьшается с 16 до 5 мэВ при увеличении размера ядра. Также наблюдалось наличие верхнего светлого уровня в тонкой структуре, располагающегося в диапазоне от 40 до 147 мэВ над дублетом светлого и темного состояний.

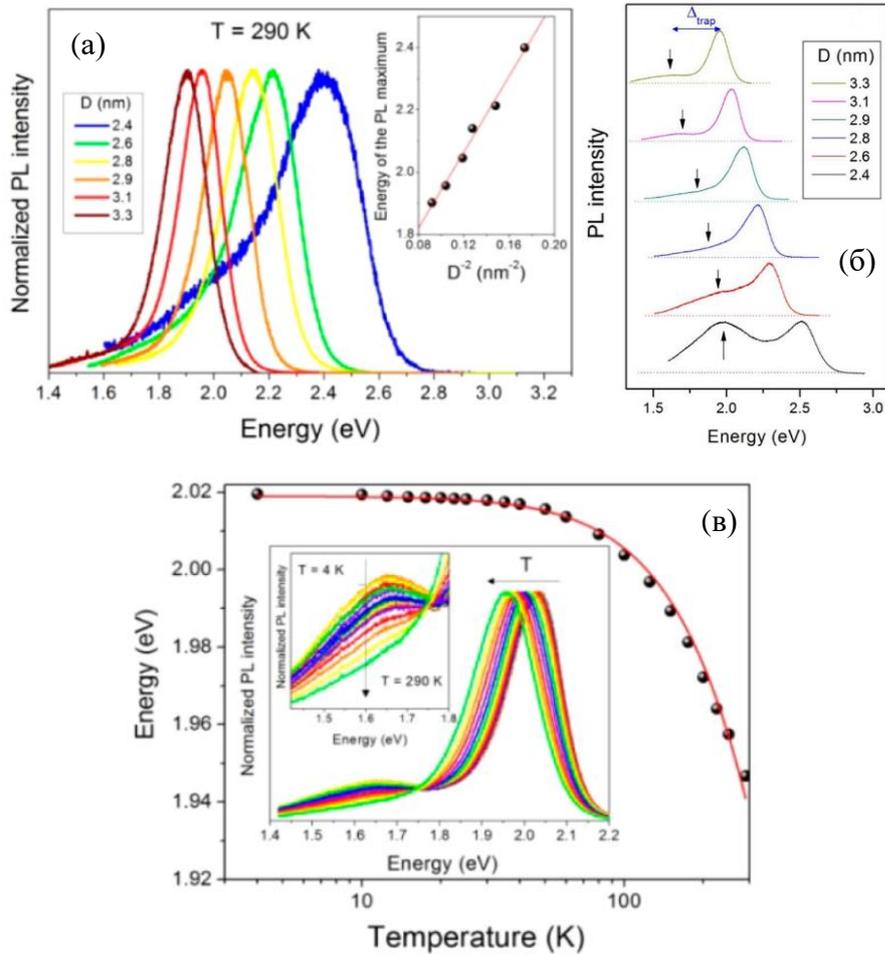


Рисунок 1.11 – Спектры ФЛ образцов InP/ZnS различных размеров при (а) 290 К и (б) 4.2 К. (в) Температурная зависимость энергии максимума и спектра свечения для образца КТ 2.9 нм [20]

#### 1.4 Влияние дефектов на энергетическую структуру и оптические свойства КТ

Известно, что в сравнении с нанокристаллами на основе кадмия или свинца, спектры люминесценции ансамблей КТ фосфида индия характеризуются большей полушириной. При этом линии, соответствующие одному нанокристаллу в ансамбле, для указанных материалов имеют близкие значения. Указанная проблема рассматривается в работе [94]. Авторы исследуют коллоидные квантовые точки на основе InP, отличающиеся методами синтеза и способами пассивации поверхности, которые используются с целью увеличения квантового выхода ФЛ. В частности, они синтезировали нанокристаллы InP, которые характеризуются чрезвычайно слабой ФЛ [18, 47], а также использовали два распространенных способа повышения их люминесцентных свойств: наращивание оболочки ZnS [16, 18, 25, 65] и обработка в растворе плавиковой кислоты HF [51, 54].

На рисунке 1.12 представлен стоксов сдвиг люминесценции для указанных разновидностей InP, что указывает на наличие нескольких путей излучательной релаксации в

этом материале. Величина стоксова сдвига коррелирует с уширением спектров возбуждения фотолюминесценции коллоидов InP, что свидетельствует о наличии процесса излучательной рекомбинации с участием мелких ловушек. Если глубина ловушек ( $\Delta E$  на рисунке 1.12) отличается от нанокристалла к нанокристаллу, то следует ожидать широкую полосу свечения для ансамбля КТ с достаточно узким распределением по размерам. Эксперименты по исследованию переходного поглощения и время-разрешенной фотолюминесценции показали, что это свечение обусловлено рекомбинацией локализованных дырок и свободных электронов. Методом двумерной электронной спектроскопии была проанализирована динамика возбужденных носителей заряда в фемтосекундном диапазоне для КТ InP и InP/ZnS. Указанный подход относится к спектроскопии третьего порядка, для которой сигнал пропорционален четвертой степени дипольного момента перехода, а не второй, что характерно для всех разновидностей линейной спектроскопии. Таким образом, он позволяет разрешить спектральные особенности, которые размываются в линейных спектрах этих материалов за счет быстрой динамики релаксации. Полученные результаты свидетельствуют о существовании множества близко расположенных электронных состояний в одной КТ. Указанное утверждение согласуется с данными работы [20], где предполагается расщепление электронной структуры КТ InP/ZnS на темное экситонное состояние и множество вышележащих светлых состояний.

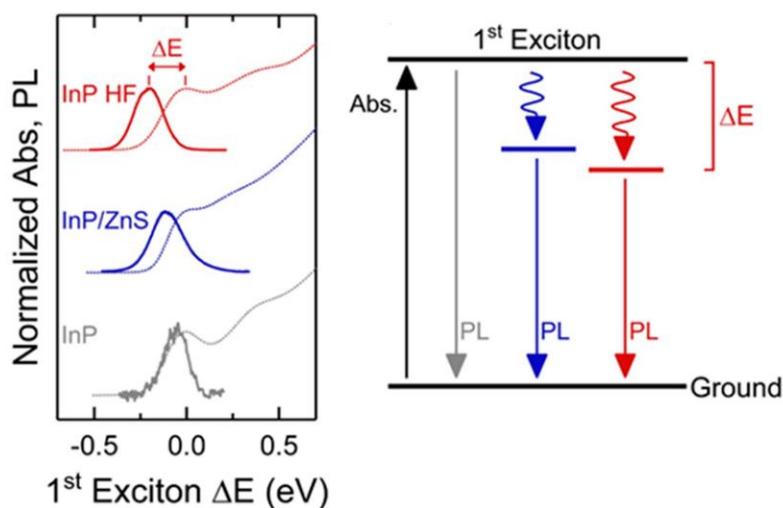


Рисунок 1.12 – Стоксов сдвиг для различных КТ на основе InP [94]

Результаты применения рамановской спектроскопии указывают на рост беспорядка в структуре обработанных с помощью HF и допированных Zn нанокристаллов InP по сравнению с исходным состоянием, что сопровождается увеличением стоксова сдвига эмиссии. Данный факт указывает на связь между колебательными свойствами InP и их свойствами как эмиттеров. Исследование образцов с помощью метода анализа протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) позволило установить, что рост InP в присутствии

солей Zn приводит к его захвату внутрь нанокристалла, причем цинк вероятнее всего замещает атомы In, а не внедряется в кристаллическую решетку. В случае фотоокисления InP, эффект затрагивает не только поверхность нанокристаллов, но и приводит к интеркаляции ионов  $O^{2-}$  внутрь КТ. Роль экситон-фононного взаимодействия оценивалась путем анализа карт квантовых биений (quantum-beating maps) для двумерной электронной спектроскопии, которые показали, что электронные состояния в КТ InP/ZnS связаны с колебаниями кристаллической решетки сильнее, чем в нанокристаллах InP.

Также на основе расчетов в рамках метода функционала плотности было исследовано влияние дефектов  $Zn_{In}$ , представляющих собой замещение атомов In атомами Zn, на электронные и оптические свойства модельной наночастицы  $In_{92}P_{68}$ . Положение дефекта изменяет плотность электронных состояний вблизи максимума валентной зоны (VBM), который показан синей стрелкой на рисунке 1.13. Внутренний дефект замещения приводит не только к модификации вышеуказанных уровней, но и к образованию состояния внутри запрещенной зоны (обозначение IGS на рис. 1.13), которое располагается над валентной зоной и отмечено пурпурной стрелкой. Это состояние характеризуется орбитальной плотностью, локализованной вблизи атома Zn, и в зависимости от положения замещаемого атома In находится выше потолка валентной зоны (обозначение VBM на рис. 1.13) на 50–250 мэВ. Резюмируя полученные данные, авторы [94] отмечают важную роль химической предистории в оптических свойствах нанокристаллов InP. То есть в зависимости от методов синтеза и обработки активные в эмиссии электронные состояния различаются, что обусловлено атомным беспорядком внутри самого нанокристалла, связанным с дефектами решетки.

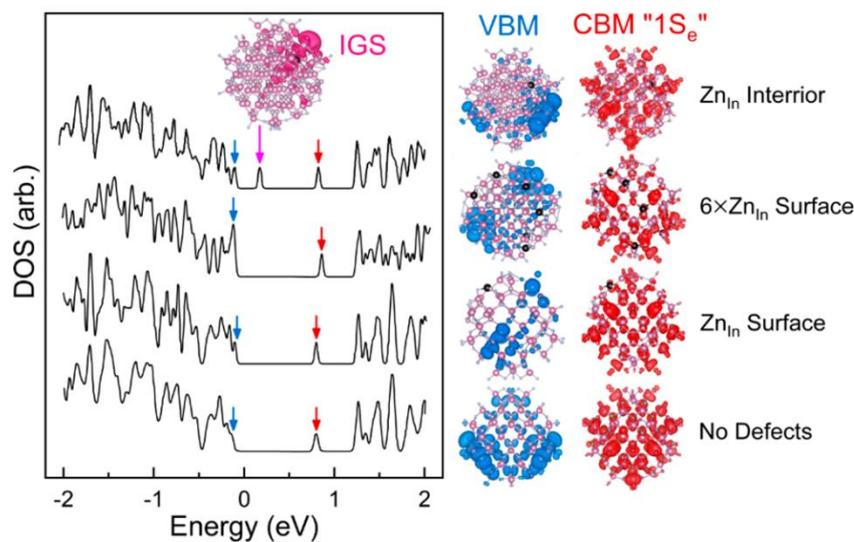


Рисунок 1.13 – Плотность состояний для наночастиц  $In_{92}P_{68}$  с различным положением дефекта  $Zn_{In}$  (сверху-вниз): один атом Zn внутри, 6 на поверхности, один на поверхности, без дефекта

Недавно было теоретически проанализировано влияние поверхностных оборванных связей (DB) на энергетическую структуру и оптические свойства квантовых точек InP и InP/ZnS [95]. Расчеты проводились с помощью теории функционала плотности на основе подхода гибридного функционала в сочетании с кластерными моделями. Пример модели кластера  $(\text{InP})_{119}\text{H}_{158}$  диаметром 2.29 нм представлен на рисунке 1.14а. Было показано, что при увеличении размера кластеров InP энергия высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) возрастает, а низшей вакантной молекулярной орбитали (LUMO) уменьшается, причем для второй изменение больше в 1.5 раза. Уровни дефектов при этом не зависят от размера частиц. Оборванная связь на сформированной атомами индия поверхности кластера (In-DB) играет роль донора, а соответствующий ей энергетический уровень -3.947 эВ лежит ниже LUMO на 0.7 эВ для кластера размером 2.29 нм. При увеличении размера InP щель между уровнями DB и LUMO уменьшается, и при 11 нм их энергии совпадают.

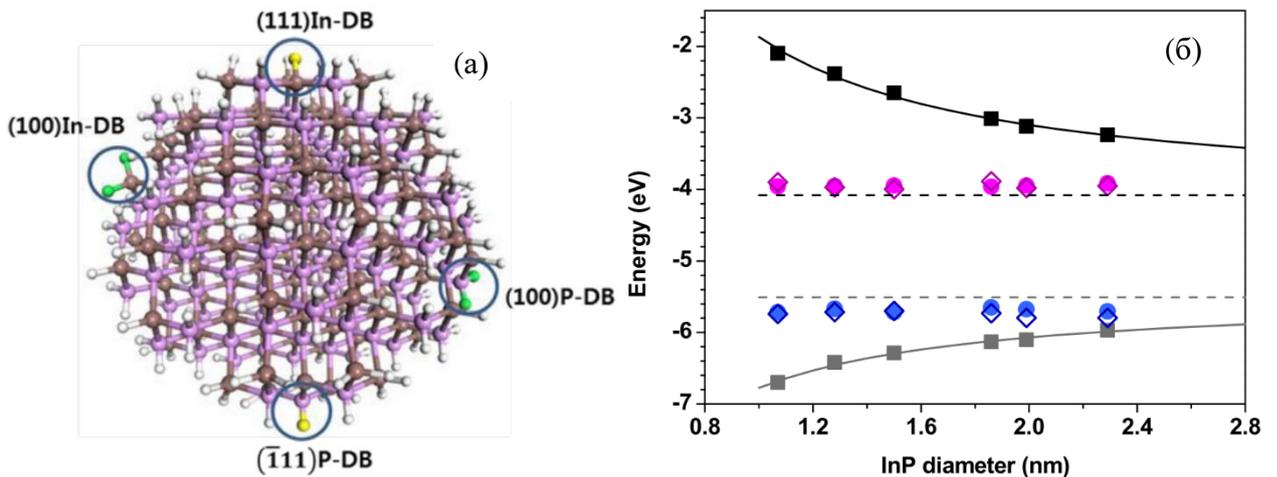


Рисунок 1.14 – (а) Модель кластерной структуры  $(\text{InP})_{119}\text{H}_{158}$  диаметром 2.29 нм; In, P и H показаны соответственно коричневыми, розовыми и белыми сферами. (б) Энергетические уровни HOMO (серый), LUMO (черный), In-DB (розовый) и P-DB (синий) [95]

Оборванная связь на сформированной атомами фосфора поверхности кластера (P-DB) играет роль акцептора и формирует менее глубокий по сравнению с In-DB дефектный уровень, который располагается на 0.27 эВ выше энергии HOMO для КТ диаметром 2.29 нм. Энергетический уровень -5.717 эВ для P-DB соответствует энергии HOMO для InP размером 4.7 нм. Таким образом, авторы делают вывод, что для крупных нанокристаллов P-DB не оказывают существенного влияния на уменьшение квантового выхода по сравнению с In-DB. В то же время, анализ оборванных связей с помощью полуэмпирического метода [96] приводит к противоположным результатам. Согласно указанной работе, уровень P-DB имеет большую

глубину залегания, чем In-DB, и располагается внутри ЗЗ для всего диапазона размеров квантовых точек InP.

Предполагается, что неактивированные поверхностные дефекты, образованные оборванными связями атомов In и P, вносят вклад в люминесценцию КТ. Свечение, обусловленное оборванными связями атомов In, возникает в результате перехода между уровнями In-DB и НОМО, а вызванная оборванными связями атомов P люминесценция – между уровнями LUMO и P-DB. Влияние температуры на спектры ФЛ нанокристаллов InP, синтезированных по методике [56], а также расчетные зависимости для энергии излучательных переходов через уровни оборванных связей от ширины запрещенной зоны представлены на рисунке 1.15. Свечение, связанное с In-DB, имеет меньшую энергию по сравнению с излучательной рекомбинацией через P-DB во всем диапазоне размеров. На экспериментальных спектрах при 10 К выделяются два широких пика при 593 и 675 нм. Первый из них смещается при повышении температуры до 300 К на 0.062 эВ, что совпадает с теоретическим значением для объемного InP [97], и приписывается переходу между уровнями НОМО-LUMO (межзонной люминесценции). Второй относят к переходам через уровни In-DB. Люминесценция с участием связанных с P-DB состояний проявляется вблизи первого пика и влияет на его уширение и асимметрию. Пространственное распределение плотности энергетических уровней оборванных связей In-DB и P-DB сильно локализовано на гранях кластера, сформированных соответствующими атомами [95]. Следовательно, оборванные связи могут играть роль ловушек.

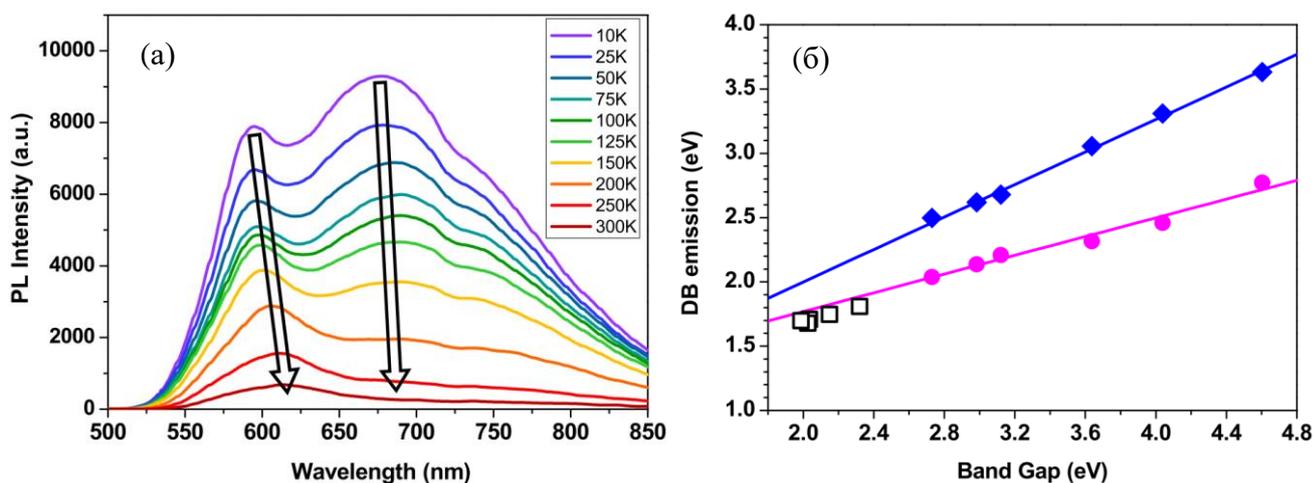


Рисунок 1.15 – (а) Спектры ФЛ нанокристаллов InP при указанных температурах. (б) Расчетные зависимости энергии люминесценции через уровни In-DB (розовый) и P-DB (синий). Пустые символы – экспериментальные данные [95]

Авторы работы [95] также теоретически исследовали влияние на оптические свойства поверхностной пассивации нанокристаллов InP за счет наращивания оболочки. В частности, они

проследили за изменением состояния оборванных связей после покрытия нанокристаллов путем рассмотрения стадии промежуточной пассивации. С этой целью был сконструирован частично пассивированный кластер InP/ZnS, у которого часть поверхностных атомов ядра из InP не связана с оболочкой. Модельный кластер имел структуру  $(\text{InP})_{34}(\text{ZnS})_{46}\text{H}_{110}$  с размером ядра 1.5 нм, где только 86% поверхностных атомов ядра  $(\text{InP})_{34}$  покрыты оболочкой ZnS, а 14% остаются непассивированными, что соответствует средней толщине оболочки 0.23 нм (тоньше монослоя). Ширина запрещенной зоны такого кластера уменьшается до 2.943 эВ по сравнению с 3.637 эВ для ядра из  $(\text{InP})_{34}$  за счет распространения волновых функций электрона и дырки в область оболочки, что уменьшает степень квантового ограничения [98]. Энергия уровня LUMO уменьшается от -2.650 до -2.961 эВ, а уровня НОМО увеличивается от -6.287 до -5.904 эВ. Наряду с этим энергия уровня In-DB возрастает с -3.946 до -3.203 эВ, а уровня P-DB уменьшается от -5.715 до 5.818 эВ. В этих случаях состояния, соответствующие оборванным связям, сближаются по энергии с уровнями LUMO/НОМО. Пространственное распределение плотности энергетических уровней оборванных связей становится менее локализованным. Также возрастает сила осциллятора переходов через уровни оборванных связей. Таким образом, предполагается, что люминесценция, связанная с уровнем In-DB, должна наблюдаться вблизи основного пика межзонной эмиссии и влиять на его уширение, а относящееся к уровню P-DB излучение еще ближе по энергии к межзональному переходу и практически неотличимо от него [95].

### 1.5 Композиционные структуры с КТ

Уникальные свойства КТ позволяют использовать их в широком диапазоне приложений, одним из которых является конструирование функциональных конвертирующих оптических сред с настраиваемыми спектральными характеристиками для использования в системах освещения, оптоэлектронике, сенсорных устройствах и биомедицинской визуализации. Однако, синтез биосовместимых нанокристаллов на основе InP, обладающих высоким квантовым выходом люминесценции в синей области спектра, остаётся нерешенной проблемой [18, 25], что ограничивает диапазон получаемых цветовых характеристик. Одним из возможных путей решения является создание композитов на основе КТ InP/ZnS и наноструктурированного оксида алюминия (ААО), полученного методом анодирования. ААО обладает высокой удельной поверхностью, гидрофильностью, а также собственной люминесценцией в синей области спектра [26, 27], что делает его подходящей матрицей для иммобилизации водорастворимых нанокристаллов и получения биосовместимых композитов с возможностями дальнейшей функционализации и настраиваемыми во всем видимом диапазоне цветовыми характеристиками.

В работе [99] было проведено исследование свойств КТ CdSe/ZnS, осаждённых в пористые мембраны оксида алюминия. Композиты готовились окунанием мембран в растворы

КТ различных размеров с последующей сушкой и промыванием. Движущей силой процесса выступал капиллярный эффект. Мембраны характеризовались синей ФЛ в диапазоне 400–600 нм с широким максимумом в области 444 нм. Это свечение приписывается ионизированным кислородным вакансиям и примесям, сформированным щавелевой кислотой. Спектры люминесценции свидетельствуют о сохранении эмиссии КТ после осаждения. Красное смещение максимума на 4 нм для одного из образцов авторы связали с агрегацией частиц в нанопорах оксида.

Люминесценция CdSe-CdS/ZnS, встроенных в мембрану оксида алюминия с размерами пор 0.2 мкм и толщиной 60 мкм, была изучена посредством конфокальной микроскопии в работе [100]. На основе экспериментального и теоретического анализа спектров ФЛ композита с различными концентрациями нанокристаллов авторы сделали вывод о наличии в пористом оксиде фотонной зонной структуры, модулирующей излучение КТ. После их встраивания в пористый оксид также наблюдался красный сдвиг максимума свечения нанокристаллов, который оказался пропорционален интенсивности возбуждающего света. Предполагается, что указанный эффект вызван фононами, образующимися в результате релаксации возбужденных носителей с высокоэнергетических состояний. В случае коллоидного раствора тепло быстро рассеивается дисперсионной средой, тогда как встроенные в мембрану КТ нагреваются, что приводит к уменьшению ширины ЗЗ.

В работе [101] представлена методика иммобилизации КТ CdSe/ZnS на мембранах пористого оксида алюминия, позволяющая функционализировать полученные структуры за счет свободных аминогрупп. Закрепление нанокристаллов на поверхности осуществлялась за счет реакций обмена лигандами. Процедура была проведена для трёх видов КТ с различной цветностью излучения. Полученные композиты демонстрировали интенсивную ФЛ и сохраняли свои свойства в течение года. Отмечается, что полученные структуры могут быть использованы для различных диагностических применений, таких как мультипараметрический иммуноанализ, детектирование дезоксирибонуклеиновой и рибонуклеиновой кислот, неорганических материалов или газов.

В качестве матрицы также могут выступать и полимерные материалы. В частности, путем помещения нанокристаллов с лигандами в виде жирных кислот в матрицу полиметилметакрилата были синтезированы гибкие композиционные пленки с InP/ZnS [102]. Образцы с инкорпорированными КТ различных размеров, характеризующимися максимумами полос эмиссии на 490 и 590 нм, проявляли эффект ферстеровского переноса энергии от более мелких частиц, выполняющих роль доноров, к более крупным – акцепторам (Рисунок 1.16а). Эффективность этого процесса составляла около 80 % и практически не изменялась с температурой. Комбинированная двухслойная пленка, содержащая КТ, излучающие в красном и

зеленом спектральных диапазонах, использовалась в качестве люминофора-конвертера для создания источника белого света. С этой целью она помещалась на синий светодиод, свечение которого частично преобразовывалось нанокристаллами. Спектр такого устройства, а также фотография его излучения представлена на рисунке 1.16б. Полученный белый светодиод имел высокий индекс цветопередачи 89.30 и коррелированную цветовую температуру 2298 К.

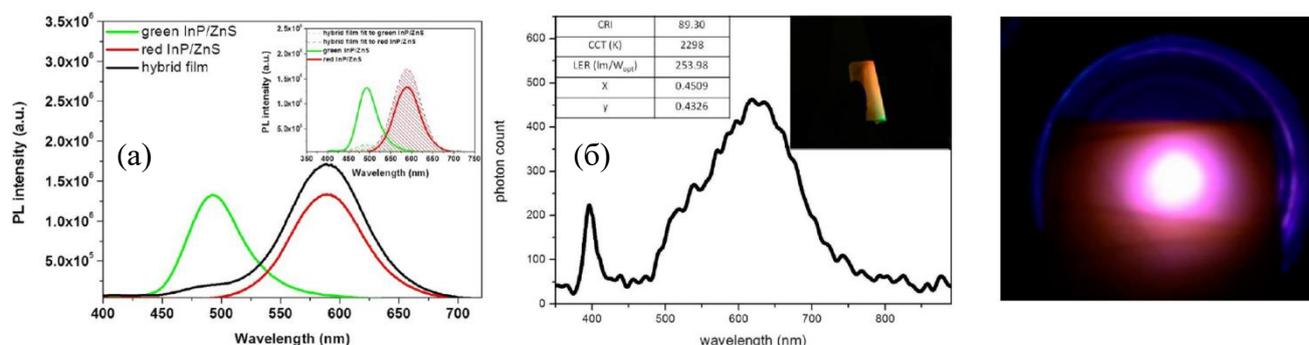


Рисунок 1.16 – (а) Спектры ФЛ донорных (зеленый), акцепторных (красный) и гибридных (черный) пленок. (б) Люминесценция и внешний вид белого светодиода на основе гибридной пленки [102]

## 1.6 Выводы и постановка задач

На основе анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. Развитая поверхность нанокристаллов приводит к формированию энергетических состояний, выполняющих роль ловушек, с участием которых происходит быстрая безызлучательная релаксация носителей заряда и понижение квантового выхода люминесценции. Два наиболее распространенных способа пассивации указанных состояний заключаются в обработке в растворе плавиковой кислоты и в наращивании широкозонной оболочки, в частности, ZnS. Наибольшая эффективность люминесценции КТ фосфида индия регистрируется для структур ядро/оболочка.

2. Длина волны люминесценции InP/ZnS может варьироваться в более широких по сравнению с КТ на основе халькогенидов кадмия пределах. Относительно низкая токсичность, высокий квантовый выход, широкий спектр поглощения и перестраиваемая от синего до ближнего инфракрасного диапазона узкая полоса люминесценция делает КТ InP/ZnS перспективными для создания светодиодов, люминофоров-конвертеров, лазеров, сенсоров и биомедицинских применений.

3. Исследования фотолюминесценции нанокристаллов InP/ZnS в диапазоне от 2 до 525 К указывают на наличие излучательных каналов различной природы, связанных с энергетическими состояниями экситонных возбуждений и дефектов. Для всех образцов с увеличением

температуры наблюдается красное смещение полосы свечения, обусловленное экситон-фононным взаимодействием. Описание указанного эффекта выполняется преимущественно с использованием модели Варшни.

4. Теоретические расчеты в рамках метода функционала плотности указывают на существенную роль соответствующих дефектам энергетических уровней в люминесценции нанокристаллов InP/ZnS. Показано, что оборванные связи атомов In на поверхности ядра создают донорные состояния. Оборванные связи атомов P на поверхности, а также внутренние дефекты  $Zn_{In}$ , представляющие собой дефекты замещения In атомами Zn, приводят к формированию акцепторных уровней.

К началу работ над диссертацией известные исследования, посвященные полупроводниковым нанокристаллам InP/ZnS, главным образом были сфокусированы на совершенствовании методик их получения [16–19]. Природа, механизмы и закономерности процессов поглощения и излучения в КТ различного размера и с разным типом стабилизирующего покрытия до сих пор остаются дискуссионными и требуют дополнительного изучения [20]. Анализ температурных зависимостей оптических свойств InP/ZnS был представлен статьями, в которых рассматривалась фотолюминесценция образцов, были изучены ее кинетические особенности и влияние температуры на спектральные характеристики излучения [21–24]. В научной литературе отсутствовали работы, посвященные анализу параметров экситон-фононного взаимодействия с привлечением данных оптического поглощения. К тому же не были развиты количественные подходы, которые бы учитывали параметры размерного распределения нанокристаллов в реальных ансамблях при изучении спектральных характеристик и их изменений в условиях варьирования температуры. Для повышения эффективности излучательных процессов фундаментальный и практический интерес представляет также анализ механизмов температурного тушения люминесценции в нанокристаллах InP/ZnS, который не был представлен в известных работах к началу диссертационных исследований. Отсутствие надежных методов синтеза биосовместимых наноструктур на основе InP с высоким квантовым выходом люминесценции в синей области спектра [18, 25] ограничивает диапазон получаемых цветовых характеристик функциональных конвертирующих оптических сред для использования в системах освещения, оптоэлектронике, сенсорных устройствах и биомедицинской визуализации. Одним из возможных путей решения является создание композитов на основе КТ InP/ZnS и нанопористого оксида алюминия, обладающего высокой удельной поверхностью, гидрофильностью, а также собственной люминесценцией в синей области спектра [26, 27]. Исходя из анализа литературных данных и современного состояния научных знаний в области оптических и люминесцентных свойств КТ InP/ZnS была сформулирована цель диссертационной работы – проанализировать спектральные

особенности и установить температурные закономерности процессов поглощения и эмиссии оптического излучения с участием экситонных и дефектных энергетических состояний в квантовых точках ядро/оболочка InP/ZnS и в наноструктурах на их основе.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать спектры оптического поглощения (ОП) и фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллов InP/ZnS различного размера и с различным типом стабилизирующего покрытия в диапазоне от 6.5 К до комнатной температуры (RT).

2. Идентифицировать наблюдаемые оптические переходы в спектрах поглощения и свечения исследуемых КТ, выполнить оценку параметров электрон-фононного взаимодействия на основе анализа температурного поведения измеренных спектральных характеристик.

3. Проанализировать термостимулированные процессы в механизмах люминесценции нанокристаллов InP/ZnS с участием экситонных и дефектных состояний, а также с учетом распределения параметров КТ в ансамбле.

4. Создать композиционные люминофоры на основе нанопористых матриц оксида алюминия с исследуемыми квантовыми точками, изучить люминесцентные свойства полученных структур и возможности варьирования их цветовых характеристик.

## 2 ОБРАЗЦЫ, АТТЕСТАЦИЯ КТ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В главе приведено описание образцов, экспериментальных установок, методик проведения измерений и обработки полученных результатов. Приведены оптические спектры КТ, структурные и колебательные свойства нанокристаллов на основе InP. Представлена характеристика образцов с помощью методов динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии.

### 2.1 Квантовые точки InP/ZnS

Квантовые точки InP/ZnS маркировок DS-72a (КТ-1) и DS-72b (КТ-2) были синтезированы ФГУП «НИИ прикладной акустики» (г. Дубна, Московская область) и представляют собой водные коллоидные растворы нанокристаллов трехслойной структуры. Ядро из InP, оболочка – ZnS, стабилизирующее покрытие из модифицированной полиакриловой кислоты.

Квантовые точки InP/ZnS маркировок 500 (КТ-3) и 600 (КТ-4) также изготовлены в ФГУП «НИИ прикладной акустики» и имеют аналогичную структуру. Однако, в качестве покрытия выступает гетеробифункциональный полимер на основе поливинилпирролидона (PVP) [103].

Паспортные данные синтеза от производителя на вышеописанные образцы представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики квантовых точек InP/ZnS

Образец	КТ-1	КТ-2	КТ-3	КТ-4
Маркировка производителя	DS-72a	DS-72b	КТ500	КТ600
Форма поставки	Дисперсия			
Концентрация, мг/мл	40	48.4	100	100
Растворитель	Вода			
Модификатор поверхности (покрытие)	Модифицированная полиакриловая кислота		PVP;-COO <sup>-</sup> ; противоион тетраметиламмоний	
Длина волны флуоресценции, нм	513	588	500	601
Ширина пика на полувысоте, нм	40	75	57	67
Квантовый выход, %	13	10	5	21

Спектры оптического поглощения и нормированные на максимальные значения спектры флуоресценции КТ, предоставленные производителем, показаны на рисунках 2.1 и 2.2 соответственно.

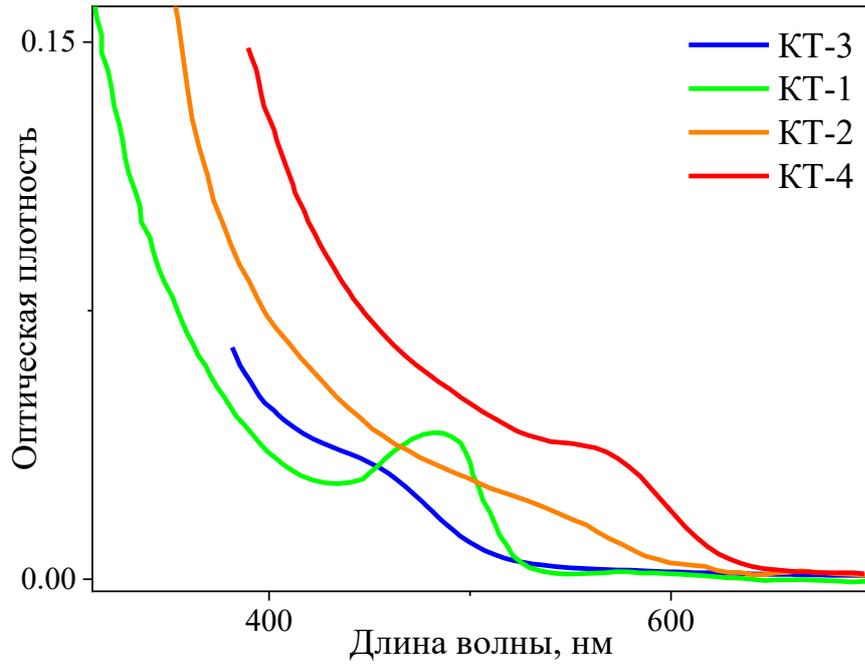


Рисунок 2.1 – Спектры ОП исследуемых образцов КТ по данным производителя

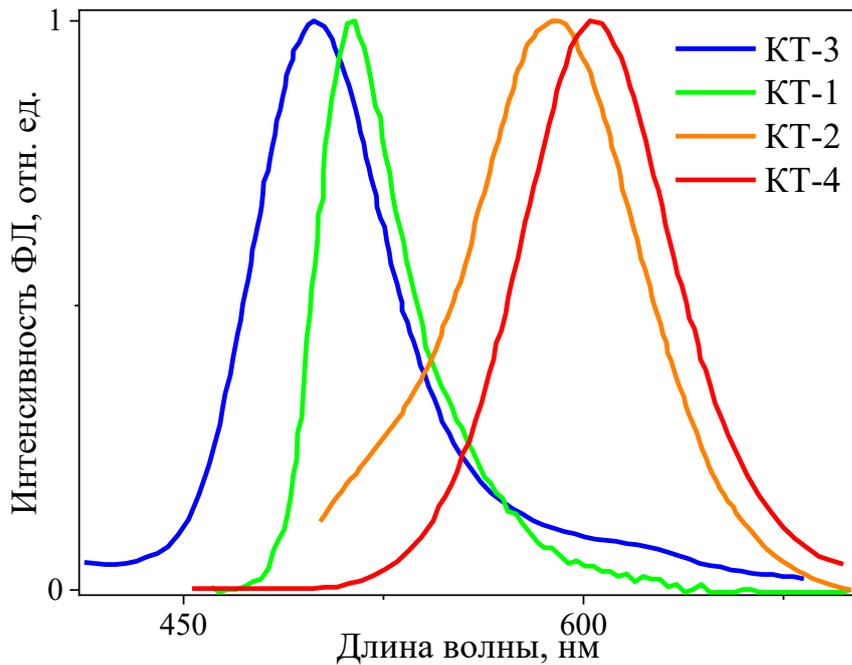


Рисунок 2.2 – Нормированные спектры ФЛ исследуемых образцов КТ по данным производителя

Методика синтеза исследуемых нанокристаллов InP/ZnS основана на реакции галогенида индия и аминофосфина [25]. 100 мг (0.45 ммоль) хлорида индия (III) и 300 мг (2.2 ммоль) хлорида цинка (II) смешиваются в 5 мл (15 ммоль) технического олеиламина. Реакционную смесь перемешивают и подвергают дегазации при 120 °С в течение часа, а затем нагревают до 180 °С в инертной атмосфере. При достижении указанной температуры в смесь быстро впрыскивается

0.45 мл (1.6 ммоль) трис(диэтиламино)фосфина, в результате чего запускается синтез нанокристаллов. Для формирования оболочки через 20 минут в раствор медленно инжектируется насыщенный триоктилфосфин сульфид TOP-S (2.2 моль/л). Через 60 минут температура смеси повышается до 220 °С. Через 150 минут в раствор вводится 0.7 мл стехиометрического TOP-S (2.2 моль/л) и температура повышается до 240 °С. Через 180 минут медленно инжектируется 0.5 г стеарата цинка в 2 мл октадецена и температура повышается до 260 °С. Реакция заканчивается через 210 минут после инжектирования источника фосфора. По окончании реакции смесь охлаждается, нанокристаллы InP/ZnS осаждаются этанолом и растворяются в хлороформе. Для варьирования размеров нанокристаллов вместо хлорида используются также бромид и иодид индия (III). Изображения синтезированных по вышеописанной методике образцов InP до и после покрытия оболочкой ZnS, полученные Tessier M.D. и др. в работе [25] с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), приведены на рисунке 2.3. Для неактивированных нанокристаллов средний размер составляет 3.2 нм. После наращивания оболочки диаметр возрастает до 6 нм, что свидетельствует о формировании покрытия толщиной около 1.5 нм. Максимум люминесценции образца InP/ZnS приходится на длину волны 620 нм.

Снимки исследуемых образцов КТ-1 и КТ-3, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 к.т.н. Карабаналовым М. С. в ИНМТ УрФУ, представлены на рисунках 2.4 и 2.5. Частицы имеют форму, близкую к сферической. Для некоторых КТ разрешается атомарная структура, которая свидетельствует об их кристаллической природе. Межплоскостное расстояние находится в диапазоне 0.32–0.34 нм, что указывает на ориентацию частиц в направлении  $\langle 111 \rangle$  структуры сфалерита и согласуется с данными независимых работ по InP/ZnS [71, 104–106]. Оценка среднего размера нанокристаллов на снимках ПЭМ составляет 3 нм для КТ-1 и 3.7 нм для КТ-3.

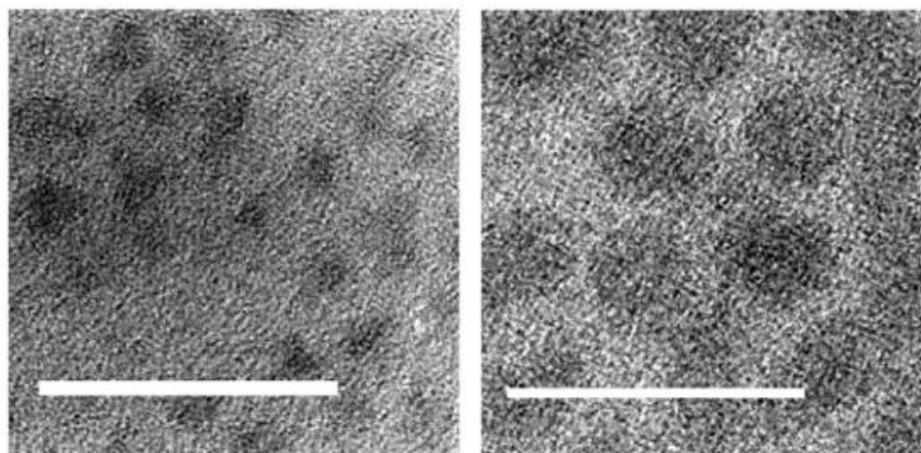


Рисунок 2.3 – ПЭМ-изображение нанокристаллов InP (слева) и InP/ZnS (справа). Масштаб составляет 20 нм [25]

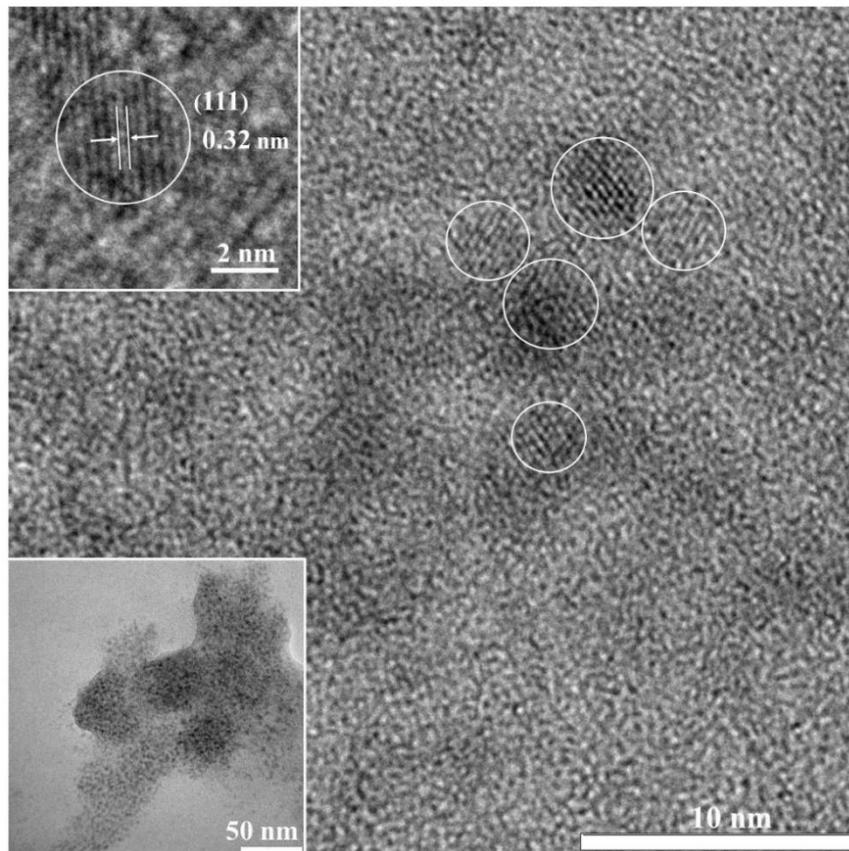


Рисунок 2.4 – ПЭМ-изображение образца КТ-1 в различных масштабах

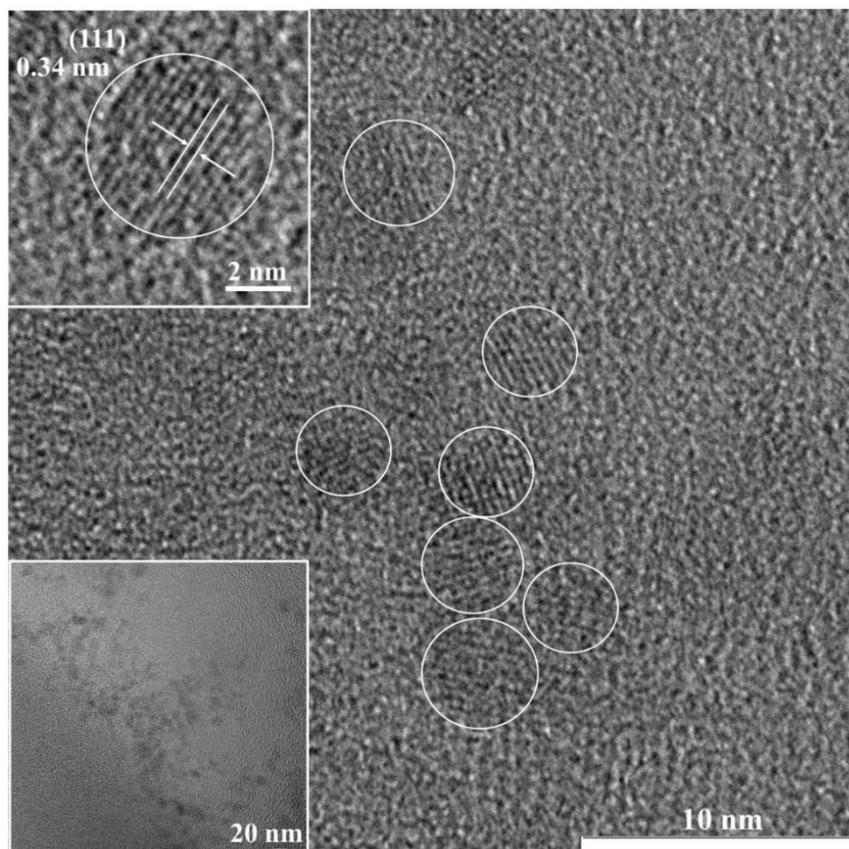


Рисунок 2.5 – ПЭМ-изображение образца КТ-3 в различных масштабах

Исследуемые образцы и квантовые точки InP/ZnS, полученные тем же способом, характеризуются кристаллической решеткой сфалерита, характерной для объемного фосфида индия. Данные рентгеновской дифракции для неактивированных нанокристаллов InP и покрытых оболочкой ZnS, полученные в работе [25], представлены на рисунке 2.6. Положения дифракционных максимумов для объемного InP соответствуют  $26.28^\circ$ ,  $30.44^\circ$ ,  $43.58^\circ$ ,  $51.61^\circ$ ; для объемного ZnS –  $28.56^\circ$ ,  $33.09^\circ$ ,  $47.51^\circ$ ,  $56.29^\circ$ . После наращивания оболочки наблюдаемые полосы, относящиеся к InP, смещаются в сторону рефлексов от ZnS, что, вероятно, объясняется небольшим рассогласованием постоянных решетки этих материалов.

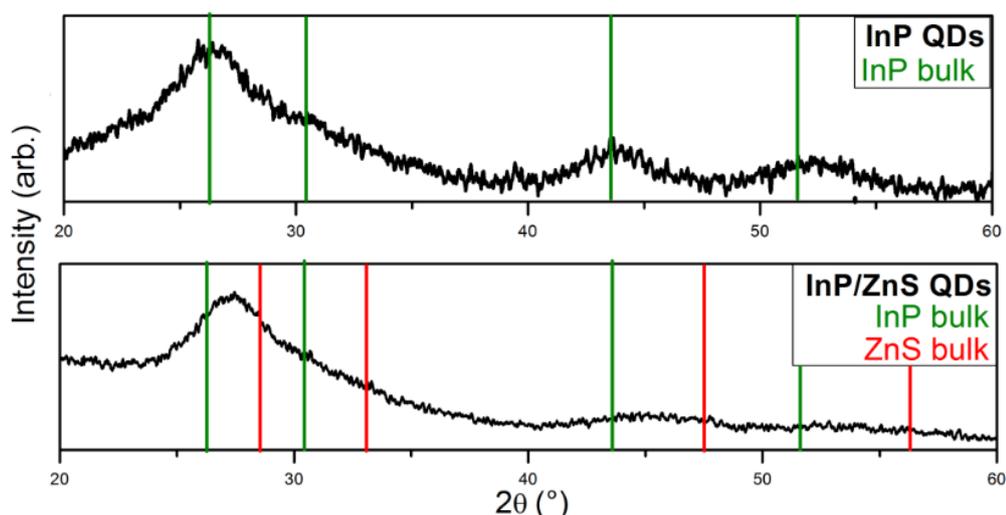


Рисунок 2.6 – Рентгенограмма нанокристаллов InP (сверху) и InP/ZnS (снизу) [25]

Спектры комбинационного рассеяния для КТ на основе InP с различными типами пассивации поверхности, в том числе наращиванием оболочки в соответствии с вышеописанной методикой, полученные Janke E.M. и др. в работе [94], представлены на рисунке 2.7. Обработка поверхности нанокристаллов InP приводит к уширению полос, наблюдаемых в спектрах комбинационного рассеяния. Предположительно, данный эффект является следствием образования в пассивированных нанокристаллах внутренних дефектов кристаллической решетки [94]. Спектр образца исходного InP (обозначен As-Synth. на рис. 2.7) с учетом размерно-зависимого уширения соответствует объемному монокристаллу. Полосы при  $310$  и  $340$   $\text{см}^{-1}$  относят к продольным (LO) и поперечным (TO) оптическим фононам. Покрытые оболочкой нанокристаллы (Core-Shell на рис. 2.7) характеризуются резонансом при  $350$   $\text{см}^{-1}$ , который соответствует LO фононам ZnS и перекрывается с сигналом от InP. Кроме того, для всех нанокристаллов с различным типом пассивации поверхности в спектрах проявляется низкочастотная мода при  $150$   $\text{см}^{-1}$ , которая хорошо согласуется с данными о продольных акустических фононах в InP.

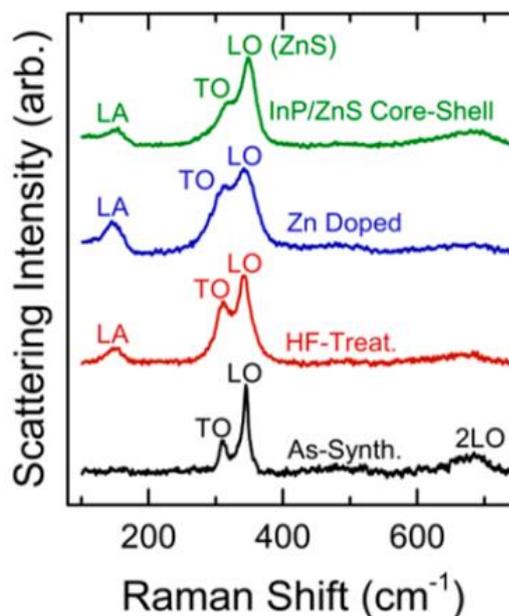


Рисунок 2.7 – Спектры рамановского рассеяния нанокристаллов на основе InP [94]

Гидродинамический диаметр частиц в ансамблях КТ-1 и КТ-2 исследовался посредством метода динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.). Измерения были выполнены в ИХТТ УрО РАН к.х.н. Кузнецовой Ю. В. при непосредственном участии диссертанта. В качестве источника излучения использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм. Детектор рассеянного излучения располагался под углом 173° по отношению к прошедшему лучу. Измерения проводили при температуре 25 °С. Исходные растворы разбавлялись для установления пределов, в которых результаты измерения не будут зависеть от концентрации исследуемого вещества. Указанное поведение наблюдалось при разбавлении в 10 раз и более для КТ-1 и в 5 раз и более для КТ-2. Полученные количественные распределения гидродинамического диаметра представлены на рисунке 2.8. Также была исследована стабильность коллоидных систем путем измерения дзета-потенциала (электрокинетического потенциала). Значения составляют -55 и -40 мВ для образцов КТ-1 и КТ-2, соответственно, что свидетельствует о высокой стабильности растворов.

Для КТ-3 и КТ-4 информация о распределении нанокристаллов по размеру предоставлена производителем. Данные были получены методом ДРС при измерении дисперсий, разбавленных в 20 раз по отношению к исходной концентрации. Соответствующие данные, отражающие зависимость числа частиц от гидродинамического диаметра, представлены на рисунке 2.8. Средний размер для КТ-3 с учетом массы частиц составляет 59 нм, для КТ-4 – 79 нм.

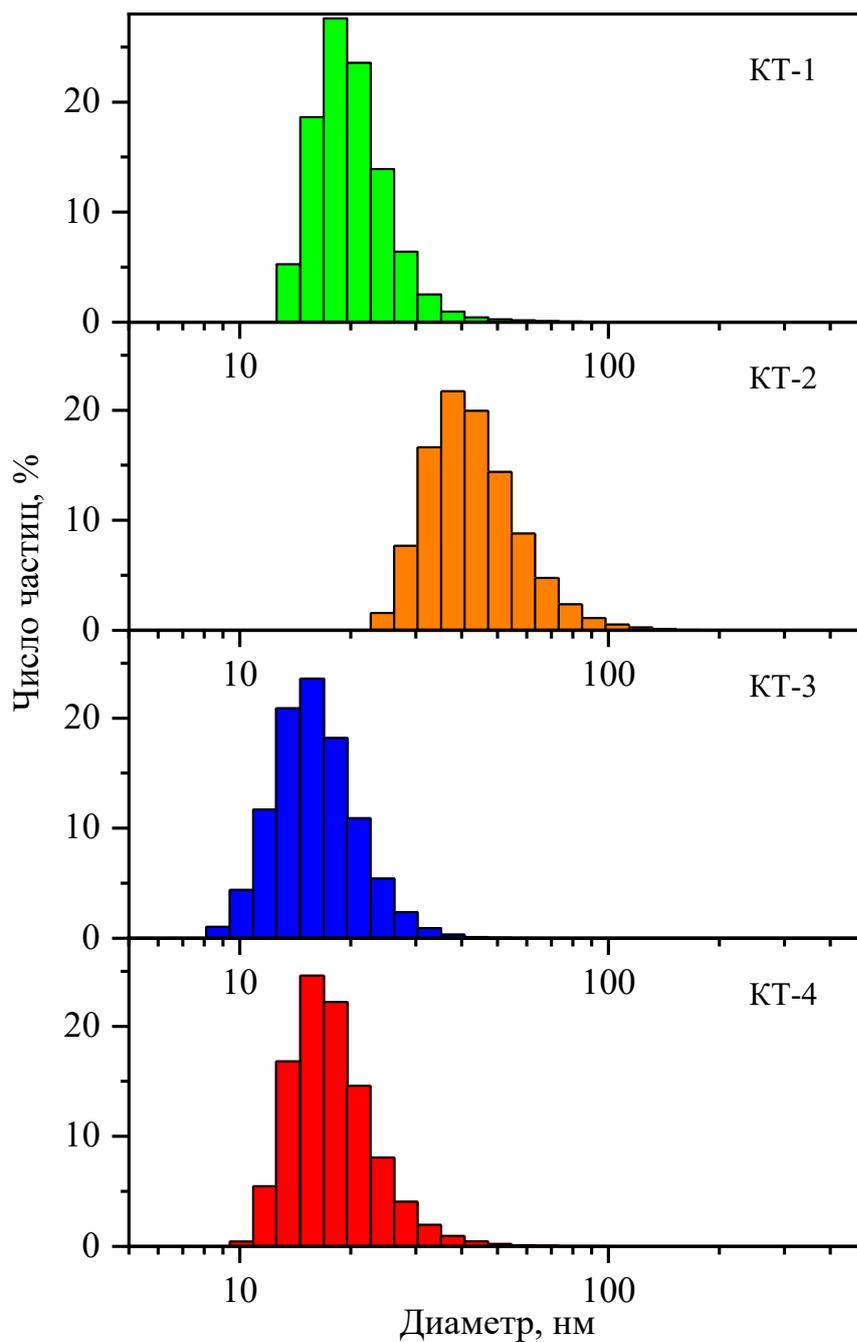


Рисунок 2.8 – Распределения по размерам для водных растворов КТ InP/ZnS, полученные методом динамического рассеяния света

Таблица 2.2 – Параметры распределения образцов КТ по гидродинамическому диаметру

Образец	КТ-1	КТ-2	КТ-3	КТ-4
Средний диаметр, нм	20.7	44.7	16.6	18.5
Мода, нм	18.2	37.8	15.7	15.7
Полуширина, нм	9.5	26.0	8.9	9.4

## 2.2 Используемое оборудование и методики измерений

### 2.2.1 Спектроскопия оптического поглощения

Регистрация спектров оптического поглощения проводилась с использованием сканирующего двухлучевого спектрофотометра UV-2450 (Shimadzu, Япония). Все измерения проводились для диапазона длин волн от 190 до 900 нм при скорости сканирования 225 нм/мин. Шаг сканирования и спектральная ширина щели составляли 0.5 и 2 нм соответственно. Фотометрическая точность в единицах оптической плотности равнялась  $\pm 0.002$  в диапазоне 0–0.5 и  $\pm 0.004$  в диапазоне 0.5–1.0.

Исследование спектров ОП при комнатной температуре проводилось для растворов и пленок КТ InP/ZnS. Для образцов в виде растворов использовалась квадратная кварцевая микрокювета с длиной оптического пути 1 см. Требуемый объем образца составлял 0.8 мл. Пленки КТ формировались путем осаждения капель растворов объемом несколько десятков или сотен микролитров на кварцевые подложки размером 1x1 см и толщиной 1 мм.

Исследование концентрационных зависимостей ОП нанокристаллов было выполнено для водных растворов с концентрациями  $c$  от 48.4 до 0.04 г/л для КТ-1 и КТ-2, а также с концентрациями от 100 до 0.00005 г/л для КТ-3 и КТ-4. Базовая линия регистрировалась без образца, далее измерялась зависимость оптической плотности  $D$  от длины волны падающего света для пустой кюветы, а затем для кюветы с раствором.  $D$  раствора определялась как разность спектров кюветы с раствором и пустой кюветы.

При регистрации спектров поглощения пленок предварительно измерялось поглощение пустой подложки. Базовая линия записывалась с установленным держателем, поскольку он отсекает часть падающего пучка. Затем на подложке формировалась пленка КТ InP/ZnS и измерялись спектры ОП полученного образца.  $D$  пленки определялась как разность спектров подготовленного образца и чистой подложки.

Для измерения спектров ОП в диапазоне от 6.5 К до комнатной температуры была собрана измерительная система на базе спектрофотометра Shimadzu UV-2450 и криогенной установки. Для этого из отделения для образцов спектрофотометра была демонтирована платформа для крепления держателей. Чтобы криостат был закреплён на необходимой высоте, обеспечивающей прохождение светового пучка через исследуемый объект, совместно с к.ф.-м.н. Вохминцевы А.С. был изготовлен специальный держатель, надёжно фиксирующий его на поверхности оптического стола.

Исследование температурной зависимости ОП проводилось для пленок КТ на кварцевой подложке. Спектры регистрировались при следующих температурах: 6.5, 10, 20, 30, 40, 50, 60,

70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 296 К. Перед измерениями регистрировалась базовая линия для собранной установки без образца в криостате.

### **2.2.2 Измерительный комплекс для исследования фото- и термостимулированной люминесценции в широком температурном диапазоне**

Исследование спектров свечения фото- и термостимулированной люминесценции в диапазоне температур от 6.5 до 340 К выполнялось с помощью измерительной системы, оптическая схема которой представлена на рисунке 2.9. Для возбуждения или облучения образца использовался светоизлучающий диод (СИД) с максимумом интенсивности излучения на длине волны 372 нм (1), ультрафиолетовый (УФ) лазер DTL-389QT производства «Лазер-компакт» с длиной волны излучения 263 нм (2) или дуговая дейтериевая спектральная лампа ЛД (Д) (3). Для формирования возбуждающего пучка в случае СИД и лампы применялся конденсор (4). Излучение проходило через оптические фильтры 450SP (Edmund Optics, США) или УФС-1 (Электростекло, Россия) (5) и фокусировалось на образце (6). При использовании лазера свет проходил через кварцевую призму (7) для отделения длинноволновых гармоник, отражался от алюминиевого зеркала (8) и попадал на образец. Подложка с исследуемыми КТ располагалась в держателе или была закреплена в криостате Janis CCS-100/204N (9) под углом  $45^\circ$  как к падающему излучению, так и к регистрирующему тракту. Люминесцентный сигнал образца собирался конденсором и через фильтры ЖС-11 или БС-4 (Электростекло, Россия) (10) попадал на входную щель спектрографа Andor Shamrock SR-303i-B (11). Излучение раскрадывалось в спектр дифракционной решеткой с плотностью штрихов  $150 \text{ мм}^{-1}$ , установленной в автоматическую турель (12), и детектировалось ПЗС-матрицей Andor Newton<sup>EM</sup> DU970P-BV-602 (13). Измерительная система была смонтирована на оптическом столе (Standa, Латвия). Спектр излучения СИД, а также спектры пропускания фильтров УФС-1, 450SP и ЖС-11 представлены на рисунке 2.10.

Модель DTL-389QT представляет собой твердотельный лазер с диодной накачкой на кристалле иттрий-литиевого фторида, легированном неодимом ( $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ ), неперестраиваемый, одномодовый, работающий в импульсном режиме с акустооптической модуляцией добротности. Лазер генерирует импульсное излучение с длиной волны 263 нм, 527 нм и 1053 нм, а также непрерывное – в диапазоне 804–810 нм, работает в режимах с внешним (одиночный импульс – 10 кГц)/внутренним ( $1 \pm 0.01$  кГц)/через интерфейс RS-232 (0.01–10 кГц) запуском. Средняя энергия лазерного излучения в импульсе в диапазоне частот 0.01–1 кГц составляет  $10 \pm 15 \%$  мкДж.

Спектрограф Shamrock SR-303i-B построен по схеме Черни-Тернера и использует тороидальную оптику. Диспергирующим элементом служат дифракционные решетки,

установленные в тройную автоматическую поворотную турель. Входная щель моторизирована и может быть настроена в диапазоне от 10 мкм до 2.5 мм. Имеется два выхода для светочувствительных узлов.

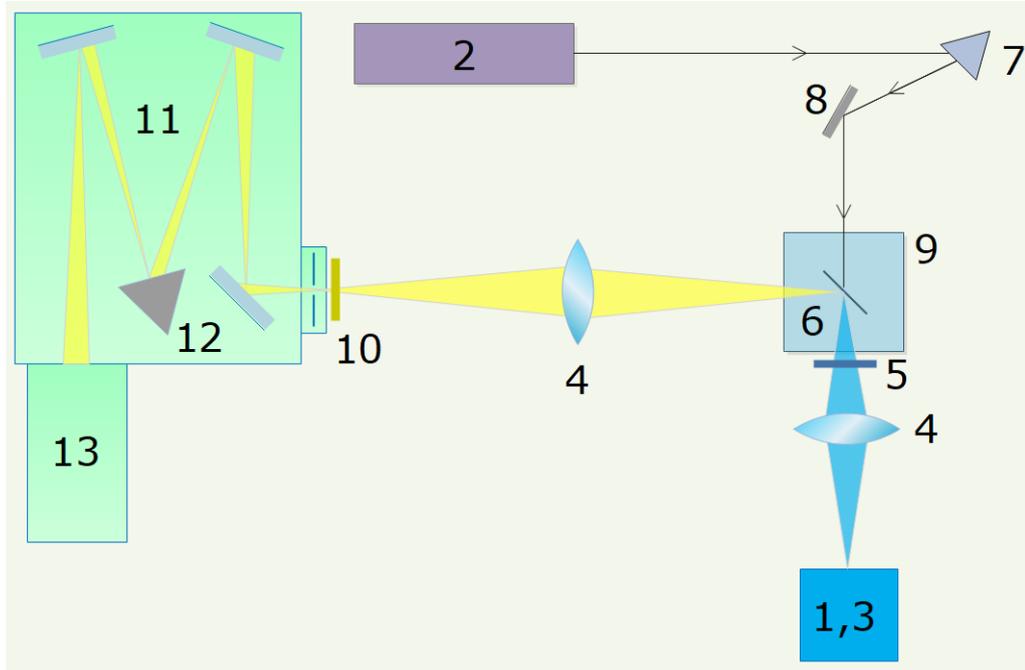


Рисунок 2.9 – Оптическая схема измерительного комплекса для исследования фото- и термостимулированной люминесценции в широком температурном диапазоне

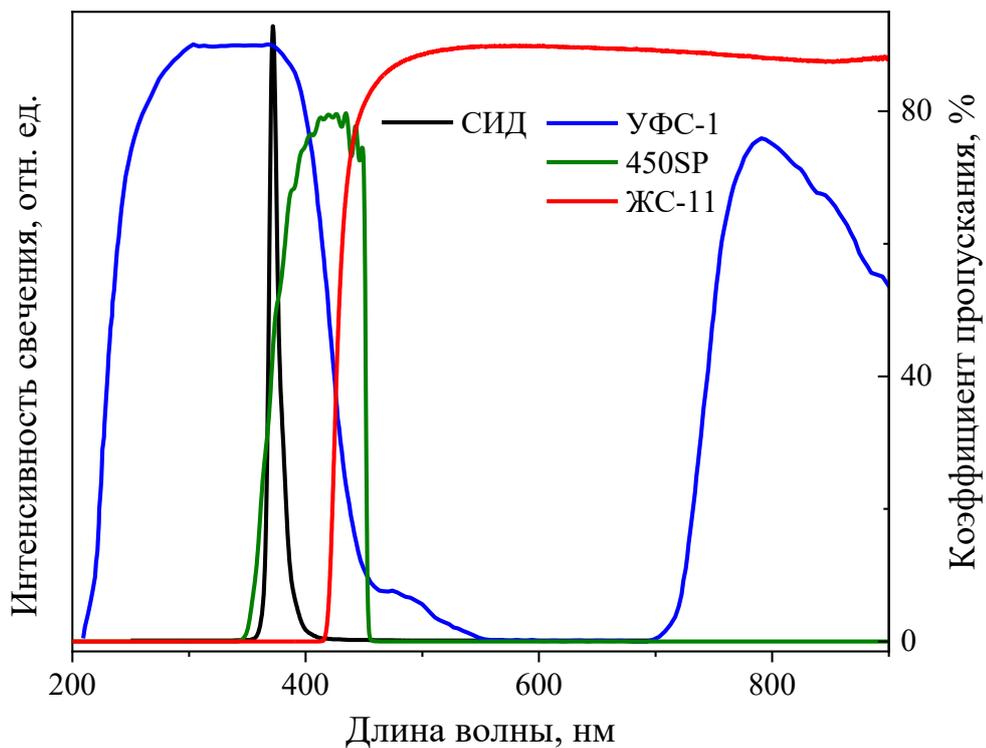


Рисунок 2.10 – Спектры используемых СИД и оптических фильтров

Детектор Newton<sup>EM</sup> DU970P-BV-602 представляет собой охлаждаемую ПЗС-матрицу с функцией электронного умножения (ЕМ). Данная технология позволяет посредством явления ударной ионизации умножать заряд каждого пикселя перед считыванием. Таким образом достигается высокая чувствительность, вплоть до регистрации единичных фотонов. Данная модель имеет конфигурацию матрицы 1600 x 200 пикселей с обратной подсветкой и оптимизирована для УФ-Вид диапазона спектра. Размер каждого пикселя составляет 16 x 16 мкм.

### **2.2.3 Система контроля температуры образцов**

Управление температурой исследуемых образцов осуществлялось с помощью криогенной системы на базе гелиевого криостата замкнутого цикла Janis модели CCS-100/204N (Sumitomo Cryogenics of America, США), оборудованного компрессором HC-4E1 (Sumitomo Cryogenics of America, США), температурным контроллером Model 335 (Lake Shore Cryotronics, США) и турбонасосной станцией HiCube 80 Eco (Pfeiffer Vacuum, Германия).

Гелиевый криостат замкнутого цикла Janis CCS-100/204N использовался для проведения широкого спектра оптических измерений, обеспечивая возможность контроля температуры образцов в диапазоне от 6.5 до 340 К. Для охлаждения образца в данном криостате применяется расширение и сжатие газообразного гелия в замкнутом контуре, основанное на термодинамическом цикле Гиффорда-МакМагона. В фазе расширения каждого цикла тепло удаляется из хладопровода, на котором фиксируется образец. Также на хладопроводе установлены нагреватель и датчик, которые используются для контроля температуры образца. Криостат может функционировать при любой пространственной ориентации. Вакуумный кожух криостата снабжён 4 кварцевыми окнами, которые обеспечивают пропускание оптического излучения в диапазоне 190–900 нм. Перед началом охлаждения криостат вакуумируется до достижения давления  $1 \cdot 10^{-4}$  мбар с помощью турбонасосной станции HiCube 80 Eco.

Для установления заданной температуры используется управляемый нагрев, осуществляемый контроллером Model 335 на базе цепи обратной связи, включающей резистивный нагреватель и датчик температуры, которые вмонтированы в тепловую станцию второй ступени. В качестве сенсора температуры выступает кремниевый диод модели DT-670B-CU, способный надежно функционировать в диапазоне 1.4–420 К. При работе в режиме с обратной связью контроллер использует алгоритм пропорционально-интегрально-дифференциального регулирования для управления мощностью нагревателя и задания необходимого температурного профиля.

## 2.2.4 Фотолюминесцентная спектроскопия

Регистрация спектров фотолюминесценции при комнатной температуре проводилась на люминесцентном спектрометре марки LS55 производства PerkinElmer (США). Спектры возбуждения и свечения измерялись в режиме флуоресценции для растворов КТ, помещённых в цилиндрическую кварцевую кювету с малой длиной оптического пути. Возбуждение образцов осуществлялось в диапазоне 200–515 нм излучением 150 Вт ксеноновой лампы, работающей в пульсирующем режиме с частотой 50 Гц. Поскольку измерение в используемом режиме производится одновременно с импульсом возбуждающего света ксеноновой лампы, то для исключения его влияния на результирующий спектр использовался встроенный фильтр UG5. Спектральная ширина щели возбуждения составляла 10 нм. Люминесценция регистрировалась в области 290–900 нм с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) R8630 или R928. Спектральная ширина щели выбиралась для обеспечения максимального сигнала. Длины волн свечения, возбуждения, а также используемые для исключения влияния на результат возбуждающего сигнала фильтры выбирались для каждого образца отдельно.

В диапазоне 6.5–296 К фотолюминесценция изучалась для КТ в виде пленок. Свечение ФЛ анализировалось с помощью спектрографа Shamrock SR-303i-B с дифракционной решеткой, характеризующейся плотностью штрихов в  $150 \text{ мм}^{-1}$  и максимумом эффективности при 500 нм, оснащенного охлаждаемой ПЗС-матрицей Newton<sup>EM</sup> DU-970P-BV-602 (Andor Technology). Ширина входной щели спектрографа составляла 50 мкм. Температура матрицы во время измерений поддерживалась при 193 К (-80 °С). Сигнал накапливался в диапазоне  $\lambda = 350\text{--}900 \text{ нм}$  и считывался в режиме full vertical binning (FVB). Для построения полученных кривых в энергетических координатах выполнялась спектральная коррекция, необходимая в случае использования дифракционной решетки, поскольку ее дисперсия линейна по длинам волн [107]. Контроль температуры образца осуществлялся с помощью вышеописанной криогенной системы. Спектры ФЛ записывались при следующих температурах: 6.5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 296 К. Представленные результаты были измерены при возбуждении светодиодом с максимумом интенсивности излучения на длине волны 372 нм. Его излучение фокусировалось конденсором в пятно 4 мм в диаметре, что обеспечивало плотность мощности возбуждения образца на уровне  $4.8 \text{ мВт/см}^2$ . Для исключения влияния возбуждающего света на результирующий спектр использовались 2 фильтра: перед образцом устанавливался фильтр 450SP, после образца – фильтр ЖС-11.

Измерение спектров люминесценции наноструктур InP/ZnS@AAO осуществлялось на спектрометре Perkin Elmer LS 55 в области 300–650 нм с использованием фильтра БС-4 при возбуждении излучением с длиной волны 270 нм. Ширина щелей возбуждения и свечения была

установлена в 10 и 5 нм соответственно. Скорость сканирования составляла 120 нм/мин, шаг сканирования – 0.5 нм, а напряжение на ФЭУ равнялось 650 В. Также измерения выполнялись с помощью спектрографа Andor Shamrock SR-303i-B при возбуждении УФ лазером DTL-389QT.

### 2.2.5 Измерение квантового выхода люминесценции

Измерение квантового выхода  $\Phi$  люминесценции осуществлялось путём сравнения эффективности свечения материала с известным значением  $\Phi$  и интересующего образца в одинаковых условиях [108–111]. При таком подходе квантовый выход образца определяется по формуле 2.1 [110, 112, 113]:

$$\Phi_x = \Phi_{st} \frac{F_x f_{st}(\lambda_{ex}) n_x^2}{F_{st} f_x(\lambda_{ex}) n_{st}^2}, \quad (2.1)$$

где  $F$  – площадь под скорректированной кривой спектра свечения, выраженной в числе фотонов;  $\lambda_{ex}$  – длина волны возбуждения;  $n$  – показатель преломления растворителя;  $x$  и  $st$  обозначают образец и стандарт,  $f(\lambda_{ex})$  – фактор поглощения, вычисляемый по формуле 2.2:

$$f(\lambda_{ex}) = 1 - T(\lambda_{ex}) = 1 - 10^{-D(\lambda_{ex})}. \quad (2.2)$$

В качестве стандарта был выбран Родамин 6Ж (Р6Ж) [112, 114–120]. Спектр его излучения находится в диапазоне длин волн, который соответствует исследуемым образцам КТ. Данные по квантовому выходу люминесценции Родамина 6Ж представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Значения квантового выхода Родамин 6Ж

Φ, %	Растворитель	Условия	Источник
92±2	вода	$\lambda_{ex} = 530$ нм	[115]
95±1.5	этанол	$\lambda_{ex} = 530$ нм	[115]
94	этанол	$\lambda_{ex} = 488$ нм	[115]
90±2	вода	$\lambda_{ex} = 530$ нм	[118]
95±0.5	этанол	$\lambda_{ex} = 530$ нм	[118]
91±8	вода	$\lambda_{ex} = 532$ нм	[112]
83±4	вода	$\lambda_{ex} = 500$ нм, формирование димеров	[112]
89±6	этанол	$\lambda_{ex} = 465–530$ нм	[120]
95	вода	$\lambda_{ex} = 488$ нм	[117]
95±1	этанол	$\lambda_{ex} = 490–530$ нм	[110]

Измерения спектров ФЛ проводились в диапазоне длин волн от 400 до 650 нм при возбуждении  $\lambda_{ex} = 370$  нм для водных растворов стандарта и образцов, характеризующихся

оптической плотностью около 0.05 на длине волны возбуждения. Концентрация Р6Ж составляла  $10^{-5}$  г/мл, что исключает тушение ФЛ [116]. Низкие значения оптической плотности позволяют пренебречь влиянием эффекта внутреннего фильтра и оставаться в области линейной пропорциональности между интенсивностью люминесценции и концентрацией анализируемого вещества [113, 121]. Спектральная ширина щелей возбуждения и свечения составляла 2.5 и 4.8 нм соответственно, скорость сканирования – 60 нм/мин, шаг сканирования – 0.5 нм.

Полученные спектры свечения были скорректированы для учета числа фотонов [110, 113, 122]. Для растворенного в воде Р6Ж в расчетах использовалось значение  $\Phi_{st} = 92\%$ . Определенные на основе результатов измерений значения величин, входящих в формулу (2.1), а также полученные квантовые выходы люминесценции для исследуемых образцов приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Квантовый выход исследуемых нанокристаллов

Величина	Р6Ж	КТ-1	КТ-2	КТ-3	КТ-4
$F$ , отн. ед.	$2.58 \cdot 10^7$	$8.59 \cdot 10^6$	$2.45 \cdot 10^6$	$1.94 \cdot 10^6$	$4.60 \cdot 10^6$
$D(\lambda_{ex})$	0.048	0.055	0.041	0.056	0.044
$f(\lambda_{ex})$	0.104	0.119	0.089	0.121	0.096
$\Phi$ , %	92	27	10	6	17

### 2.2.6 Спектрально-разрешенная термостимулированная люминесценция

Термостимулированная люминесценция (ТСЛ) исследовалась для пленок КТ InP/ZnS с помощью вышеописанного измерительного комплекса, см. раздел 2.2.2. Пленки формировались на кварцевых подложках размером 1x1 см и толщиной 1 мм путем испарения на их поверхности капель растворов исходных концентраций в объеме приблизительно 120 мкл. Используемые подложки не демонстрировали ТСЛ сигнала.

Образец охлаждался до температуры 7 К и облучался в течение 10 минут дуговой дейтериевой лампой ЛД(Д) (420 Вт, 1А) с использованием конденсора и фильтра УФС-1. Непосредственно после облучения при постоянной температуре измерялась зависимость интенсивности свечения образца от времени. Запись спектров ТСЛ проводилась при линейном нагреве КТ со скоростью 10 К/мин в диапазоне от 7 до 330 К. Для управления, мониторинга и записи температуры образца использовался виртуальный прибор «VI CrioCon» [D1], разработанный в среде LabView для контроллера Model 335.

Люминесцентный сигнал раскладывался в спектр дифракционной решеткой SR3-GRT-0150-0500 спектрографа Shamrock SR-303i-B, ширина входной щели которого была установлена

при 2500 мкм. Детектирование осуществлялось ПЗС-матрицей Newton<sup>EM</sup> DU970P-BV-602, охлажденной до температуры -80 °С. На ПЗС-матрице активировался режим электронного умножения. Величина этого параметра (EM DAC level) составляла 200, что соответствовало усилению сигнала люминесценции примерно в 100 раз. При регистрации послесвечения матрица работала в режиме кинетики и непрерывно накапливала сигнал с интервалом в 1 с в течение 40 минут. В течение нагрева матрица работала в том же режиме, а время экспозиции каждого спектра составляло 3 с. Таким образом за время регистрации одного спектра  $T$  образца изменялась на 0.5 К. Описанная методика использовалась для исследования КТ, в результате чего были получены 3D-зависимости для интенсивности термостимулированной люминесценции от длины волны и температуры образца.

### 2.2.7 Производная спектрофотометрия

Производная спектрофотометрия является эффективным методом, широко применяемым для разрешения слабо выраженных спектральных особенностей [123–126]. Она позволяет в явном виде выделить скрытые полосы поглощения за счет уменьшения их полуширины  $H$  и устранения нежелательного влияния фонового сигнала. Метод заключается в вычислении производных различного порядка от спектров поглощения аппаратными или численными способами, среди которых последние в настоящее время доминируют благодаря цифровому виду получаемых с приборов данных.

В случае идеальной аналитической полосы нулевые значения первой и всех нечетных производных, а также положения экстремумов на второй и на всех четных производных, соответствуют положению полос поглощения на исходной спектральной кривой. При перекрытии аналитических сигналов между собой и наложении фона указанные закономерности формируют основу для анализа спектров.

Реальные спектры характеризуются некоторым уровнем шума. В этой связи перед вычислением производной необходимо сглаживать экспериментальные данные, поскольку при увеличении порядка производной  $n$  отношение сигнал/шум уменьшается обратно пропорционально  $H^n$  [127]. Для снижения влияния шума расчет производных спектров выполнялся по алгоритму Савицкого-Голея, который чаще всего используют для численного дифференцирования спектров [124, 128–130]. Он основан на построении в окрестности каждой точки измерения аппроксимирующего полинома по методу наименьших квадратов. Указанный подход позволяет сгладить данные, сохраняя при этом форму спектра, и вычислить производные различных порядков. Размер окна сглаживания, задаваемого при расчете производной, устанавливался при максимальном значении, которое еще позволяет сохранить все спектральные особенности экспериментальных данных поглощения. Слишком большое его значение может

искажить исходную форму спектра, что приведет к неадекватной оценке положения полос поглощения. Как правило, при увеличении интервала усреднения сглаживание лучше, но при этом высота пиков уменьшается, а их ширина увеличивается. Иными словами, компромиссное значение окна сглаживания должно обеспечивать нужный уровень фильтрации высокочастотных шумов при сохранении тонкой структуры спектра.

Измеренные спектры ОП нанокристаллов InP/ZnS обрабатывались с помощью дифференцирующего фильтра Савицкого–Голея второго порядка с аппроксимирующим полиномом второй степени. Минимумы полученных таким образом производных спектров соответствовали положению полос поглощения в анализируемых спектрах КТ.

## 2.3 Оптические переходы и размерный эффект в поглощении КТ

### 2.3.1 Оптическое поглощение растворов и пленок InP/ZnS

Энергетическая структура элементарных возбуждений в полупроводниковых нанокристаллах проявляется в спектрах их оптического поглощения. На рисунках 2.11 и 2.12 представлены спектры ОП квантовых точек КТ-1, КТ-2, КТ-3 и КТ-4 для коллоидных растворов различных концентраций. Видно, что с уменьшением  $c$  оптическая плотность монотонно падает и в диапазон значений  $D = 0.1-3$  попадают различные участки спектра, что позволяет исследовать поглощение образцов в широком диапазоне длин волн.

КТ-1 (рисунок 2.11а) демонстрирует максимум на кривых 2–7 в диапазоне длин волн 450–480 нм, а на кривых 6–11 обнаруживается плечо в 240–270 нм. В случае раствора КТ-2 (рисунок 2.11б) на кривых а и 1–4 наблюдается плечо в интервале 490–570 нм, кроме того, на кривых 4–11 присутствуют плечи в областях 290–330 нм и 250–280 нм. Для образца КТ-3 (рисунок 2.12а) на кривых 1–5 имеется плечо в интервале 420–480 нм, а кривые 6–19 демонстрируют плечо в диапазоне 290–320 нм. КТ-4 (рисунок 2.12б) характеризуется плечом в области 530–590 нм, которое обнаруживается на кривых 1–7, а также плечом в интервале 300–330 нм, наблюдаемом на кривых 8–18.

Спектры оптического поглощения пленок КТ InP/ZnS представлены на рисунке 2.13. Кривые 1 и 2 соответствуют поглощению пленок КТ-1, полученных путем осаждения растворов с концентрациями 40 и 20 г/л соответственно на кварцевые подложки. Кривая 3 отражает поглощение пленки КТ-2, полученной осаждением раствора концентрацией 48.4 г/л. Спектры 4 и 5 для КТ-3 относятся к поглощению пленок, приготовленных осаждением раствора исходной концентрации в объемах 100 и 5 мкл. Кривые 6 и 7 демонстрируют поглощение пленок КТ-4, сформированных таким же образом, как и предыдущие два образца.

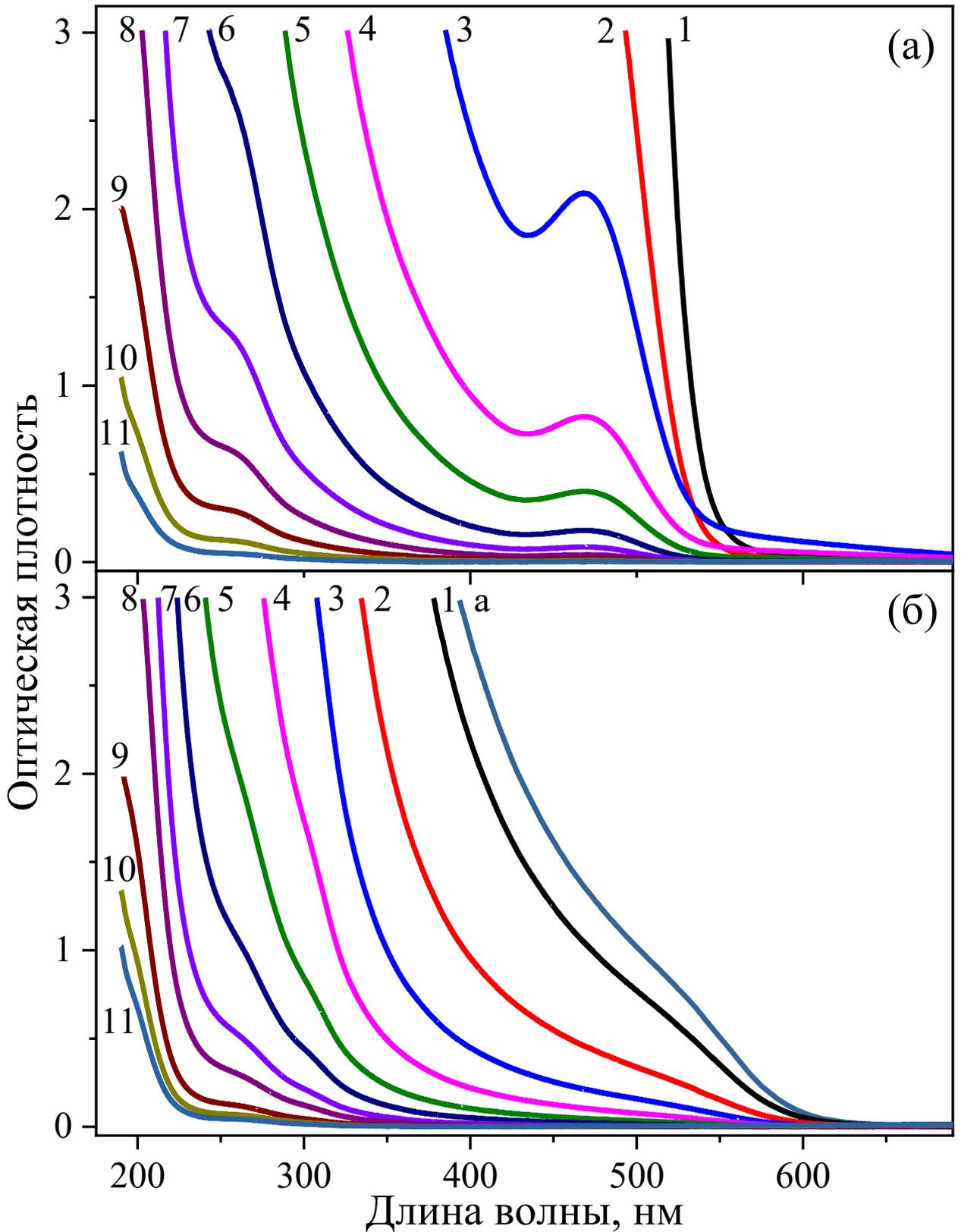


Рисунок 2.11 – Спектры ОП водных растворов КТ-1 (а) и КТ-2 (б) различных концентраций: (а) 48.4, (1) 40, (2) 20, (3) 10, (4) 5, (5) 2.5, (6) 1.25, (7) 0.63, (8) 0.31, (9) 0.16, (10) 0.08, (11) 0.04 г/л

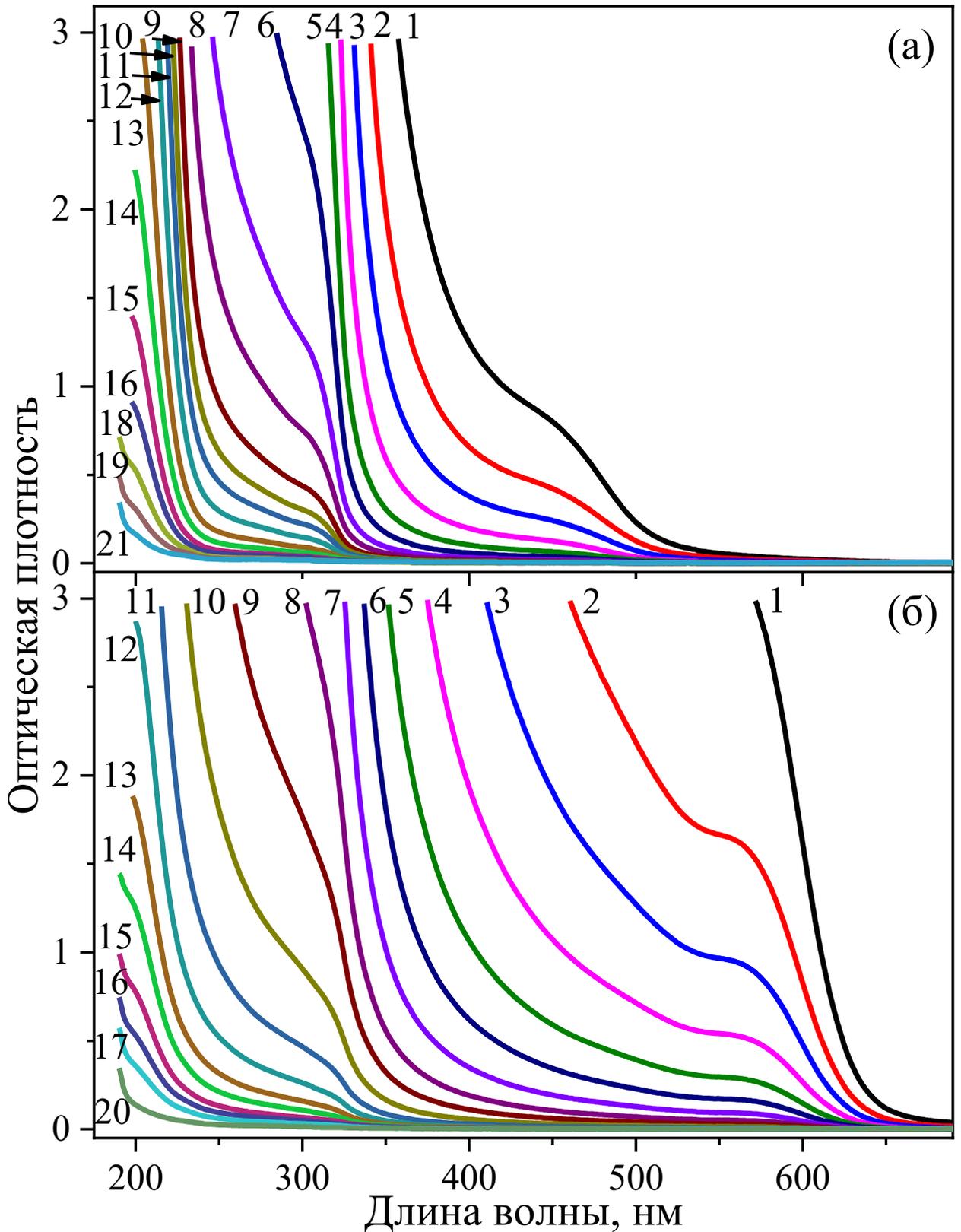


Рисунок 2.12 – Спектры ОП водных растворов КТ-3 (а) и КТ-4 (б) различных концентраций: (1) 100, (2) 50, (3) 25, (4) 12.5, (5) 6.25, (6) 3.13, (7) 1.56, (8) 0.78, (9) 0.39, (10) 0.2, (11) 0.1, (12) 0.05, (13) 0.024, (14) 0.012, (15) 0.006, (16) 0.003, (17) 0.0015, (18) 0.0008, (19) 0.0002, (20) 0.0001, (21) 0.00005 г/л

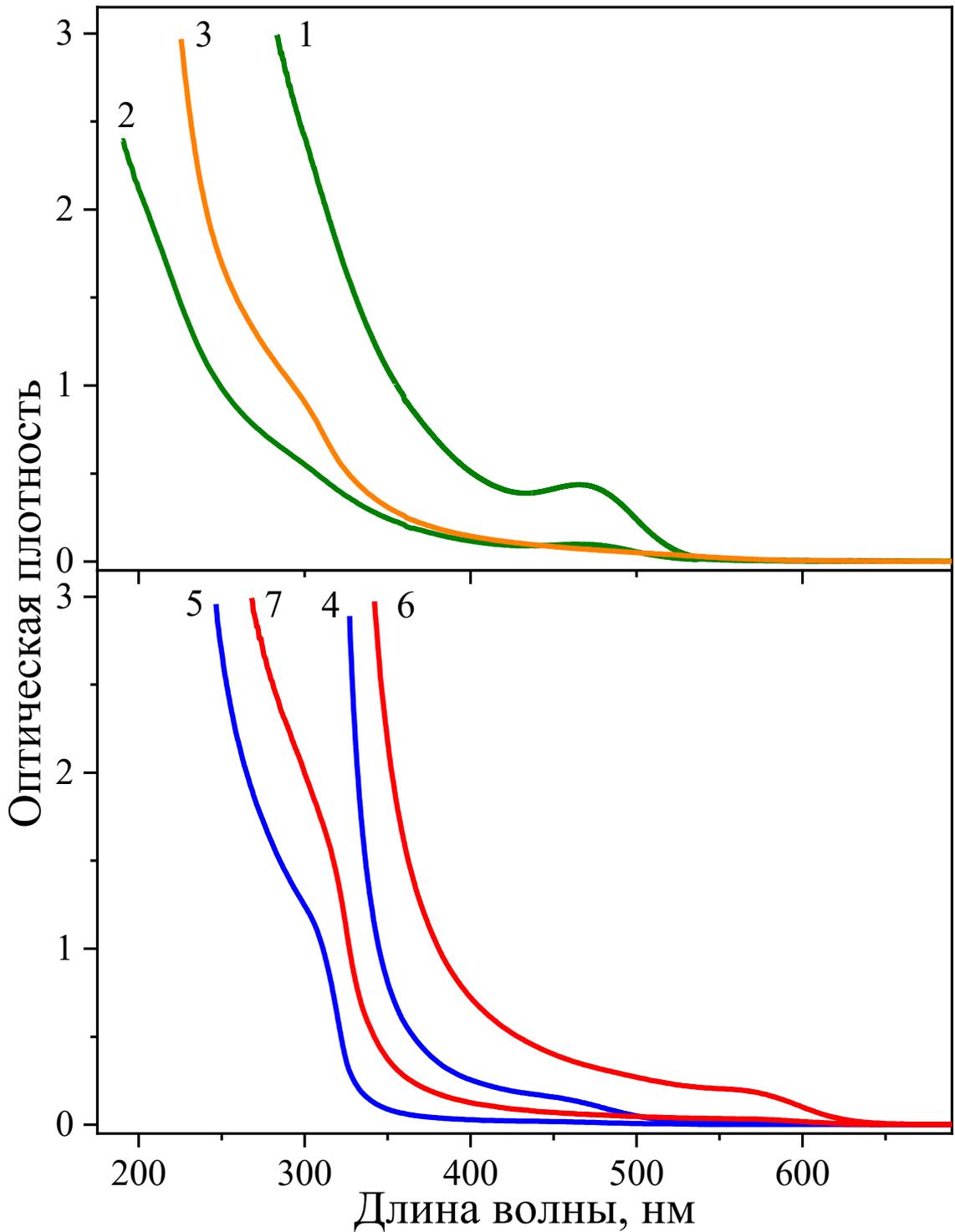


Рисунок 2.13 – Спектры ОП пленок InP/ZnS: КТ-1 (1, 2), КТ-2 (3), КТ-3 (4, 5) и КТ-4 (6, 7)

### 2.3.2 Концентрационные зависимости спектров ОП

Проанализируем концентрационные зависимости спектров ОП растворов КТ. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность определяется концентрацией поглощающих частиц [131–133]:

$$D = \varepsilon cl, \quad (2.3)$$

где  $\varepsilon$  называют молярным коэффициентом поглощения или молярным коэффициентом экстинкции,  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $c$  – концентрация светопоглощающих частиц,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см. Если концентрацию выразить в граммах растворенного вещества, содержащегося в 100 мл раствора, то основной закон светопоглощения можно представить в форме [131]:

$$D = a_s cl, \quad (2.4)$$

где  $a_s$  – удельный коэффициент (показатель) поглощения,  $100 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Зависимости  $D(c)$  на различных длинах волн для исследуемых растворов КТ представлены на рисунке 2.14. Они имеют линейный характер и свидетельствуют об отсутствии отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера (2.3). Следовательно, не происходит каких-либо физико-химических процессов и образования новых поглощающих частиц. Таким образом, растворы КТ являются стабильными в исследуемых диапазонах концентраций.

### 2.3.3 Удельный коэффициент поглощения КТ

Наклон представленных на рисунке 2.14 зависимостей позволяет определить удельный коэффициент поглощения  $a_s$  для определенной  $\lambda$ . Его спектральные зависимости были получены путем линейной аппроксимации  $D(c)$  образцов для каждой длины волны из исследованного диапазона. Рассчитанные указанным способом кривые, характеризующие оптическую плотность растворов КТ с концентрацией 1 г/100 мл при длине оптического пути в 1 см, представлены на рисунке 2.15.

Удельный коэффициент поглощения для исследуемых образцов изображён на рисунке 2.15а в полулогарифмической шкале, что позволяет оценить особенности поглощения исследуемых нанокристаллов в широком спектральном диапазоне. Во-первых, можно видеть, что участок резкого роста  $a_s$  для образцов КТ находится в разных интервалах длин волн и сдвигается в коротковолновую область в ряду КТ-4, КТ-2, КТ-1, КТ-3. При этом, для КТ-1 наблюдается выраженный максимум, в то время как для остальных КТ присутствует плечо (рисунок 2.15в). Это может быть связано с более широким распределением частиц по размерам в этих ансамблях.

Во-вторых,  $a_s$  ведет себя неодинаково для образцов, покрытых различными стабилизаторами. В паре КТ-1 и КТ-2, пассивированных модифицированной полиакриловой кислотой, соотношения между удельными коэффициентами меняются в зависимости от длины волны. При рассмотрении образцов КТ-3 и КТ-4, стабилизированных гетеробифункциональным полимером на основе поливинилпирролидона, можно отметить, что величина  $a_s$  больше для ансамбля КТ-4 во всем спектральном диапазоне.

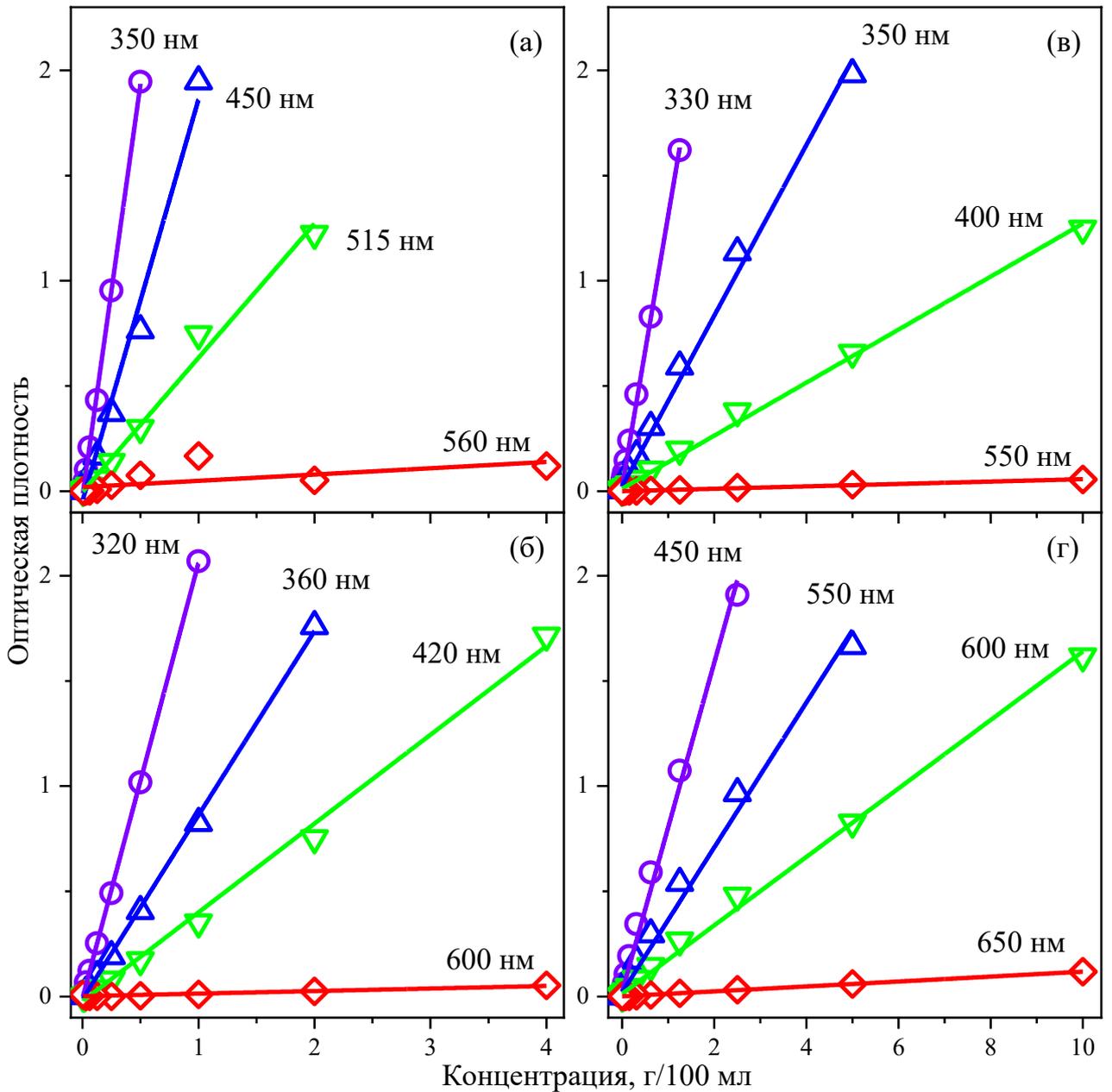


Рисунок 2.14 – Зависимости оптической плотности от концентрации растворов КТ-1 (а), КТ-2 (б), КТ-3 (в) и КТ-4 (г) для указанных длин волн

В-третьих, в интервале длин волн, представленном на рисунке 2.15б, все спектры характеризуются особенностями, отношение удельных коэффициентов поглощения для которых существенно отличается для ансамблей с различными стабилизаторами, что более подробно обсуждается в следующем разделе.

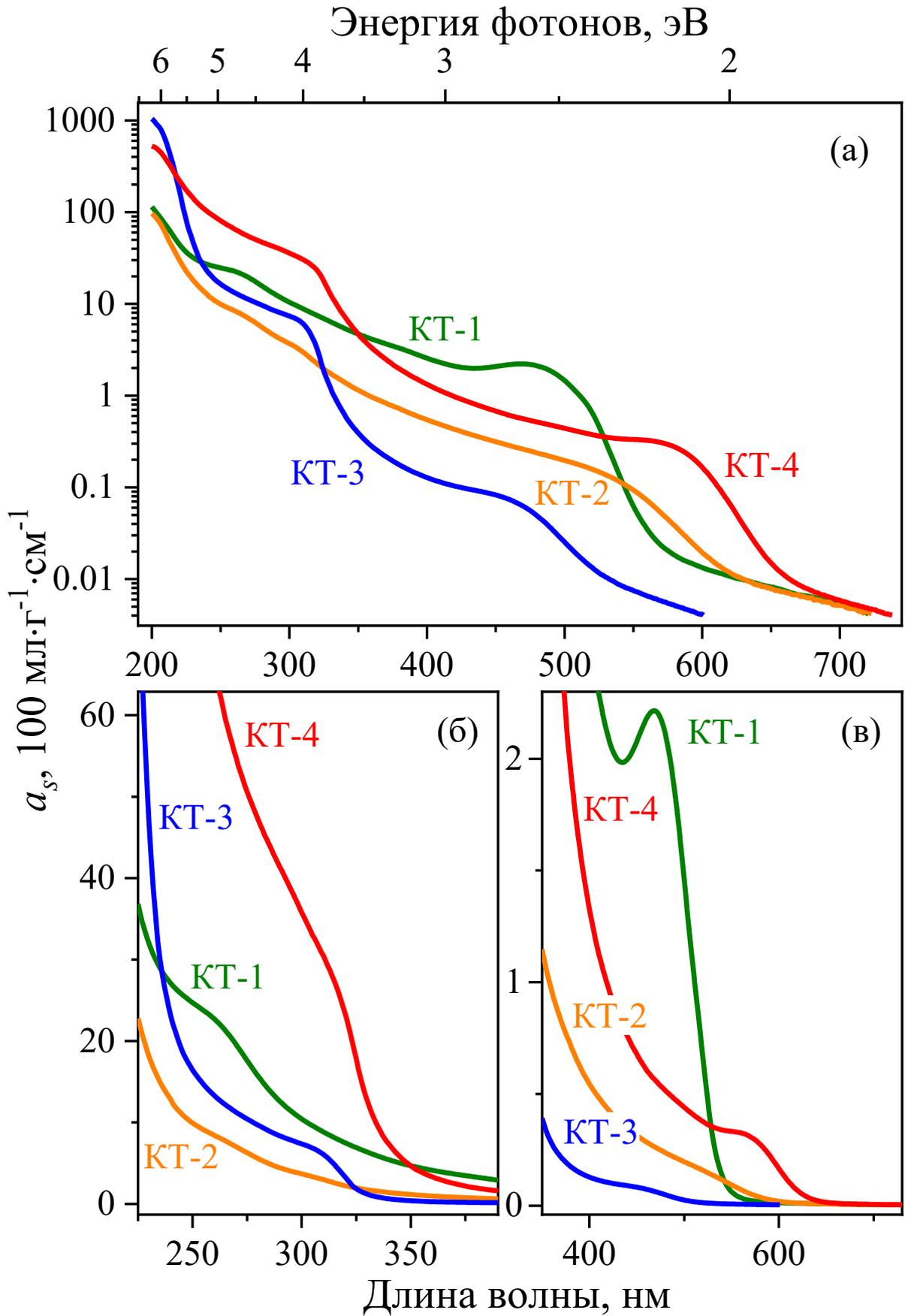


Рисунок 2.15 – Удельный коэффициент поглощения КТ в полулогарифмических (а) и линейных (б, в) координатах для различных спектральных диапазонов

### 2.3.4 Характеризация оптических переходов в нанокристаллах

Идеализированное теоретическое описание предсказывает линейчатый, атомно-подобный спектр поглощения квантовых точек [1, 4–6]. Он формируется переходами между квантованными энергетическими уровнями нанокристаллов. Поглощение реальных образцов представляет собой непрерывный спектр с максимумами и/или плечами. Это обусловлено тем, что полосы поглощения имеют определенную ширину, перекрываются между собой и искажаются присутствием фона. В общем случае последний фактор есть некоторая монотонно возрастающая функция и может быть связан с вкладом соответствующей объёмной плотности состояний, процессов рассеяния, высокоэнергетических переходов и др. [17, 134, 135]. В этой связи для характеристики оптических переходов и определения положений полос поглощения могут быть использованы аналитические подходы производной спектрофотометрии [123], которые описаны в разделе 2.2.7.

На рисунках 2.16 и 2.17 сплошными линиями представлены спектры ОП растворов КТ указанных концентраций и пленок при комнатной температуре (обозначены цифрами), а штриховыми – их вторые производные  $d^2D/dE^2$  (соответствующие цифры с апострофом). Минимумы на кривых производной указывают на положение скрытых максимумов полос поглощения. В целом, в спектрах наблюдается до трех переходов, которые обозначены как  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  в порядке возрастания энергии и показаны стрелками на графиках. Соответствующие значения приведены в таблице 2.5. Отметим, что рассчитанные величины не меняются для коллоидных растворов КТ различных концентраций, что является дополнительным подтверждением стабильности исследуемого концентрационного ряда и устойчивости применяемой методики обработки спектров.

Таблица 2.5 – Энергии полос оптического поглощения InP/ZnS при комнатной температуре

Образец		Энергия, $\pm 0.02$ эВ		
		$E_1$	$E_2$	$E_3$
КТ-1	Раствор	2.60	–	4.70
	Пленка	2.60	4.12	–
КТ-2	Раствор	2.38	4.06	4.68
	Пленка	2.39	4.10	–
КТ-3	Раствор	2.70	3.98	–
	Пленка	2.70	3.97	–
КТ-4	Раствор	2.15	3.89	–
	Пленка	2.16	3.89	–

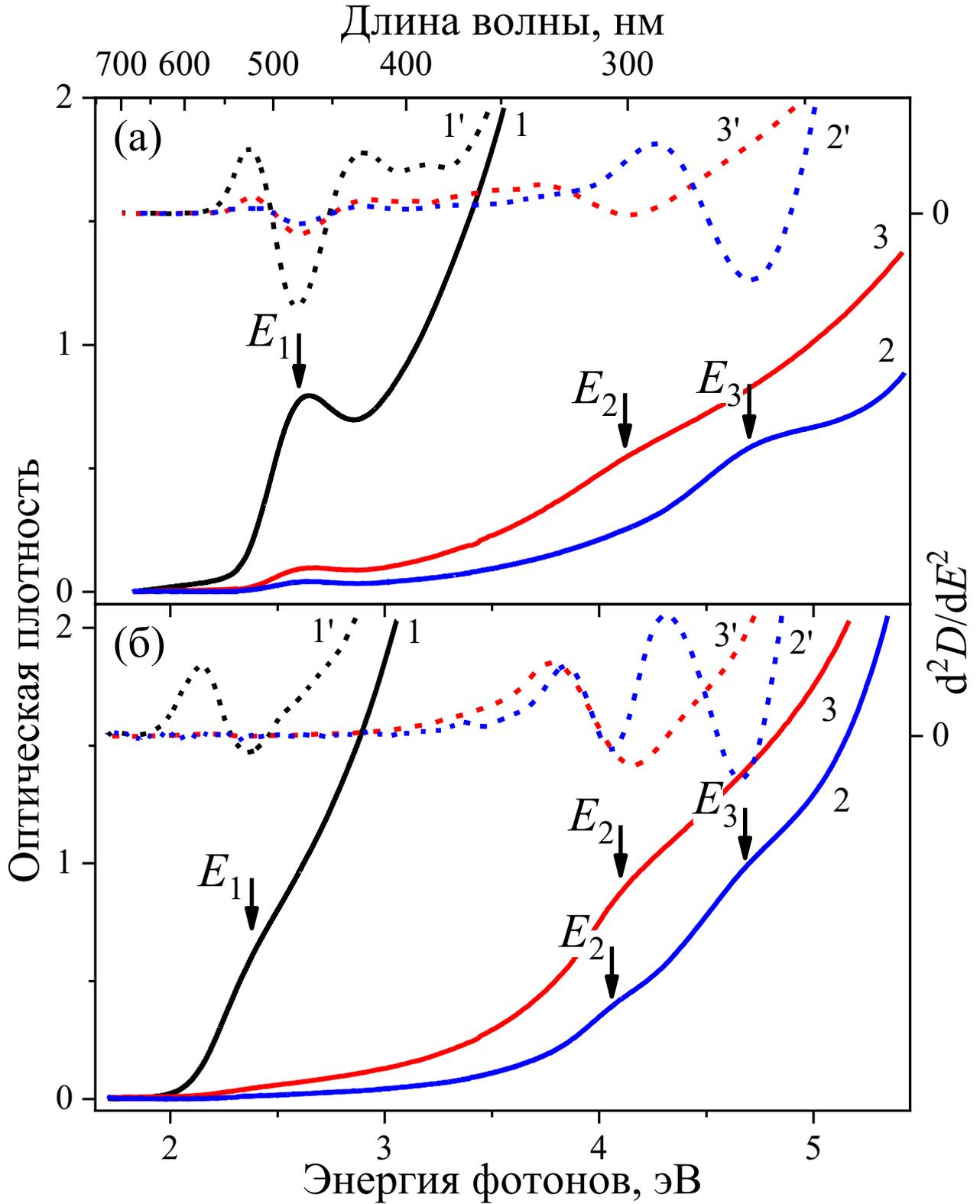


Рисунок 2.16 – Спектры ОП (сплошные линии) и их вторые производные (штриховые линии) для водных растворов и пленок. (а) КТ-1: 1 – раствор  $c=5$  г/л, 2 – раствор  $c=0.31$  г/л, 3 – пленка. (б) КТ-2: 1 – раствор  $c=40$  г/л, 2 – раствор  $c=1.25$  г/л, 3 – пленка. Стрелками обозначены энергии оптических переходов

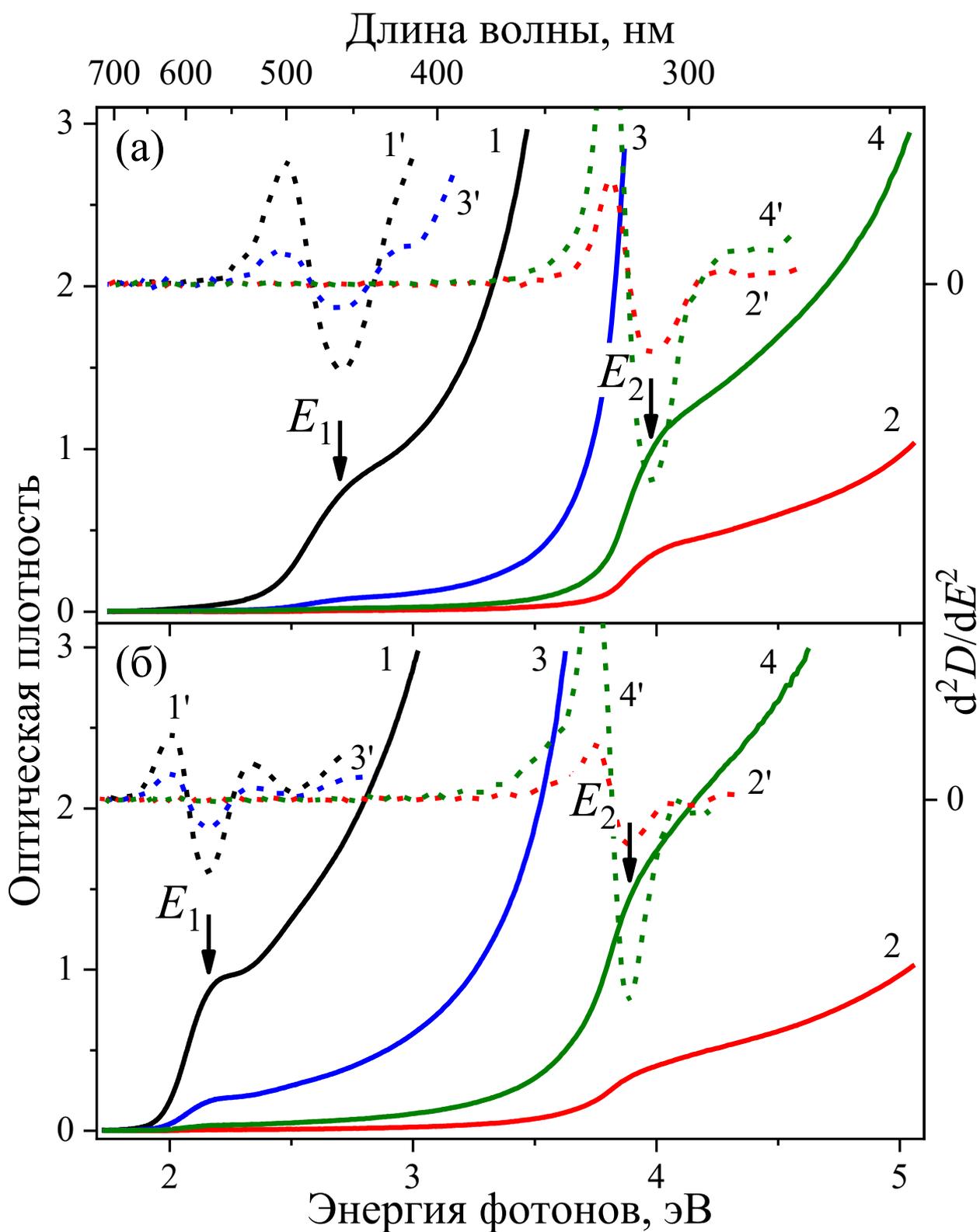


Рисунок 2.17 – Спектры ОП (сплошные линии) и их вторые производные (штриховые линии) для водных растворов и пленок. (а) КТ-3: 1 – раствор  $c=100$  г/л, 2 – раствор  $c=0.39$  г/л, 3 и 4 – пленки. (б) КТ-4: 1 – раствор  $c=25$  г/л, 2 – раствор  $c=0.1$  г/л, 3 и 4 – пленки. Стрелками обозначены энергии оптических переходов

КТ в форме растворов и пленок демонстрируют одинаковое значение энергии первого перехода  $E_1$  для каждого из образцов. В диапазоне более высоких энергий полосы поглощения ведут себя по-разному для ансамблей, стабилизированных модифицированной полиакриловой кислотой и гетеробифункциональным полимером на основе поливинилпирролидона. Образец КТ-1 в виде раствора характеризуется переходом  $E_3$  с энергией 4.70 эВ, для КТ-2 наблюдаются два перехода  $E_2$  и  $E_3$  с энергиями 4.06 и 4.68 эВ. При формировании пленки в случае КТ-1 энергия  $E_2$  составляет 4.12 эВ, а для образца КТ-2 проявляется переход  $E_2 = 4.10$  эВ. В спектрах КТ-3 и КТ-4 вышеописанных изменений не происходит. Наблюдается переход  $E_2$  с энергиями 3.97 и 3.89 эВ, соответственно, как в форме растворов, так и в виде пленок.

Различие энергий переходов в растворе и на подложке может быть связано с эффектами взаимодействия нанокристаллов, поскольку изменение расстояния между ними при осаждении может приводить к модификации их энергетической структуры [136]. На основании этого можно предположить, что стабилизированные модифицированной полиакриловой кислотой образцы формируют более плотные пленки с меньшим расстоянием между нанокристаллами по сравнению с КТ, стабилизированными PTVP.

Переход  $E_1$  связан с первой экситонной полосой поглощения ядра фосфида индия. В современной научной литературе данная энергия рассматривается как ширина запрещенной зоны  $E_g$  или переход между состояниями, соответствующими потолку валентной зоны и дну зоны проводимости. В работе [137] в рамках подхода атомистического псевдопотенциала были теоретически рассчитаны спектры экситонных переходов для КТ InP диаметрами 2.02, 2.37, 2.80 и 3.48 нм. Первый экситонный переход ( $s \rightarrow s$ ) для указанных размеров составляет 2.51, 2.34, 2.20 и 1.98 эВ, соответственно. Следующий по энергии переход соответствует возбуждению из  $s$ -подобного состояния в валентной зоне, возникшего в результате спин-орбитального расщепления, в  $s$ -подобное состояние минимума зоны проводимости. Он отделен от первого перехода не зависящим от размера энергетическим интервалом около 0.11 эВ. Также были рассчитаны и более высокоэнергетические переходы, отстоящие от  $E_g$  на значения до 0.7 эВ и соответствующие  $p$ -подобным состояниям. Причем, между состояниями с различной симметрией существует энергетический зазор, который увеличивается от 0.3 до 0.4 эВ при уменьшении размера. Учитывая тот факт, что модель не включает в рассмотрение колебания и обменные взаимодействия в системе, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми особенностями поглощения для исследуемых образцов КТ.

Энергия  $E_1$  для исследуемых КТ имеет существенный синий сдвиг относительно ширины запрещенной зоны  $E_g = 1.34$  eV для объёмного InP при  $T = 290$  К [138], что наглядно иллюстрирует рисунок 2.18. Сдвиг обусловлен влиянием эффекта квантового ограничения.

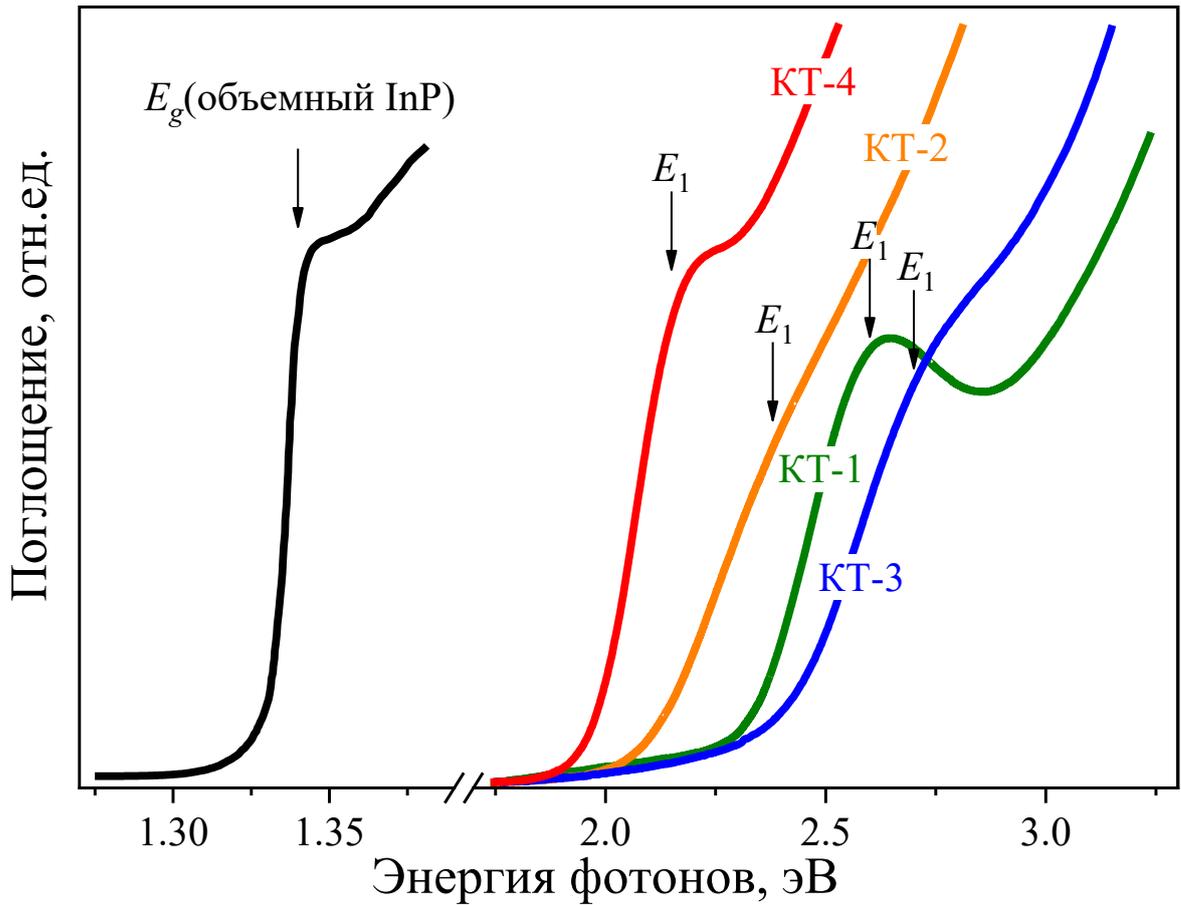


Рисунок 2.18 – Синий сдвиг края ОП нанокристаллов InP/ZnS по отношению к объемному InP [139]

Положение первой экситонной полосы поглощения InP можно использовать для оценки размера нанокристаллов. В настоящее время для описания зависимости ширины запрещенной зоны КТ от размера  $E_g(a)$  предложен ряд теоретических моделей, которые учитывают различные квантово-механические подходы и поправки [1, 2, 4, 140–145]. Мы использовали известное соотношение, которое было получено в приближении эффективной массы для режима сильного квантового ограничения и может быть записано в следующем виде [4, 146]:

$$E_g(a) = E_g(\text{объемный}) + \pi^2 \left( \frac{a_B}{a} \right)^2 Ry - 3.572 \frac{a_B}{a} Ry - 0.248 Ry, \quad (2.5)$$

где  $a$  – радиус нанокристалла, нм;  $a_B$  – боровский радиус экситона,  $Ry$  – экситонная постоянная Ридберга.

$$a_B = \varepsilon \frac{m_0}{\mu} \cdot 0.53 \text{ \AA}, \quad (2.6)$$

$$Ry = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot 13.6 \text{ эВ}, \quad (2.7)$$

где  $m_0$  – масса электрона,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость. Приведенная масса электрон-дырочной пары находится как:

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}, \quad (2.8)$$

где  $m_e$  и  $m_p$  – эффективные массы электрона и дырки. Для InP  $\varepsilon = 12.4$ ,  $m_e = 0.073m_0$ ,  $m_h = 0.60m_0$  [138], откуда по формулам (2.6)-(2.8) получаем, что  $a_B = 10.1$  нм и  $R_y = 5.76$  мэВ.

На рисунке 2.19 представлена зависимость положения первого экситонного пика поглощения от размера ядра фосфида индия в исследуемых КТ, согласно (2.5). Пунктирной линией обозначено значение энергии ширины ЗЗ для объёмного кристалла. Можно видеть, что энергия  $E_1$  для исследуемых КТ превышает указанную величину более чем на 0.8 эВ, что наряду с данными просвечивающей электронной микроскопии свидетельствует о реализации в них режима сильного квантового ограничения, который имеет место при выполнении условия  $a \ll a_B$ . Согласно данной зависимости, радиус ядра из InP составляет 2.1 нм для КТ-1, 2.3 нм для КТ-2, 2.0 нм для КТ-3 и 2.6 нм для КТ-4.

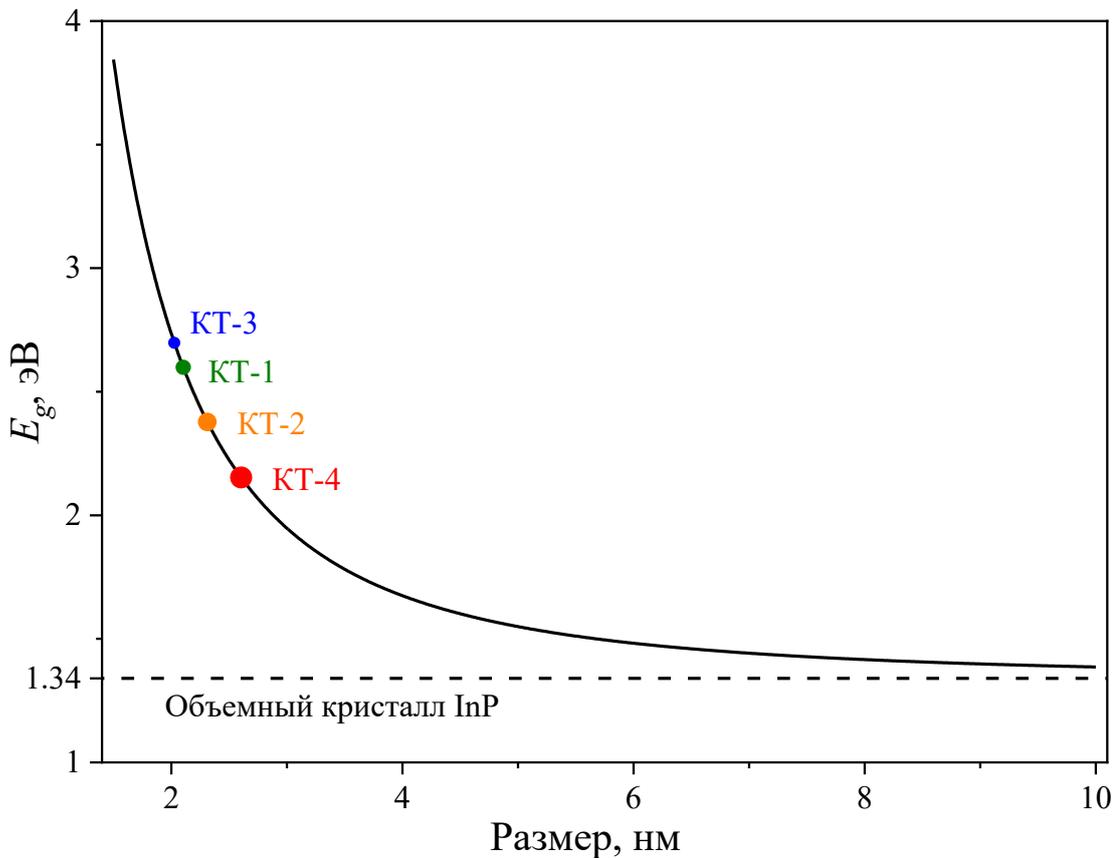


Рисунок 2.19 – Размерная кривая для InP в соответствии с (2.5)

Значения  $E_2$  и  $E_3$  превышают значение  $E_g$  для объёмного ZnS, равное 3.6 эВ при  $T = 290$  К [138]. Соответственно, указанные переходы могут иметь более высокую энергию ввиду

квантовых эффектов в оболочке нанокристаллов InP. Это предположение подтверждается литературными сведениями по синтезу нанопорошков и коллоидов ZnS, где сообщаются значения  $E_g$  в интервалах энергий 3.71 – 4.3 [147, 148] и 4.47 – 4.82 [149] эВ.

В качестве оболочки для стабилизации и повышения оптических характеристик КТ используются разные полупроводники. В литературе присутствуют сведения о проявлении поглощения оболочки в спектрах КТ с гетеропереходами. Например, в [150] изучались нанокристаллы CdSe, покрытые одно- и многослойными оболочками. Наращивание ZnS, CdS, а также CdS/CdZnS/ZnS приводит к появлению в спектрах поглощения новых полос, располагающихся по энергии выше экситонной полосы ядра. Также имеются данные о полых сферах из ZnS [151–153], GaN [154], CdS [155] и других полупроводниковых материалов, в оптических свойствах которых проявляется размерный эффект. В частности, в спектре поглощения наносфер ZnS наблюдается пик при 305 нм, что соответствует энергетической щели в 3.78 эВ [151]. В [32] была исследована серия нанокристаллов CdSe/ZnS с различными размерами ядра и толщиной оболочки. Обнаружено, что увеличение толщины ZnS приводит к увеличению поглощения в УФ области спектра, что связывают с непосредственным поглощением света оболочкой. Для квантовых точек ZnSe/InP/ZnS теоретически рассчитано увеличение энергии края оптического поглощения при уменьшении толщины оболочки из InP [156]. Этот факт косвенно подтверждает наличие размерного эффекта и в оболочке из ZnS. Кроме того, в КТ сила осциллятора для первых экситонных переходов в оптическом поглощении, характеризующихся наименьшей энергией и *s*-подобной симметрией, имеет наибольшее значение [91, 135, 157]. Наблюдаемые особенности при этом располагаются по энергии заметно выше  $E_1$  для InP.

Стоит отметить, что отношение удельных коэффициентов поглощения в полосах  $E_2$  и  $E_1$  отличается для исследуемых ансамблей (см. рисунок 2.15). Оно равняется 10 для КТ-1, 21 для КТ-2, 75 для КТ-3 и 83 для КТ-4. С одной стороны, это указывает на различную природу этих полос. С другой, свидетельствует о том, что наблюдаемая разница, вероятно, связана с большей толщиной оболочки ZnS в ансамблях, стабилизированных РТVP. Кроме того, как было показано в разделе 1.2, авторы работы [23] наблюдали полосу свечения в спектрах InP/ZnS, соответствующую дефектам в оболочке, что косвенно подтверждает ее участие в процессе генерации носителей.

Поглощение полимерных покрытий КТ проявляет себя при более высоких энергиях, чем полосы  $E_2$  и  $E_3$ . Полиакриловая кислота использовалась в исследовании [158] для покрытия кремниевых нанокристаллов с целью придания им водорастворимых свойств, а также возможности иммобилизации на поверхности биологически активных молекул. В спектрах поглощения покрытие проявляет себя при длинах волн менее 290 нм (4.3 эВ). В работе [159]

поливинилпирролидон использовался для стабилизации нанокристаллов ZnO. Приведенные спектры для КТ с покрытием и без покрытия показывают, что его наличие приводит к резкому росту поглощения в диапазоне менее 240 нм, то есть при энергиях более 5 эВ. Нановолокна из чистого PVP также демонстрируют резкий рост поглощения в этой области [160]. Таким образом, учитывая все вышеприведенные факты, можно заключить, что полосы поглощения  $E_2$  и  $E_3$  могут быть отнесены к оболочке ZnS.

## 2.4 Выводы

1. Описаны способы подготовки исследуемых образцов квантовых точек (КТ) ядро/оболочка InP/ZnS. Приведены предоставленные производителем спектральные характеристики КТ, обсуждены структурные и колебательные свойства нанокристаллов на основе InP.

2. Для изучения оптического поглощения в широком интервале температур был разработан и протестирован измерительный комплекс на базе спектрофотометра Shimadzu UV-2450 и криогенной системы с гелиевым криостатом замкнутого цикла Janis CCS-100/204N. Разработанная установка позволяет исследовать соответствующие спектральные зависимости для прозрачных материалов в диапазоне 190–900 нм при температурах от 6.5 до 340 К.

3. Описаны применяемые методики и оборудование для регистрации спектров оптического поглощения и фотолюминесценции для растворов и пленок квантовых точек как при комнатной температуре, так и в диапазоне 6.5–296 К. Представлен способ определения квантового выхода люминесценции коллоидных растворов полупроводниковых нанокристаллов с использованием стандарта Родамин 6Ж.

4. Создан комплекс для исследования спектрально-разрешенной термостимулированной люминесценции, обеспечивающий линейный нагрев с максимальной скоростью 10 К/мин в диапазоне от 7 до 330 К. Для управления, мониторинга и записи температуры образца в среде LabView разработан виртуальный прибор «VI CrioCon».

5. Для определения положения полос в спектрах поглощения квантовых точек рассмотрены известные подходы производной спектрофотометрии. Продемонстрировано, что обработка экспериментальных данных путем расчета второй производной посредством дифференцирующего фильтра Савицкого–Голея с аппроксимирующим полиномом второй степени позволяет успешно решать указанную задачу.

6. Исследованы спектры оптического поглощения (ОП) пленок и растворов InP/ZnS с концентрациями 48.4–0.04 г/л (КТ-1 и КТ-2); 100–0.00005 г/л (КТ-3 и КТ-4) при комнатной температуре. Показано, что в указанных диапазонах растворы КТ являются стабильными. Путем анализа концентрационных зависимостей ОП для всех образцов КТ рассчитаны спектры

удельного коэффициента поглощения в диапазоне 190–900 нм. Для исследуемых образцов КТ наблюдается до трех переходов  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ .

7. Переходы  $E_1$  с энергиями 2.60 эВ (КТ-1), 2.39 эВ (КТ-2), 2.70 эВ (КТ-3) и 2.16 эВ (КТ-4) связаны с первой экситонной полосой поглощения фосфида индия. Существенный синий сдвиг относительно ширины запрещенной зоны  $E_g = 1.34$  eV для объемного InP обусловлен эффектом сильного квантового ограничения. Размер ядра из InP составляет 2.1 нм для КТ-1, 2.3 нм для КТ-2, 2.0 нм для КТ-3 и 2.6 нм для КТ-4.

8. Полосы поглощения  $E_2$  с энергиями 4.12 эВ (КТ-1), 4.10 эВ (КТ-2), 3.97 (КТ-3), 3.89 (КТ-4) и  $E_3$  с энергиями 4.70 эВ (КТ-1) и 4.68 эВ (КТ-2) могут быть отнесены к оптическим переходам в оболочке ZnS.

9. Различие энергий оптических переходов для растворов и пленок может быть связано с влиянием органической оболочки. Нанокристаллы, стабилизированные модифицированной полиакриловой кислотой, формируют более плотные пленки по сравнению с образцами, покрытыми PTVР. Уменьшение расстояния между КТ при осаждении приводит к модификации их энергетической структуры.

### 3 ЭФФЕКТЫ ЭКСИТОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОГЛОЩЕНИИ АНСАМБЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛОВ InP/ZnS

Настоящая глава посвящена анализу температурных закономерностей, наблюдаемых в спектрах поглощения нанокристаллов в диапазоне 6.5–296 К. Рассмотрено смещение и уширение полос оптических переходов. Предложена модель для описания экспериментальных данных и оценки влияния структурных особенностей КТ в ансамбле на уширение спектров оптического поглощения [A3, A5–A7, B2, C1].

#### 3.1 Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в КТ

Одним из важных параметров полупроводников является ширина запрещенной зоны  $E_g$ , величина которой зависит от внешних параметров (температура, давление и т.д.) и размерности материала. В квантовых точках  $E_g$  может изменяться в достаточно широких пределах [16, 63]. Важной характеристикой является также температурный коэффициент  $\beta = dE_g/dT$ , который для большинства твердых тел характеризуется отрицательным значением [161]. Рассмотрим существующие соотношения для описания зависимости  $E_g(T)$ .

В линейном приближении температурное изменение ширины запрещенной зоны описывается с помощью модели [162, 163]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \beta T. \quad (3.1)$$

Величину  $\beta$  в рамках такого представления определяют по наклону линейной части экспериментальной температурной зависимости  $E_g(T)$ . Однако, в области низких температур она может носить существенно нелинейный характер.

Линейно-квадратичное соотношение, предложенное Варшни и получившее широкое распространение для описания  $E_g(T)$ , имеет вид [77]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha_1 T^2}{\alpha_2 + T}, \quad (3.2)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – эмпирические параметры, не имеющие конкретного физического смысла. Для константы  $\alpha_2$ , имеющей размерность  $[\alpha_2] = [T]$ , принимают, что она близка по величине к температуре Дебая. В пределе высоких температур, когда  $T \gg \alpha_2$ , из (3.2) следует, что  $\alpha_1 \approx \beta$ . В ряде случаев коэффициенты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  получаются отрицательными, что затрудняет физическую интерпретацию регистрируемых зависимостей. Тем не менее, несмотря на ограниченное количество извлекаемой информации, выражение вполне удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемую форму температурной характеристики  $E_g(T)$ , что проверено на большом числе различных объектов [161].

В рамках однофононного приближения и теории возмущения второго порядка, температурная зависимость ширины запрещенной зоны может быть представлена в виде соотношения [164]:

$$E_g(T) = E_g(0) - A_F \langle n_s \rangle, \text{ где } \langle n_s \rangle = [\exp(\hbar\omega / kT) - 1]^{-1}. \quad (3.3)$$

Здесь  $A_F$  – параметр Фэна, зависящий от микроскопических свойств материала, эВ;  $\langle n_s \rangle$  – фактор Бозе-Эйнштейна для фононов со средней энергией  $\hbar\omega$ ;  $k$  – постоянная Больцмана, эВ/К. Ранее в [161] было показано, что в пределе высоких температур ( $kT \gg \hbar\omega$ ) соотношение (3.3) сводится к виду (3.1), при этом температурный коэффициент записывается как:

$$\beta_\infty = A_F \frac{k}{\hbar\omega}. \quad (3.4)$$

Следует заметить, что выражение (3.3) не учитывает в явном виде вклада теплового расширения решетки. Как показано в [164, 165], этот вклад в общее температурное изменение ширины запрещенной зоны составляет величину порядка 20% и в первом приближении им можно пренебречь. Кроме того, можно считать, что при больших температурах вклад теплового расширения в величину смещения энергетических уровней также будет пропорционален  $\langle n \rangle$  [165]. В этом случае рассчитываемое значение параметра  $A_F$  учитывает, как внутренний (электрон-фононное взаимодействие), так и внешний (термическое расширение) вклады в зависимость  $E_g(T)$ .

Отметим, что параметр  $A_F$  имеет размерность энергии и совпадает по величине с изменением ширины запрещенной зоны при температуре, когда среднее число фононов, ответственных за смещение энергетических уровней краев зон, равно единице. Микроскопическое выражение для параметра Фэна для кристаллов с ионным типом связи было записано в работе [166]:

$$A_F = \frac{e^2}{\sqrt{2}\hbar} (m_0 \hbar\omega)^{1/2} \frac{1}{4\pi\epsilon} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left[ \left( \frac{m_e}{m_0} \right)^{1/2} + \left( \frac{m_h}{m_0} \right)^{1/2} \right]. \quad (3.5)$$

Здесь  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная;  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  – статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости;  $m_0$  – масса свободного электрона;  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырки, соответственно. Выражение (3.5) со справочными величинами можно использовать для оценки параметра Фэна в отсутствие экспериментальных данных о зависимости  $E_g(T)$ .

Взаимосвязь между соотношением Варшни (3.2) и выражением Фэна (3.3) при  $kT \gg \hbar\omega$  была показана в работе [161]:

$$\alpha_1 = A_F \frac{k}{\hbar\omega}, \quad \alpha_2 = \frac{\hbar\omega}{2k}, \quad A_F = 2\alpha_1\alpha_2. \quad (3.6)$$

Следовательно, при соблюдении условия  $T \gg 2\alpha_2$  коэффициенты Варшни  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  должны содержать информацию об эффективной энергии фононов.

В работе [167] было предложено полуэмпирическое соотношение, слагаемые которого в явном виде учитывают эффекты как теплового расширения, так и электрон-фононного взаимодействия:

$$E_g(T) = E_g(0) - U_1 T^{U_2} - U_3 \hbar\omega \left[ \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) - 1 \right], \quad (3.7)$$

где  $U_1$ ,  $U_2$  и  $U_3$  – являются температурно-независимыми параметрами. Второй член правой части (3.7) представляет тепловое расширение, третий – электрон-фононное взаимодействие. Легко видеть, что второе и третье слагаемые в правых частях выражений (3.3) и (3.7), соответственно, совпадают, при этом  $A_F = 2U_3\hbar\omega$ .

В работе [168] для аппроксимации экспериментальных данных использовали выражение:

$$E_g(T) = a - b(1 + 2\langle n_s \rangle), \quad (3.8)$$

где  $a - b = E_g(0)$ ,  $b$  – параметр, характеризующий силу электрон-фононного взаимодействия [169]. Сравнивая выражения (3.3) и (3.8), можно записать, что  $A_F = 2b$ .

Для описания температурного изменения положения экситонного пика в [170] применяли модель:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1}, \quad (3.9)$$

где  $\alpha$  представляет собой предельный высокотемпературный наклон зависимости, а  $\Theta$  является эффективной температурой фононов. При сопоставлении выражений (3.3) и (3.9) видим, что  $\alpha = \beta_\infty$ .

Авторы работы [78] предложили для описания температурной зависимости  $E_g$  полупроводников соотношение следующего вида:

$$E_g(T) = E_g(0) - 2S\hbar\omega\langle n_s \rangle, \quad (3.10)$$

где  $S$  – фактор Хуанга-Риса, пропорциональный силе электрон-фононного взаимодействия [21, 22]. Сравнивая выражения (3.3) и (3.10), можно видеть, что  $A_F = 2S\hbar\omega$ . Таким образом очевидно, что выражения (3.3), (3.7), (3.8), (3.9) и (3.10) аналогичны друг другу, а их применение к описанию температурных зависимостей  $E_g$  в материалах позволяет получать количественную информацию об эффективной энергии фононов.

Приведенные модели зависимости  $E_g(T)$  традиционно применялись для описания свойств объемных материалов, но также используются и для низкоразмерных объектов [171–175]. Например, в работах [21, 22] для описания влияния температуры на максимумы полос фотолюминесценции нанокристаллов InP/ZnS различных размеров применялось соотношение (3.10). В [169] по спектрам возбуждения ФЛ в рамках соотношения (3.8) были проанализированы температурные зависимости энергий различных оптических переходов в нанонитях фосфида индия.

В общем случае, на положения энергетических уровней в квантовых точках, согласно работам [163, 176] оказывают влияние 4 температурно-зависимых фактора: термическое расширение решетки, термическое расширение огибающей волновой функции, механическое напряжение и электрон-фононное взаимодействие. При этом электрон-фононный вклад доминирует, как для квантовых точек [176], так и в случае объемных материалов [161]. В этой связи более обоснованным представляется использование моделей, в явном виде учитывающих фононную статистику и позволяющих извлечь информацию об эффективной энергии фононов, взаимодействия с которыми определяют наблюдаемые смещения энергетических уровней.

### 3.2 Смещение полос ОП с температурой

Изучение температурной зависимости поглощения нанокристаллов было выполнено для пленок InP/ZnS. На рисунках 3.1–3.4 представлены спектры ОП изучаемых квантовых точек при температурах в диапазоне от 6.5 К до RT. Для исследования особенностей  $E_1$  и  $E_2$  в спектрах поглощения КТ-1 были приготовлены 2 образца, полученные осаждением растворов с концентрациями 40 и 20 г/л. Это позволило настроить диапазон оптической плотности на интересующую область спектра, см. кривые 1 и 2 на рисунке 2.13. На рисунке 3.1а,б представлены соответствующие участки спектров ОП для КТ-1 при различных температурах. Для исследования КТ-2 использовался образец, полученный осаждением раствора исходной концентрации  $c = 48.4$  г/л, поглощение которого представлено кривой 3 на рисунке 2.13. Он характеризуется оптической плотностью  $D < 0.1$  в области первой экситонной полосы ядра InP. На рисунке 3.2а,б представлена температурная эволюция спектров поглощения КТ-2 в различных диапазонах длин волн. Температурная зависимость первой экситонной полосы поглощения для ансамблей КТ-3 и КТ-4 приведена на рисунках 3.3 и 3.4.

Представленные зависимости наглядно демонстрируют, что при охлаждении в спектрах КТ происходит смещение максимумов и плеч в сторону коротких длин волн и наблюдается рост соответствующей оптической плотности. Вставка на рисунке 3.1 иллюстрирует эти изменения для первой экситонной полосы поглощения КТ-1.

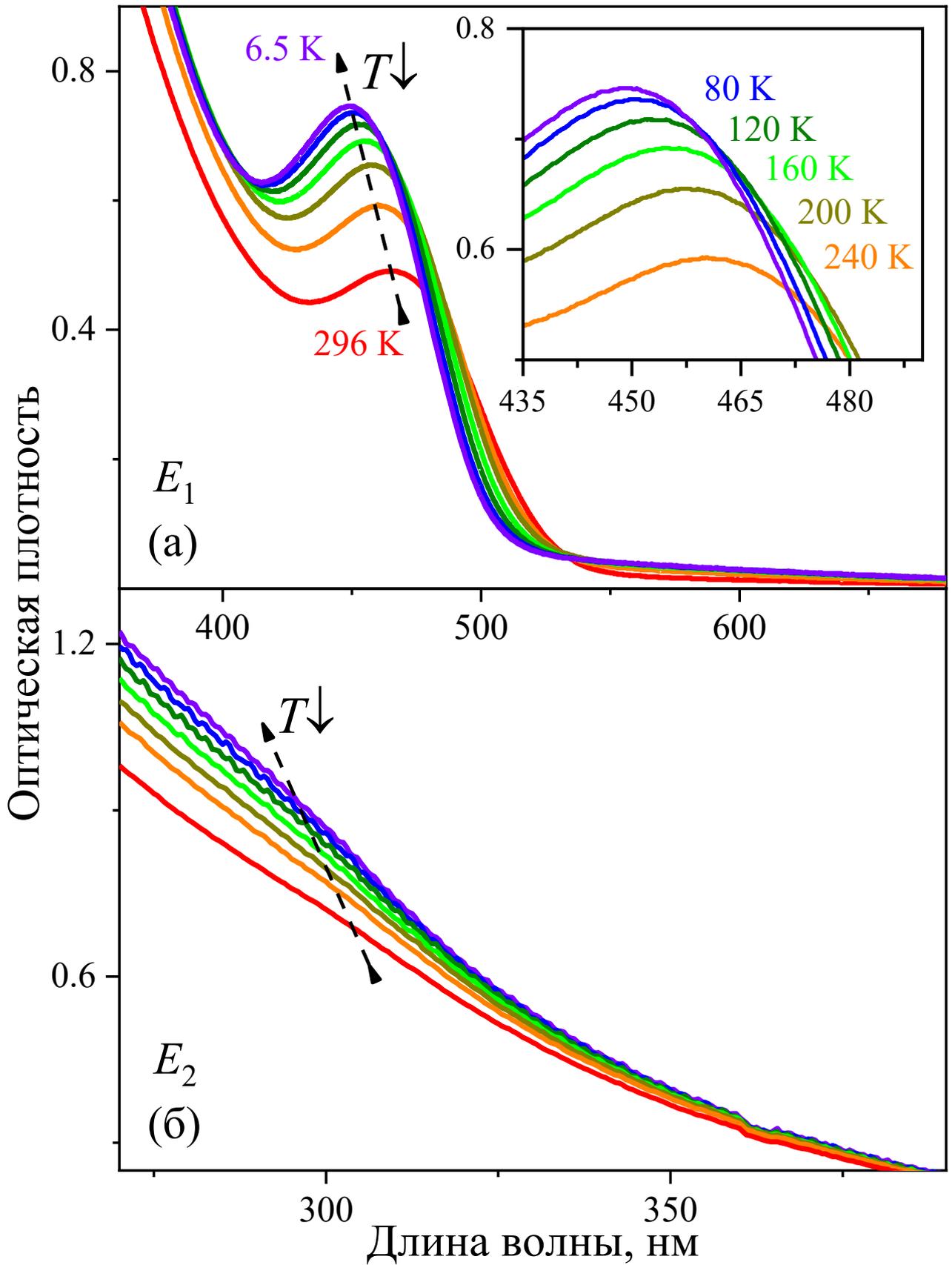


Рисунок 3.1 – Температурная зависимость поглощения КТ-1 в различных спектральных областях, соответствующих переходам  $E_1$ (а) и  $E_2$ (б)

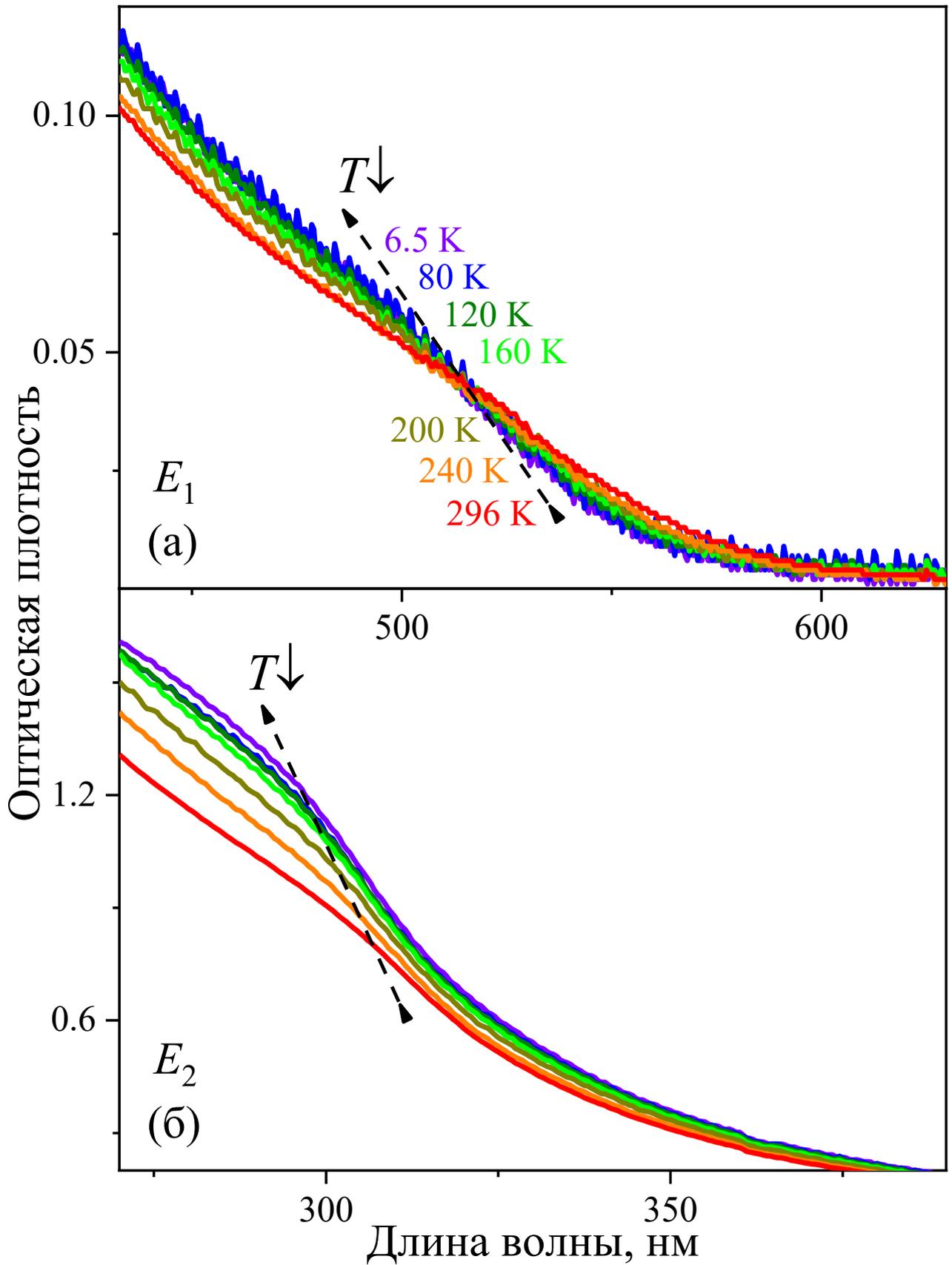


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость поглощения КТ-2 в различных спектральных областях, соответствующих переходам  $E_1$ (а) и  $E_2$ (б)

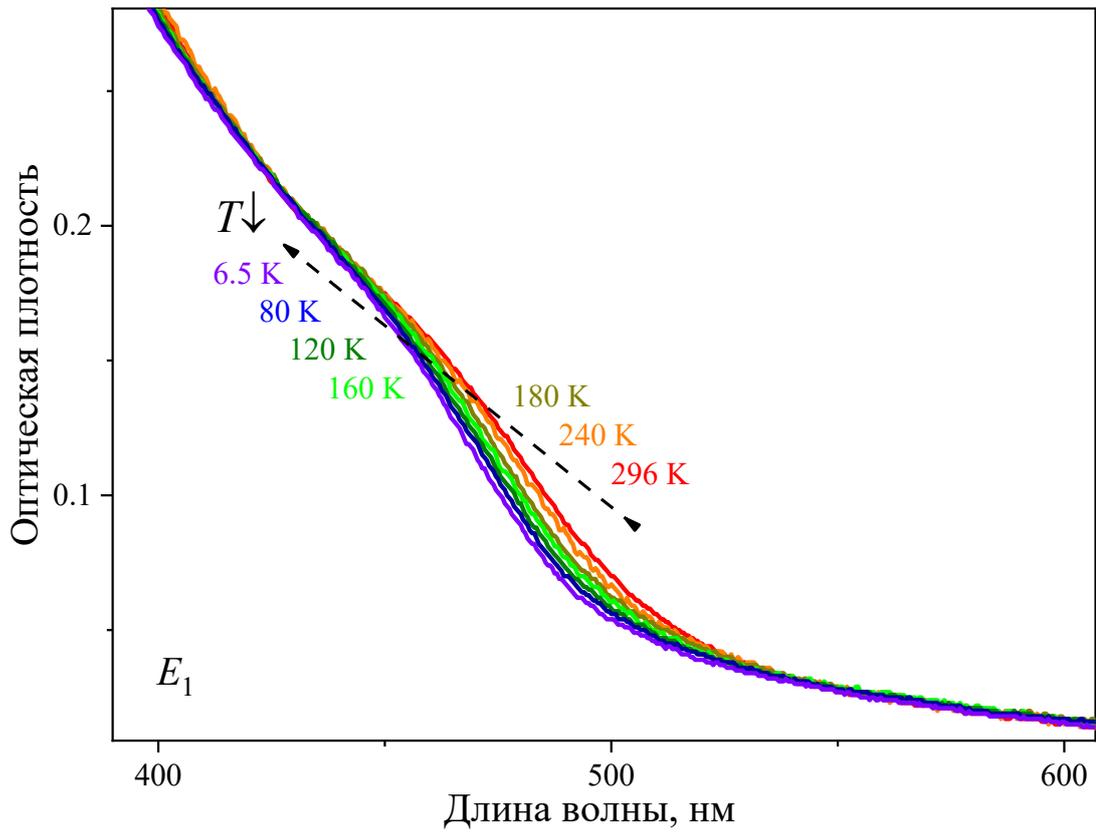


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость поглощения КТ-3

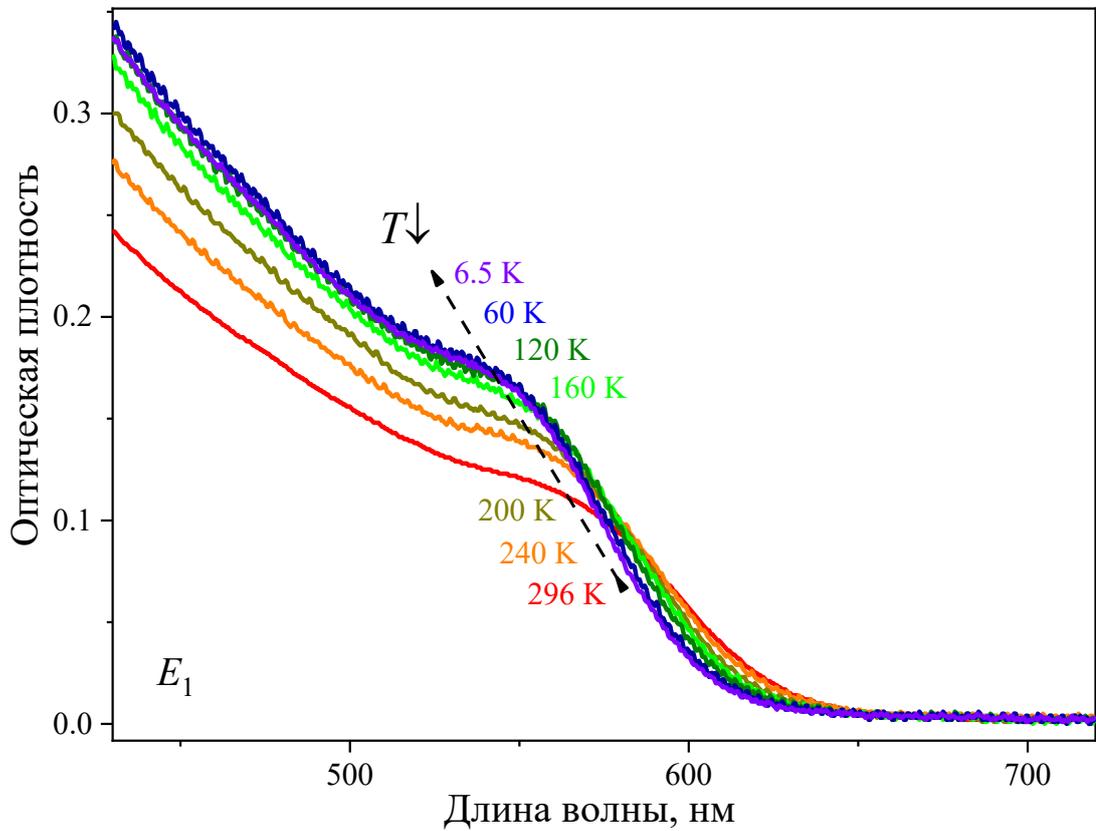


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость поглощения КТ-4

Для определения энергий  $E_1$  и  $E_2$  оптических переходов в КТ при различных температурах использовался метод производной спектрофотометрии. На рисунках 3.5–3.8 штриховыми линиями представлены спектры второй производной для кривых поглощения исследуемых КТ при разных температурах.

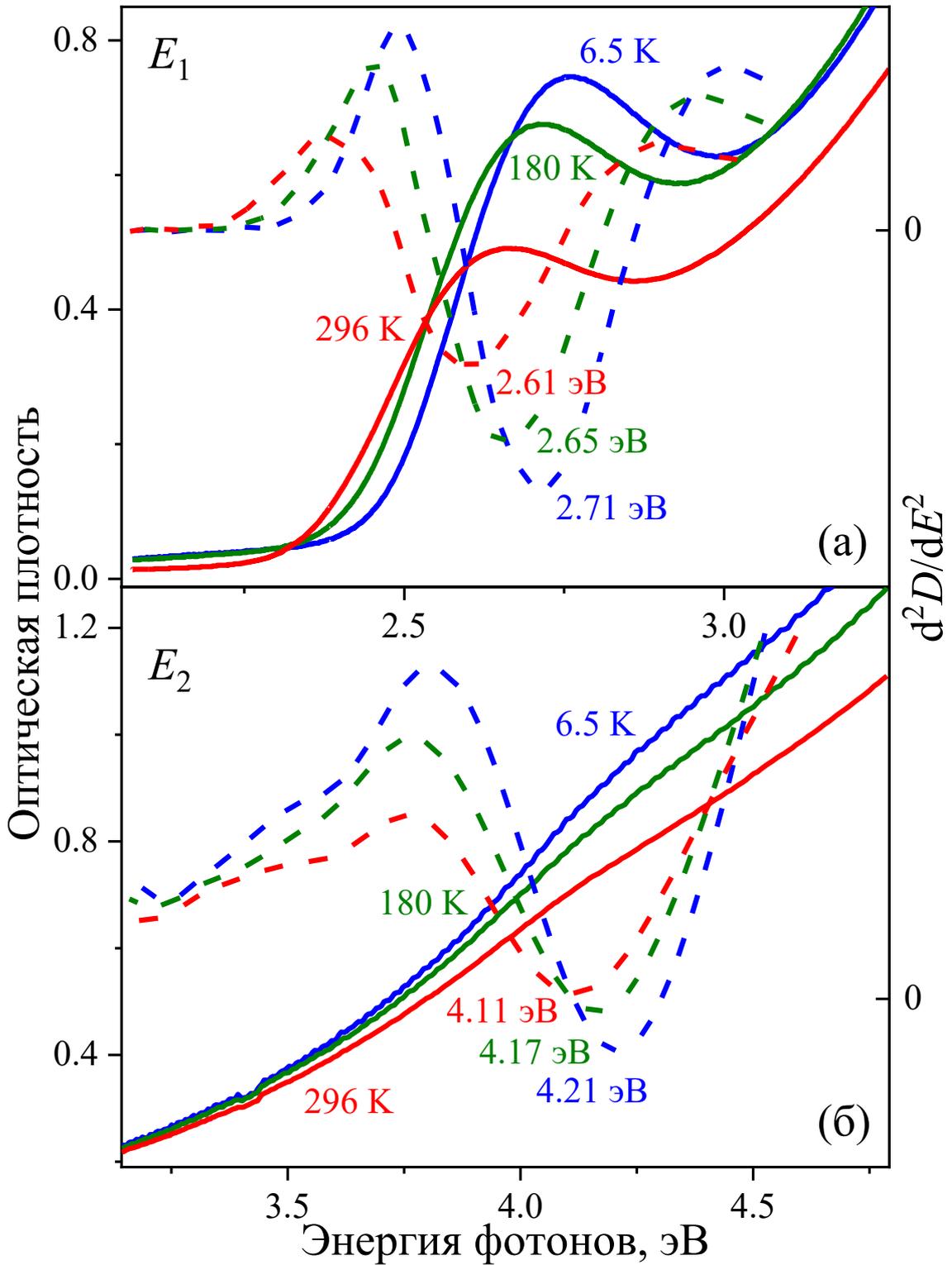


Рисунок 3.5 – Спектры второй производной ОП для определения энергии оптических переходов

$E_1$  (а) и  $E_2$  (б) КТ-1

Минимумы на производных спектрах позволяют точно проследить за изменением положения полос поглощения с температурой. Указанная методика была использована для определения энергии полос, наблюдаемых в спектрах КТ, при каждой из исследованных температур.

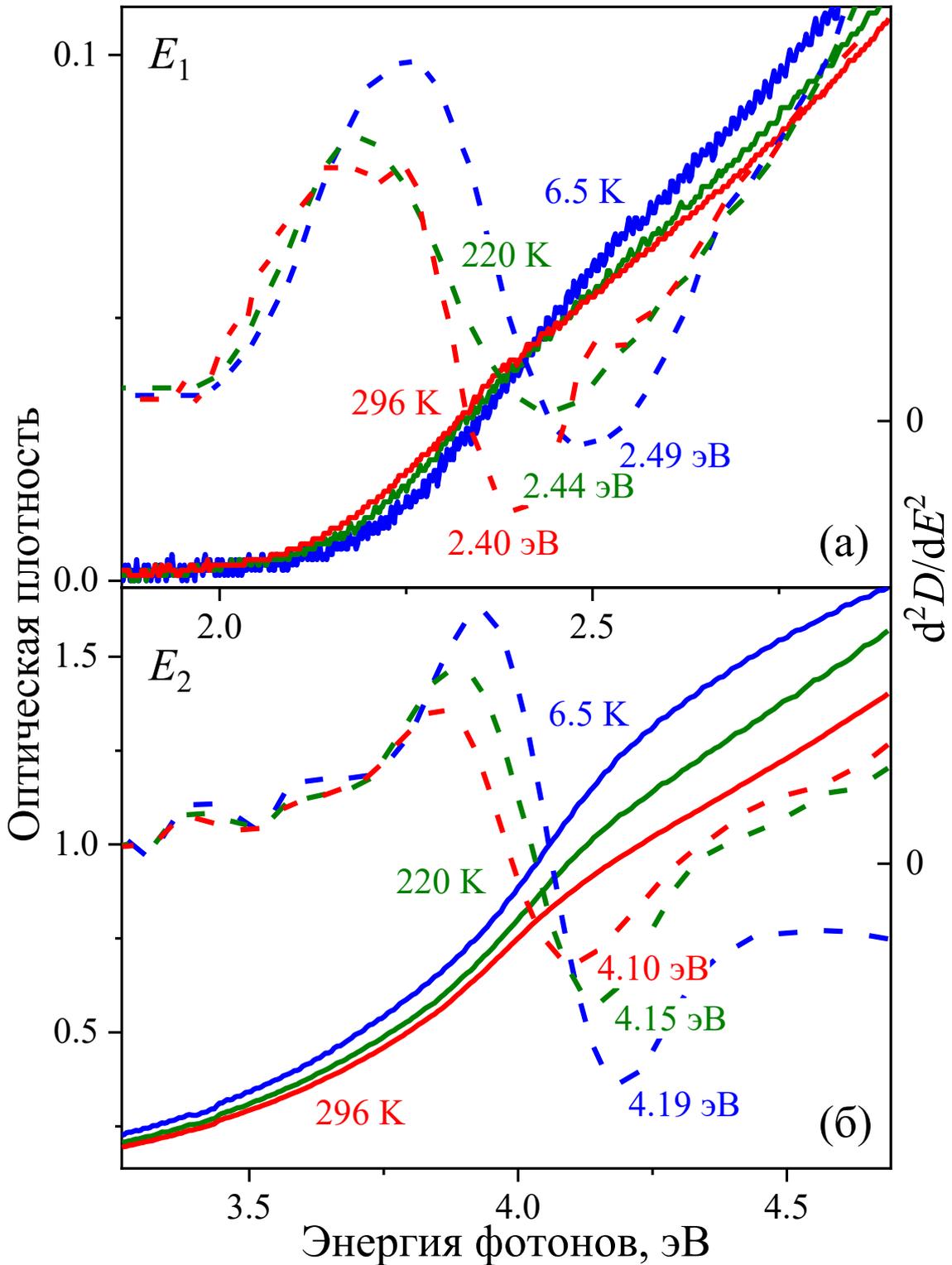


Рисунок 3.6 – Спектры второй производной ОП для определения энергии оптических переходов

$E_1$  (а) и  $E_2$  (б) КТ-2

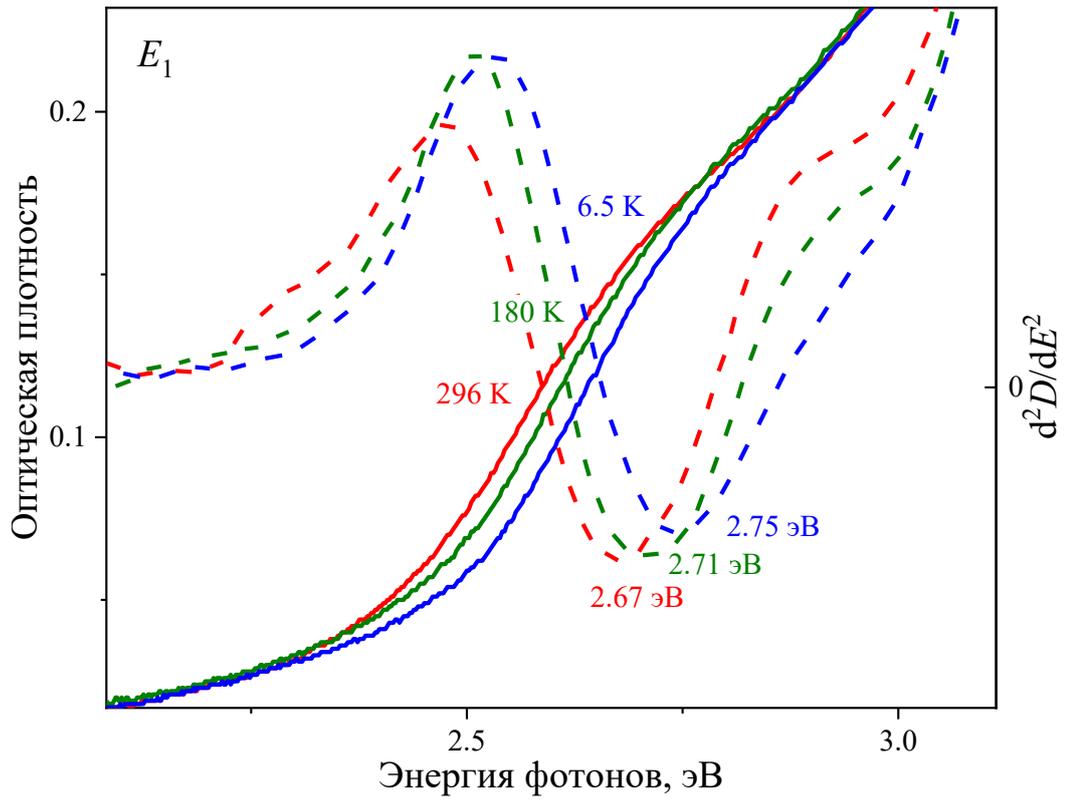


Рисунок 3.7 – Спектры второй производной ОП для определения энергии оптических переходов  $E_1$  КТ-3

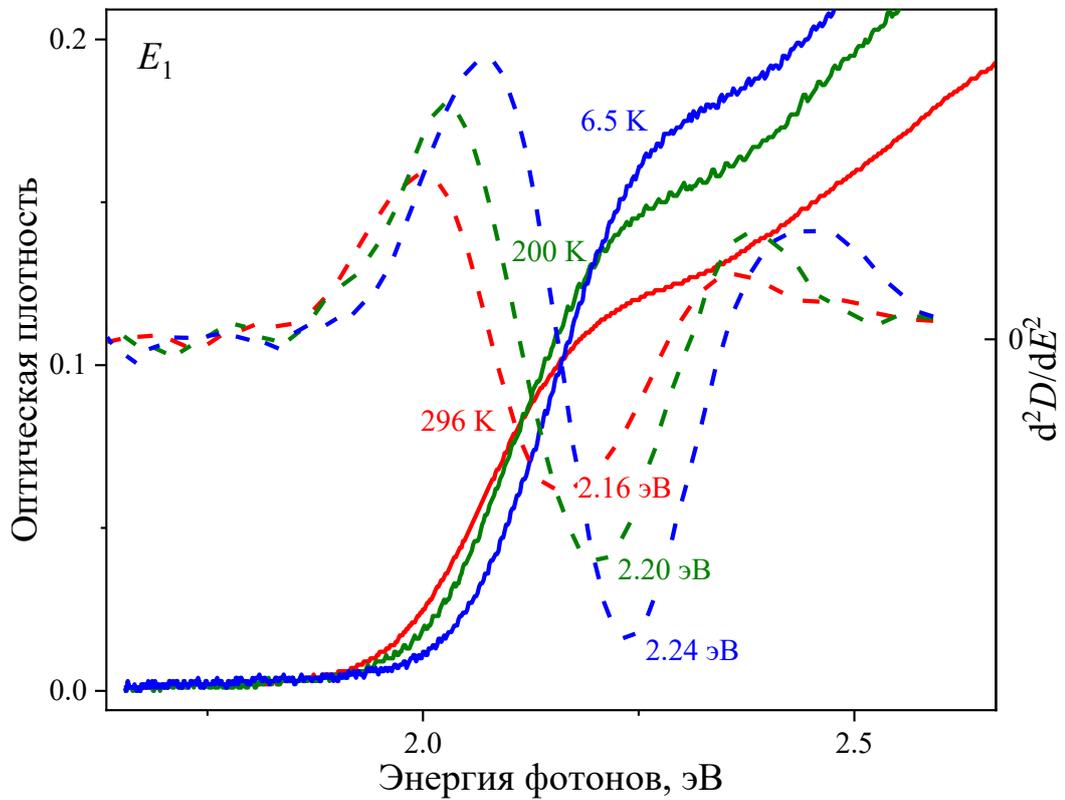


Рисунок 3.8 – Спектры второй производной ОП для определения энергии оптических переходов  $E_1$  КТ-4

На рисунках 3.9–3.12 квадратными символами представлены значения энергий  $E_1$  и  $E_2$  оптических переходов при соответствующих температурах. Можно видеть, что они возрастают с уменьшением  $T$  и демонстрируют поведение, характерное для температурно-индуцированного изменения ширины оптической щели в объёмных полупроводниковых кристаллах [138, 161].

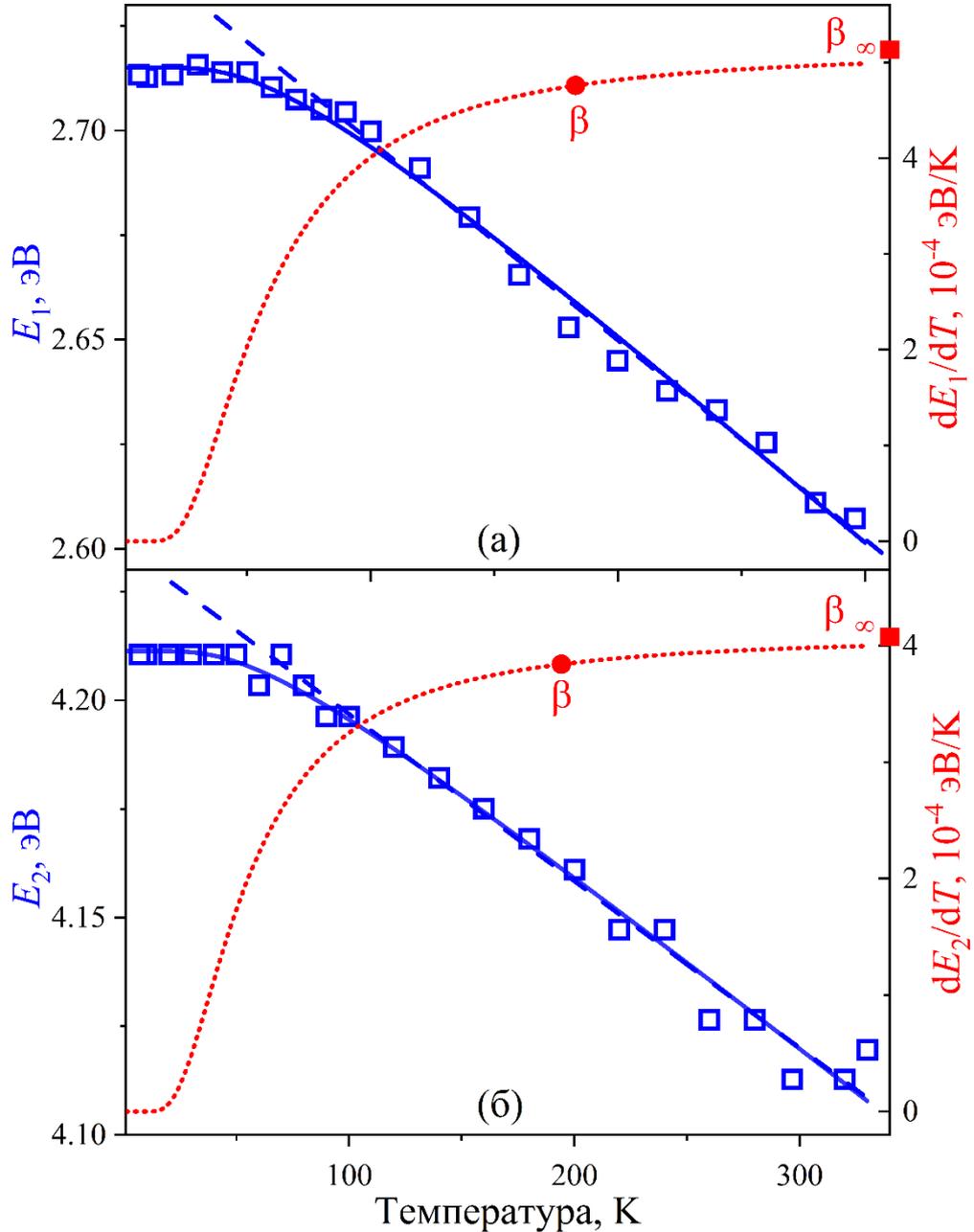


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость переходов  $E_1$  (а) и  $E_2$  (б) для КТ-1. Синие символы – экспериментальные данные, штриховые и сплошные линии – аппроксимации в рамках линейной модели (3.1) и соотношения Фэна (3.3). Красные символы – значения коэффициентов  $\beta$  согласно (3.1) и  $\beta_\infty$  в высокотемпературном пределе (3.4)

Сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных данных с использованием соотношения Фэна (3.3), представлено также описание в рамках линейной модели (3.1) и определены температурные коэффициенты  $\beta$ . Выражение Фэна позволяет воспроизвести нелинейный низкотемпературный участок и с высокой точностью аппроксимировать смещение полос поглощения КТ в пределах всего изучаемого температурного диапазона. Полученные параметры в сравнении с независимыми литературными данными представлены в таблице 3.1.

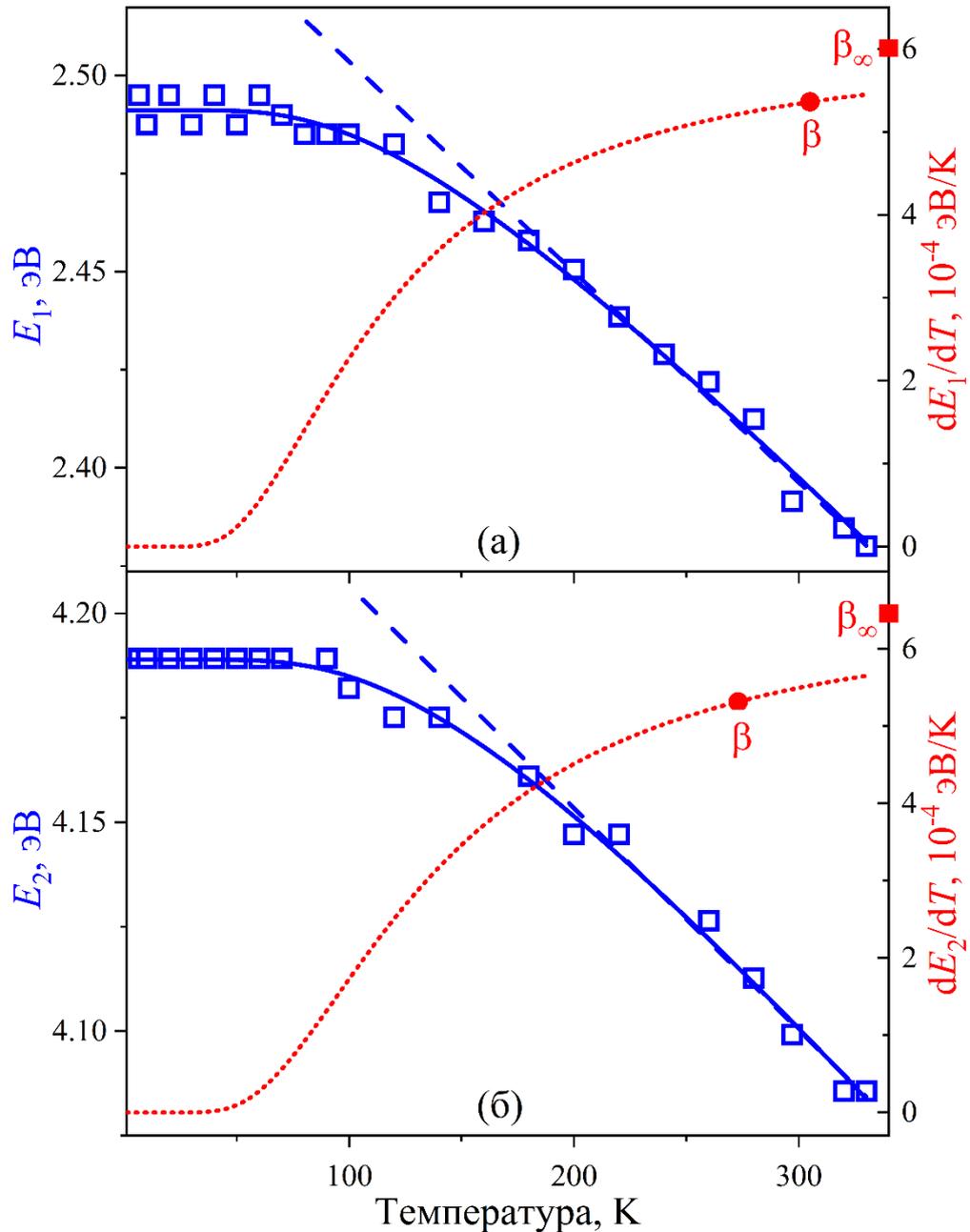


Рисунок 3.10 – Температурная зависимость переходов  $E_1$  (а) и  $E_2$  (б) для КТ-2. Синие символы – экспериментальные данные, штриховые и сплошные линии – аппроксимации в рамках линейной модели (3.1) и соотношения Фэна (3.3). Красные символы – значения коэффициентов  $\beta$  согласно (3.1) и  $\beta_\infty$  в высокотемпературном пределе (3.4)

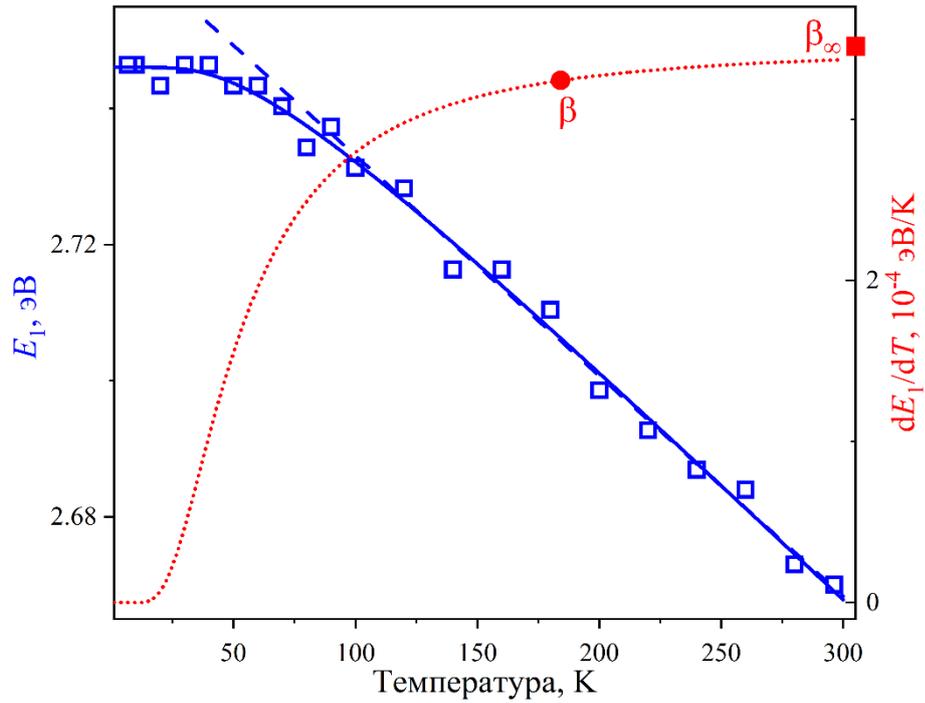


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость перехода  $E_1$  для КТ-3. Синие символы – экспериментальные данные, штриховая и сплошная линия – аппроксимации в рамках линейной модели (3.1) и соотношения Фэна (3.3). Красные символы – значения коэффициентов  $\beta$  согласно (3.1) и  $\beta_\infty$  в высокотемпературном пределе (3.4)

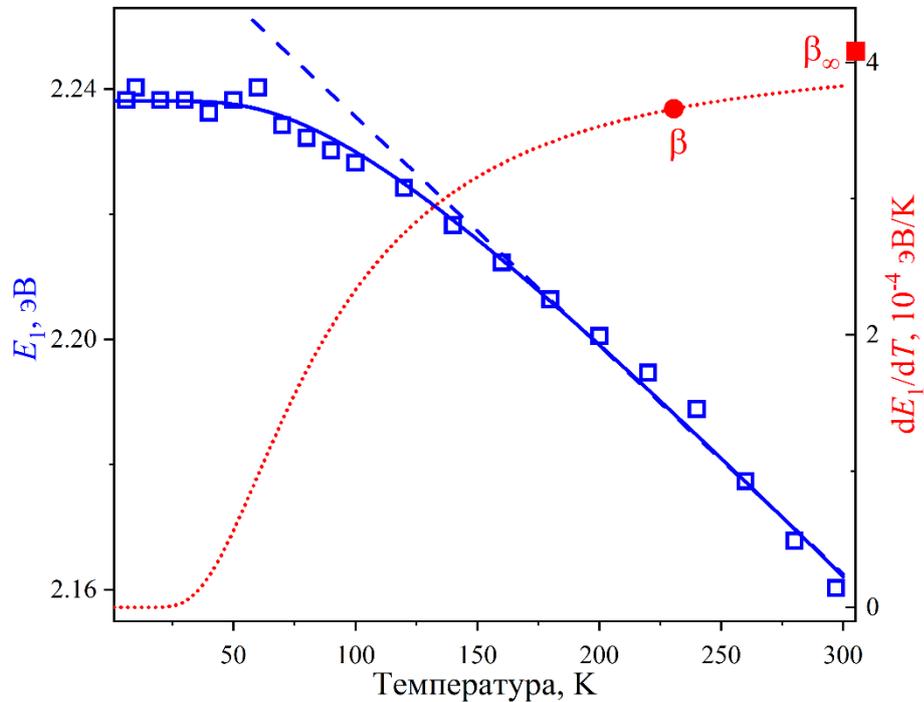


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость перехода  $E_1$  для КТ-4. Синие символы – экспериментальные данные, штриховая и сплошная линии – аппроксимации в рамках линейной модели (3.1) и соотношения Фэна (3.3). Красные символы – значения коэффициентов  $\beta$  согласно (3.1) и  $\beta_\infty$  в высокотемпературном пределе (3.4)

Таблица 3.1 – Параметры температурного смещения полос поглощения в КТ

Материал		$E(0)$ , эВ	$A_F$ , эВ	$\hbar\omega$ , мэВ	$S$	$\beta$ , $10^{-4}$ эВ/К	$\beta_{\infty}$ , $10^{-4}$ эВ/К
КТ-1	$E_1$	2.72	0.09	15	2.98	4.76 (90-296)	5.13
	$E_2$	4.21	0.07	14	2.37	3.84 (120-330)	4.08
КТ-2	$E_1$	2.49	0.21	31	3.49	5.36 (180-330)	6.01
	$E_2$	4.19	0.27	37	3.76	5.31 (200-330)	6.47
КТ-3	$E_1$	2.75	0.06	14 12 [21]	2.00 1.95 [21]	3.24 (90-296)	3.45
КТ-4	$E_1$	2.24	0.11	23 23 [22]	2.37 2.45 [22]	3.66 (140-296)	4.09
Нанонити InP [169]		1.50	0.09*	20.5*	2.20*	–	3.78*
Объемный InP [139, 161]		1.42	0.05	14	1.78*	2.9	3.09
Объемный ZnS	[177]	3.83	0.07*	14*	2.64*	4.7	4.55*
	[170]	3.81	0.15*	23	3.13*	5.3 [138]	5.39

\* наша оценка по данным указанных работ

Смещение положения первой экситонной полосы поглощения с температурой обусловлено взаимодействием с эффективными фононными модами, характеризующимися энергией в диапазоне 14–31 мэВ. Подчеркнем, что данные по температурным зависимостям  $E_1(T)$  и  $E_2(T)$  для спектров ОП InP/ZnS в литературе отсутствуют.

Известно, что в объемном монокристалле фосфида индия, согласно результатам комбинационного и нейтронного рассеяния, фононы с энергией 15 [178] и 24 мэВ [79] соответствуют продольным акустическим колебаниям в точке X зоны Бриллюэна (XLA). Расчет дисперсионных кривых из первых принципов в рамках приближения локальной плотности (LDA) приводит к значению в 22 мэВ для XLA фононов [179]. Отметим, что InP в объемной и нульмерной модификациях кристаллизуется в структуре сфалерита. Кроме того, в литературе присутствуют данные комбинационного рассеяния для КТ InP/ZnS, синтезированных по той же методике, что и исследуемые образцы. Измеренные при температуре 4 К рамановские спектры нанокристаллов с диаметром ядра 3.0 нм указывают на присутствие фононных мод с энергией

около 20 мэВ, которые приписывают кристаллической решетке InP [180]. Авторы работы [94] сообщают о наличии низкоэнергетической моды с энергией 19 мэВ в спектрах комбинационного рассеяния нанокристаллов InP/ZnS, соответствующей продольным акустическим фононам в InP. Указанные величины хорошо согласуются с нашими результатами.

Ранее эффективные энергии фононов в КТ InP/ZnS – 12 мэВ [21] и 23 мэВ [22] – были рассчитаны при исследовании температурного поведения экситонной фотолюминесценции в нанокристаллах размером 3.2 и 2.1 нм, соответственно. Указанные колебания также были отнесены к продольным акустическим модам.

На рисунке 3.13 приведено сравнение температурных смещений  $\Delta E_1(T) = E_1(T) - E_1(0)$  для экситонной полосы поглощения InP в КТ и монокристалле [139]. В целом, величины эффективной энергии фононов  $\hbar\omega$ , параметра Фэна  $A_F$  и Хуанга-Риса  $S$ , описывающие температурное поведение перехода  $E_1$ , вполне соответствуют значениям для спектров ОП в объемной модификации фосфида индия, для спектров возбуждения ФЛ в нанонитях InP и для спектров свечения ФЛ в КТ InP/ZnS (см. таблицу 3.1). Таким образом, температурное смещение первой экситонной полосы поглощения обусловлено взаимодействием экситонов с продольными акустическими фононными модами. Данное наблюдение хорошо согласуется с теоретическими заключениями об усилении в режиме квантового ограничения неполярного взаимодействия по механизму деформационного потенциала между экситонами и акустическими колебаниями [92, 181–185]. Кроме того, присутствуют экспериментальные подтверждения, полученные иными методами, такими как выжигание спектральных провалов и трехимпульсное фотонное эхо [186].

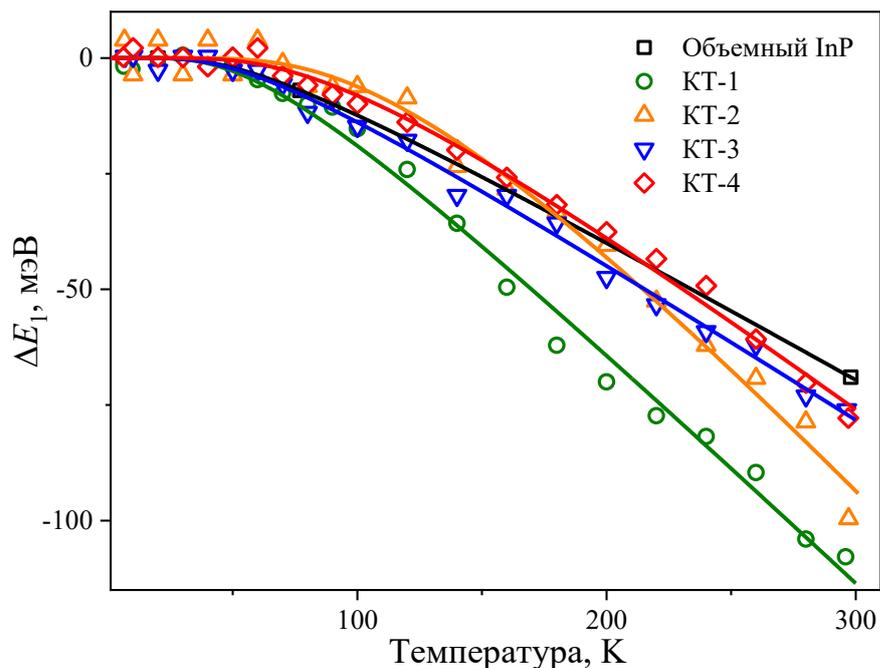


Рисунок 3.13 – Сравнение температурного смещения экситонной полосы для исследуемых КТ и монокристалла InP

Температурное поведение высокоэнергетического перехода  $E_2$  имеет близкие с первой экситонной полосой параметры  $\hbar\omega$ ,  $A_F$  и  $S$ . Наряду с этим следует отметить, что для КТ-1 они совпадают с представленными для объемного сульфида цинка значениями [177]. В случае более крупных КТ-2 указанные параметры имеют более высокие значения. С учетом того что диапазон докладываемых для ZnS характеристик достаточно велик [170, 177], а также принимая во внимание результаты, обсуждаемые в разделе 2.3.4, можно отнести рассматриваемые полосы поглощения к оболочке нанокристаллов.

На рисунках 3.9–3.12 пунктиром показаны зависимости  $dE/dT$  для соответствующих оптических переходов, которые характеризуют изменение коэффициента  $\beta$  с температурой. Красный квадратный символ соответствует предельному значению  $\beta_\infty$ , см. выр. (3.4). Отмеченное круглым символом значение  $\beta$  было рассчитано на основе аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей  $E_1$  и  $E_2$  в рамках линейной модели (3.1). В общем случае оно зависит от интервала  $T$ , используемого для линейной аппроксимации, поскольку в низкотемпературной области зависимости демонстрируют нелинейный характер. Соответствующие диапазоны температур, для которых рассчитаны коэффициенты  $\beta$ , а также значения  $\beta_\infty$  указаны в таблице 3.1.

Полученные значения  $\beta$  для образцов КТ превышают независимые данные для объемного InP [138, 161], а в случае КТ-1 и КТ-2 также превосходят и оценки для объемного ZnS [170, 177]. Разброс величин, имеющих в литературе, связан с неоднозначной процедурой оценки наклона линейного участка экспериментальной температурной кривой. В этой связи коэффициент  $\beta_\infty$ , характеризующий предельный высокотемпературный наклон зависимости, представляется более конкретным параметром. Полученные для КТ значения превосходят соответствующую величину для объемного InP, причем для первой экситонной полосы поглощения образцов КТ-1 и КТ-2 они выше, чем в случае КТ-3 и КТ-4. Это свойство наглядно отражается на рисунке 3.13: смещение полосы  $E_1$  для ансамблей, стабилизированных РТVP, составляет 70–80 мэВ, в то время как для образцов, покрытых полиакриловой кислотой, оно находится в диапазоне 100–110 мэВ.

Анализируя данные таблицы 3.1 можно заключить, что влияние размерного эффекта проявляется не только в абсолютном значении энергии переходов, но также и в их температурном поведении. Сравнивая исследуемые КТ с одинаковым типом стабилизирующей оболочки, можно видеть, что имеется тенденция роста эффективной энергии фононов  $\hbar\omega$  при увеличении размера нанокристаллов. Увеличиваются также значения параметра Фэна  $A_F$  и фактора Хуанга-Риса  $S$ , что указывает на усиление экситон-фононного взаимодействия. Аналогично, при увеличении размера КТ растут коэффициенты  $\beta$  и  $\beta_\infty$ .

### 3.3 Температурное поведение полуширины полосы $E_1$

Влияние температуры на спектры ОП конденсированных сред может проявляться также и в изменении полуширины характеристических полос. На рисунках 3.14–3.17 представлены нормированные спектры ОП исследуемых ансамблей нанокристаллов при различных температурах. Для образца КТ-1, где первая экситонная полоса поглощения InP наиболее выражена, нормировка проведена на значение оптической плотности в локальном максимуме. Для остальных ансамблей, которые не демонстрируют явных спектральных максимумов, нормировка осуществлялась на величину  $D$ , соответствующую энергетическому положению полосы  $E_1$  при указанной температуре.

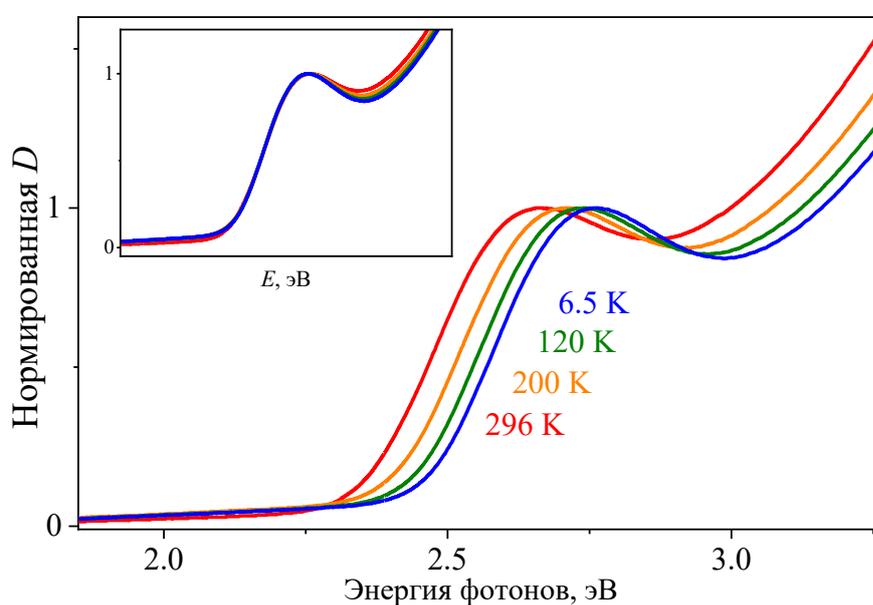


Рисунок 3.14 – Нормированное в полосе  $E_1$  поглощение КТ-1 при различных  $T$

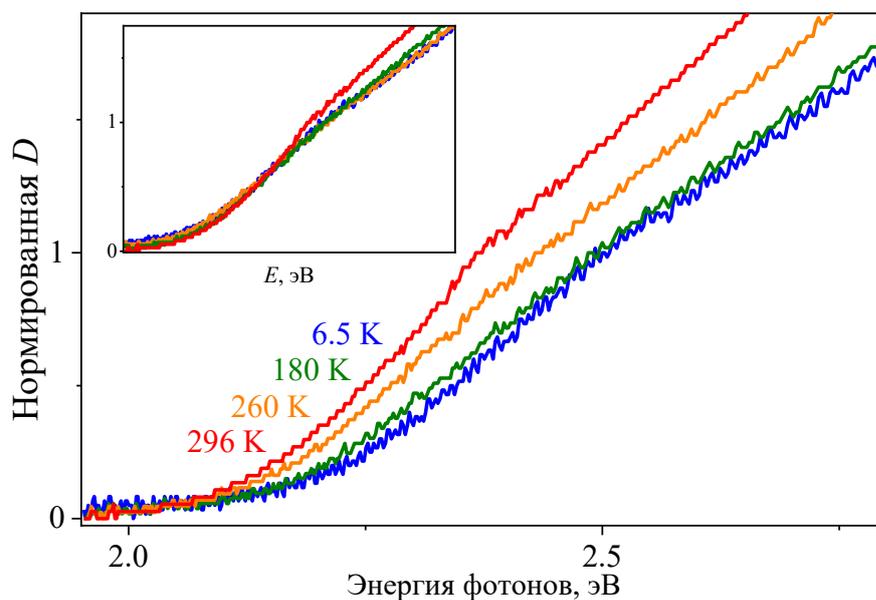


Рисунок 3.15 – Нормированное в полосе  $E_1$  поглощение КТ-2 при различных  $T$

Можно видеть, что с понижением  $T$  низкоэнергетический край экситонной полосы без изменения наклона смещается в сторону более высоких энергий. Такое поведение свидетельствует о независимости формы полосы от изменения температуры. На вставках к обсуждаемым рисункам все спектры для наглядности сдвинуты по шкале энергий и, таким образом, можно наблюдать их одинаковую форму.

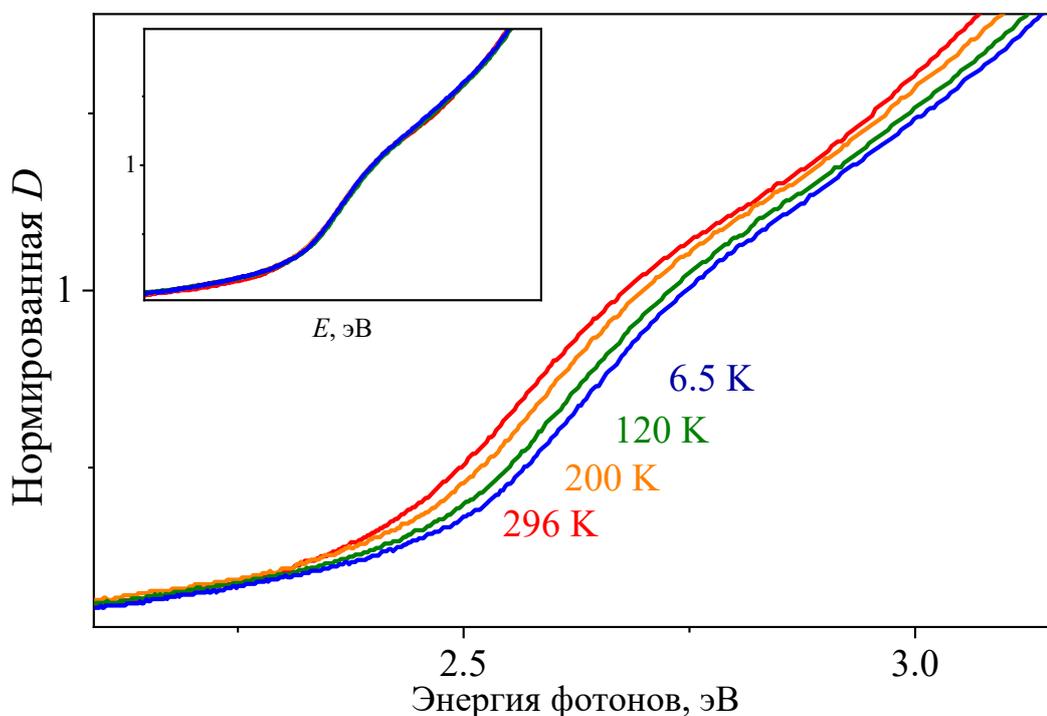


Рисунок 3.16 – Нормированное в полосе  $E_1$  поглощение КТ-3 при различных  $T$

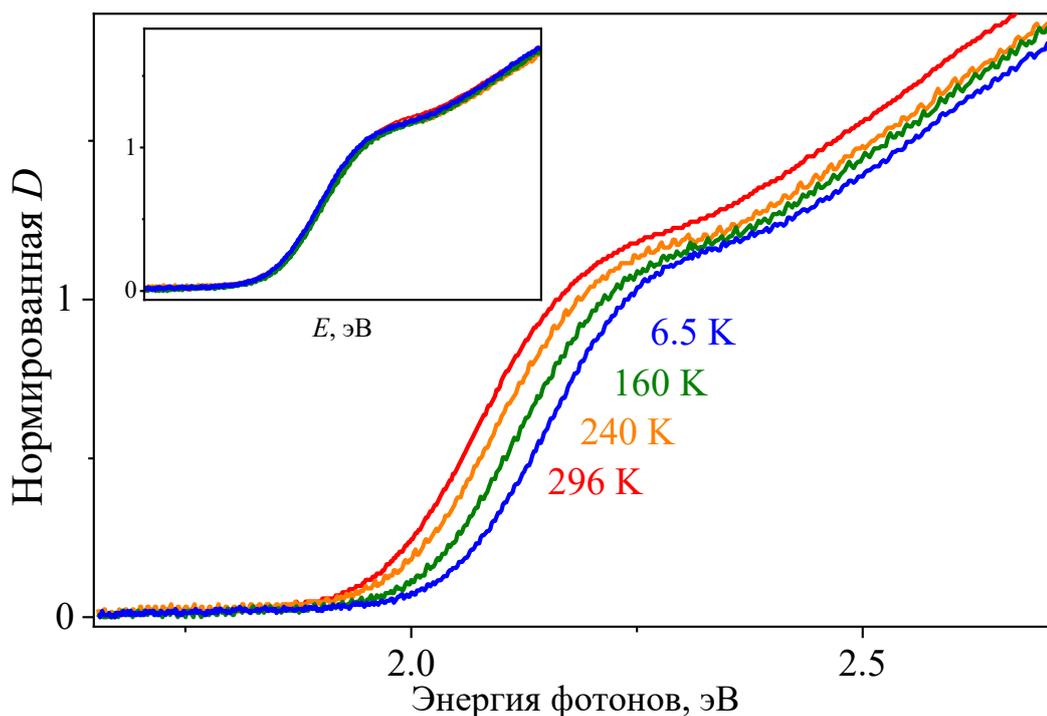


Рисунок 3.17 – Нормированное в полосе  $E_1$  поглощение КТ-4 при различных  $T$

На рисунке 3.18 сплошными линиями представлены экспериментальные зависимости оптической плотности от энергии фотонов для КТ-1 при различных температурах в исследуемом диапазоне. Подчеркнем, что при изменении температуры от 296 до 6.5 К наряду со смещением первой экситонной полосы поглощения ансамбля нанокристаллов в сторону более высоких энергий наблюдается рост видимого максимума  $D_{max}$  оптической плотности (вставка на рисунке 3.18a), а форма полосы при этом не изменяется. Оценка ее полуширины  $H$  производилась двумя способами: по энергетическому положению  $D_{max}$  оценивалась визуальная полуширина  $H_{vis}$ ; с помощью аппроксимации гауссианом низкоэнергетической части спектра – полуширина  $H_G$ .

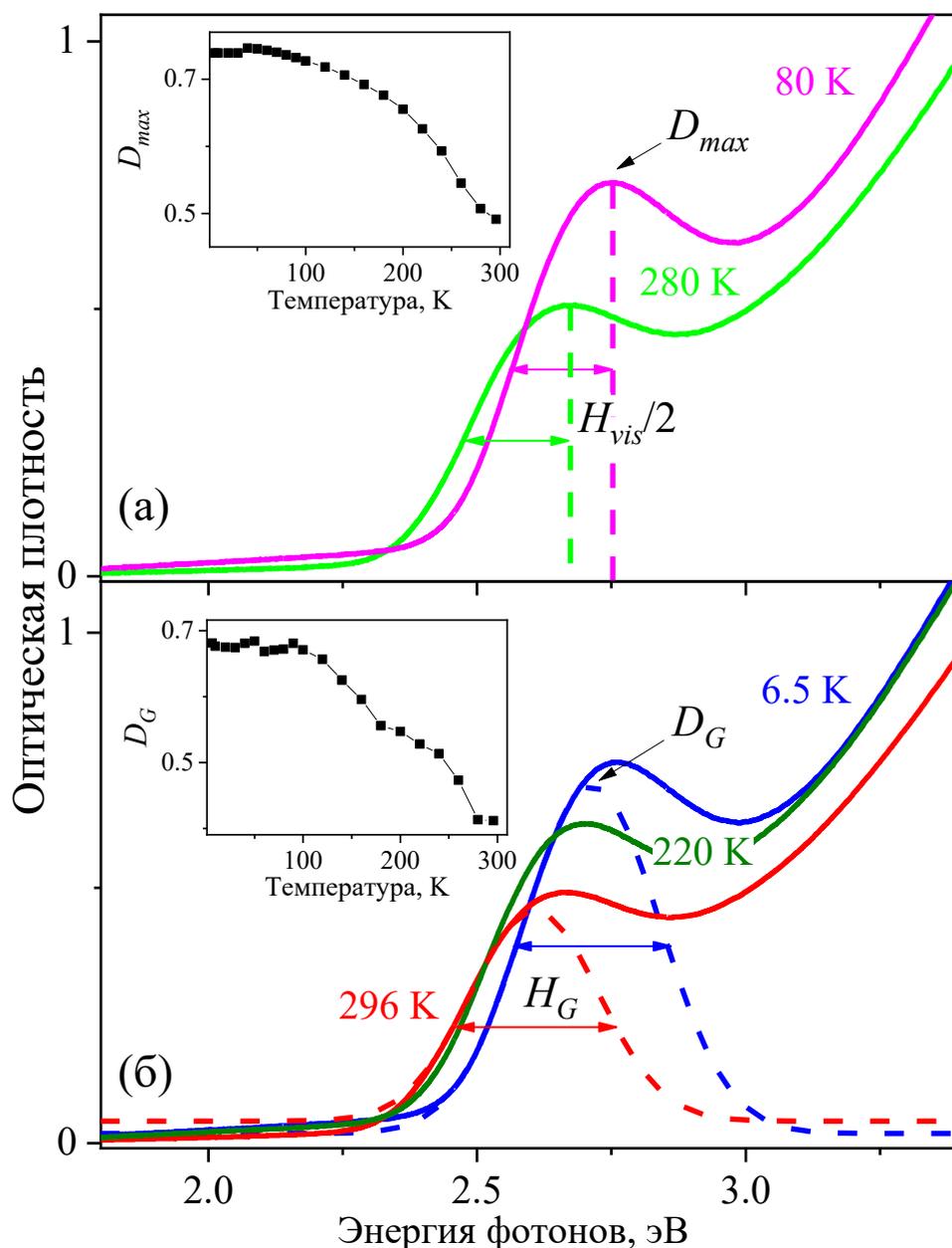


Рисунок 3.18 – Оценка полуширины  $H_{vis}$  (a) и  $H_G$  (б) первой экситонной полосы КТ-1. Пунктиром показана аппроксимация гауссовой функцией. На вставках приведены изменения оптической плотности в максимумах  $D_{max}$  и  $D_G$

Расчет величины  $H_{vis}$  производился по низкоэнергетической части спектра. Для этого графически определялась ширина на половине высоты и, в предположении симметричности полосы, умножалась на 2. Расчетная зависимость  $H_{vis}(T)$  представлена на рисунке 3.19. Видно, что величина  $H_{vis} = 391 \pm 12$  мэВ остается постоянной в пределах показанной ошибки во всем исследуемом температурном диапазоне.

На положение и полуширину полос в оптическом поглощении КТ оказывает влияние ряд факторов. Для обоснованной количественной оценки  $H$  с учетом этих вкладов низкоэнергетическое крыло экситонной полосы было аппроксимировано гауссовой функцией, которая показана штриховой линией на рисунке 3.18б. Центры полос были зафиксированы при энергиях  $E_1$ , полученных с помощью данных производной спектrophотометрии второго порядка. На вставке показано изменение оптической плотности  $D_G$ , соответствующей максимуму аппроксимирующего гауссиана. Видно, что температурные зависимости на вставках рисунка 3.18 вполне согласуются между собой. Значения  $H_G$ , рассчитанные в результате описанного анализа экспериментальных кривых, представлены на рисунке 3.19. Можно видеть, что для КТ-1 полуширина  $H_G = 291 \pm 24$  мэВ, подобно  $H_{vis}(T)$ , не изменяется в пределах показанной экспериментальной ошибки во всем температурном интервале.

Для экситонной полосы ансамблей нанокристаллов КТ-2, КТ-3 и КТ-4 оценка проводилась с помощью второго метода. Полуширина  $H_G$  с температурой также, как и в случае КТ-1, не изменяется и составляет  $375 \pm 27$  мэВ,  $315 \pm 11$  мэВ и  $227 \pm 5$  мэВ соответственно. Температурные зависимости полуширины  $H_G$  для всех исследуемых образцов КТ представлены на рисунке 3.19.

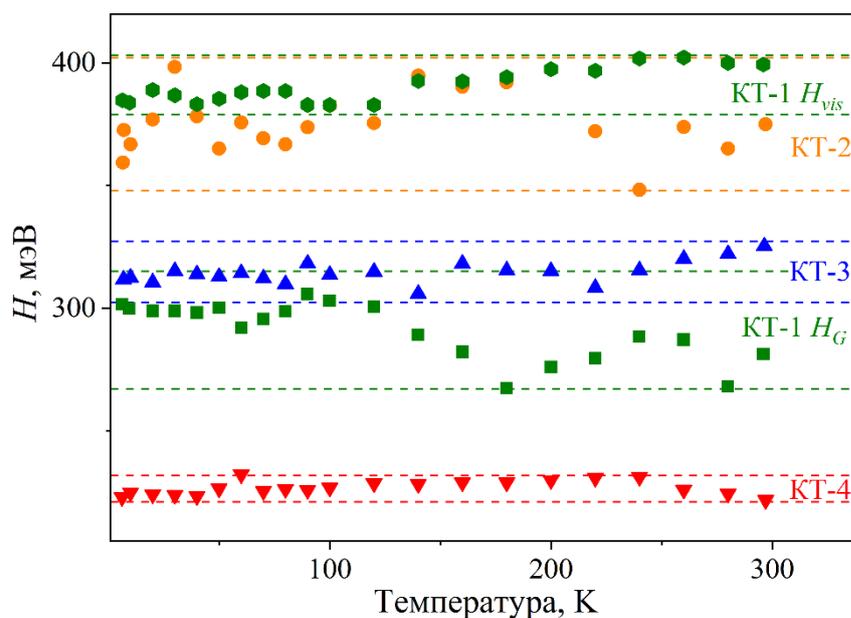


Рисунок 3.19 – Температурные зависимости  $H$  первой экситонной полосы поглощения для InP/ZnS

Независимость полуширины экситонной полосы от температуры наблюдалась ранее в спектрах оптического поглощения квантовых точек CdSSe со средним размером 2.3 нм в стеклообразной матрице [187]. Значения  $H = 154$  мэВ для первой экситонной полосы, соответствующей наименьшим по энергии электрон-дырочным переходам, практически не менялись при охлаждении от 300 до 20 К. Как указывают авторы, это является следствием доминирования температурно-независимого неоднородного уширения, связанного главным образом с распределением нанокристаллов по размерам  $f(a)$ .

На рисунке 3.20 разными символами показаны значения  $H_{vis}$  для первой экситонной полосы поглощения, рассчитанные нами по данным независимых работ: для квантовых точек InP/ZnS различного размера [16, 21, 75, 188, 189], нанонитей [169] и объемных монокристаллов InP [139, 190]. Видно, что значение  $H_{vis}$  для КТ-1 при комнатной температуре (зависимость 1 на рисунке 3.20) находится в диапазоне независимых литературных данных по квантовым точкам ядро/оболочка InP/ZnS (символы 3–7 на рисунке 3.20, средний размер нанокристаллов, если известен, указан в подписи к рисунку). В объемных монокристаллах InP соответствующая характеристика изменяется от 2 до 12 мэВ в диапазоне 5–300 К [190], см. вставку рисунка 3.20. Таким образом, значение полуширины экситонной полосы при 6.5 К в квантовых точках InP/ZnS разного размера и от разных производителей более чем в 100 раз превышает аналогичную характеристику для объемных монокристаллов InP.

Большое значение полуширины экситонной полосы поглощения в квантовых точках InP/ZnS и неизменность  $H$  в широком температурном диапазоне свидетельствуют о неоднородном характере ее уширения, что вполне согласуется с работой [191]. Вывод о доминировании процессов неоднородного уширения авторы делают на основании анализа стационарных спектров поглощения и люминесценции в рамках соотношения Кеннарда–Степанова. В [192] также анализируется влияние состава и толщины слоев в множественных квантовых ямах на неоднородное уширение экситонной полосы поглощения. Отметим, что обсуждаемое температурно-независимое поведение наблюдается не только в низкоразмерных системах, но также типично для разупорядоченных массивных твердых тел [193, 194]. В аморфных и стеклообразных материалах неэквивалентность локального окружения оптически активных точечных дефектов приводит к неоднородному уширению соответствующих спектральных зависимостей [195].

В случае ансамблей квантовых точек можно указать на неэквивалентность параметров экситонов в каждом отдельном нанокристалле, которая связана с распределением КТ по размеру, форме, стехиометрии, концентрации дефектов, зарядовому состоянию, локальному окружению и т.д. Все эти факторы приводят к изменению энергетической структуры элементарных возбуждений, что в конечном итоге выражается в неоднородном уширении экситонных полос

поглощения [196]. На основе полученных экспериментальных результатов и независимых литературных данных предложена полуфеноменологическая модель температурного поведения первой экситонной полосы поглощения ансамблей КТ InP/ZnS, которая рассматривается далее.

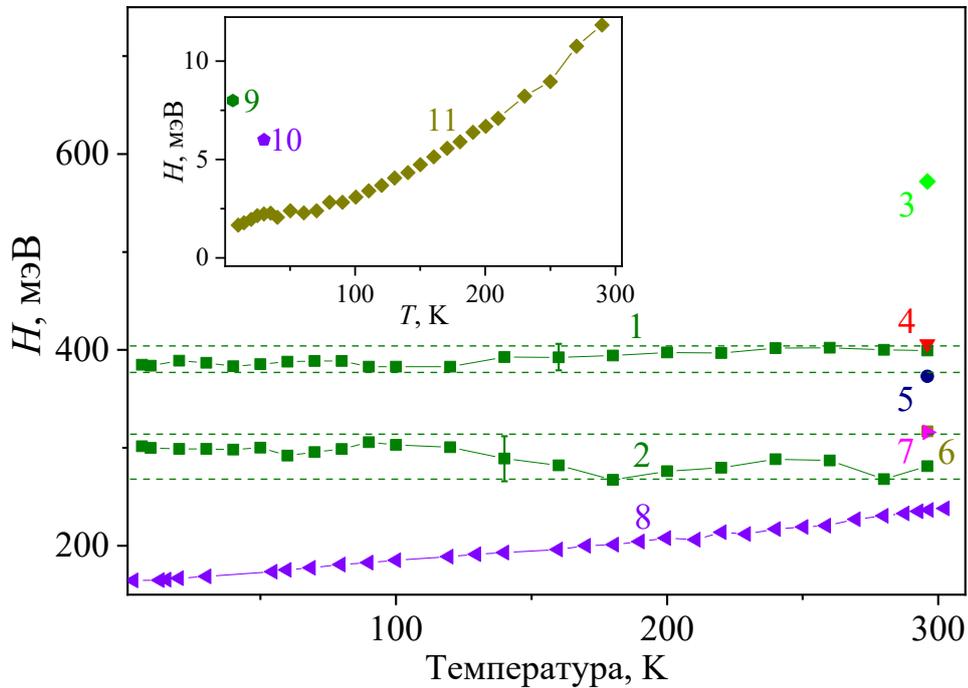


Рисунок 3.20 – Значения  $H$  для различных модификаций InP. 1 –  $H_{vis}(T)$ , 2 –  $H_G(T)$ , 3 – InP/ZnS [75], 4 – InP/ZnS [16], 5 – 3.2 нм InP/ZnS [189], 6 – 2.3 нм InP/ZnS [21], 7 – InP/ZnS [188], 8 –  $H(T)$  ФЛ InP/ZnS [22]. Вставка: 9 – монокристалл InP [139], 10 – нанонити InP [169], 11 – монокристалл InP [190]

### 3.4 Моделирование первой экситонной полосы ансамблей КТ

#### 3.4.1 Статический и динамический беспорядок в ансамбле

Полуширина  $h$  экситонной полосы оптического поглощения единичного нанокристалла при любой температуре может быть представлена в следующем виде:

$$h(T) = h_0 + \Delta_h(T). \quad (3.11)$$

Здесь первое слагаемое отражает естественную ширину линии при нулевой температуре, а второе учитывает эффекты, приводящие к ее температурному уширению. Когда рассматривается система из идентичных нанокристаллов, энергия первого экситонного перехода  $e_1$  для которых одинакова, то соответствующая линия поглощения под влиянием температуры подвергается однородному уширению. В рамках экситон-фононного взаимодействия соответствующий вклад определяется следующим образом [21, 22, 197]:

$$\Delta_h(T) = \sigma T + A_b \left[ \exp(\hbar\omega_b/kT) - 1 \right]^{-1}, \quad (3.12)$$

где  $\sigma$  – коэффициент взаимодействия экситонов с акустическими фононами, эВ/К; величина  $A_b$  отражает силу взаимодействия экситонов с продольными оптическими фононами с энергией  $\hbar\omega_b$ . В этом случае рассматриваемая величина  $\Delta_h$  количественно характеризует динамический беспорядок, который обеспечивает температурно-зависимый вклад в процессы уширения энергетических уровней за счет решеточных колебаний.

В реальных системах из-за разброса характеристик КТ энергия  $e_1$  отличается для разных нанокристаллов в ансамбле [196]. В итоге даже при нулевой температуре полуширина  $H$  экситонной полосы поглощения для ансамбля оказывается больше, чем  $h$  для отдельных нанокристаллов, поскольку формируется из набора близко расположенных, перекрывающихся пиков с различной энергией  $e_1$ . В данном случае полоса оптического поглощения является неоднородно уширенной, а величина  $\Delta_l$  количественно характеризует статический структурный беспорядок, который обеспечивает температурно-независимый вклад в процессы уширения энергетических уровней [194, 198]. Статический беспорядок вызван распределением  $f(X)$  по параметрам  $X = \{x_1, x_2, \dots\}$  для КТ в исследуемом ансамбле. При повышении температуры полосы отдельных нанокристаллов уширяются в соответствии с (3.12), что в свою очередь влияет на  $H$  экситонной полосы ансамбля в целом, приводя к температурно-зависимому вкладу  $\Delta_T(X, T)$  в ее уширение. Температурная эволюция полуширины  $H$  полосы оптического поглощения ансамбля нанокристаллов с некоторым распределением  $f$  может быть представлена в следующем виде:

$$H(X, T) = h_0 + \Delta_l(X) + \Delta_T(X, T). \quad (3.13)$$

Уширение в данном случае определяется влиянием и статического, и динамического типов структурного беспорядка.

### 3.4.2 Поведение экситонной линии отдельного нанокристалла

Для моделирования температурного поведения экситонной полосы ансамбля нанокристаллов необходимо знать изменение параметров отдельных компонент. Для этого нужно задавать температурные зависимости для смещения максимума индивидуальных пиков, их уширения и изменения площади. Предполагается, что для ансамбля КТ отдельные спектральные компоненты характеризуются одинаковым температурным поведением.

Смещение центров  $e_1$  индивидуальных гауссовых пиков, соответствующих энергетическим положениям максимумов пиков поглощения отдельных нанокристаллов размера  $a$ , моделировалось в соответствии с выражением Фэна (3.3). Смещение первой экситонной полосы поглощения ансамбля КТ-1 хорошо описывается этой моделью при значениях

параметров, приведенных в таблице 3.2. Указанная зависимость представлена на рисунке 3.21а, кривая 1.

Таблица 3.2 – Параметры температурной эволюции экситонного пика в отдельном нанокристалле InP/ZnS

Смещение	$E_1(0)$ , эВ	$A_F$ , eV		$\hbar\omega$ , мэВ
		2.72	0.09	
Уширение [22, 199]	$h_0$ , мэВ	$\sigma$ , мкэВ/К	$A_b$ , мэВ	$\hbar\omega_b$ , мэВ
	6.3	172	60	40

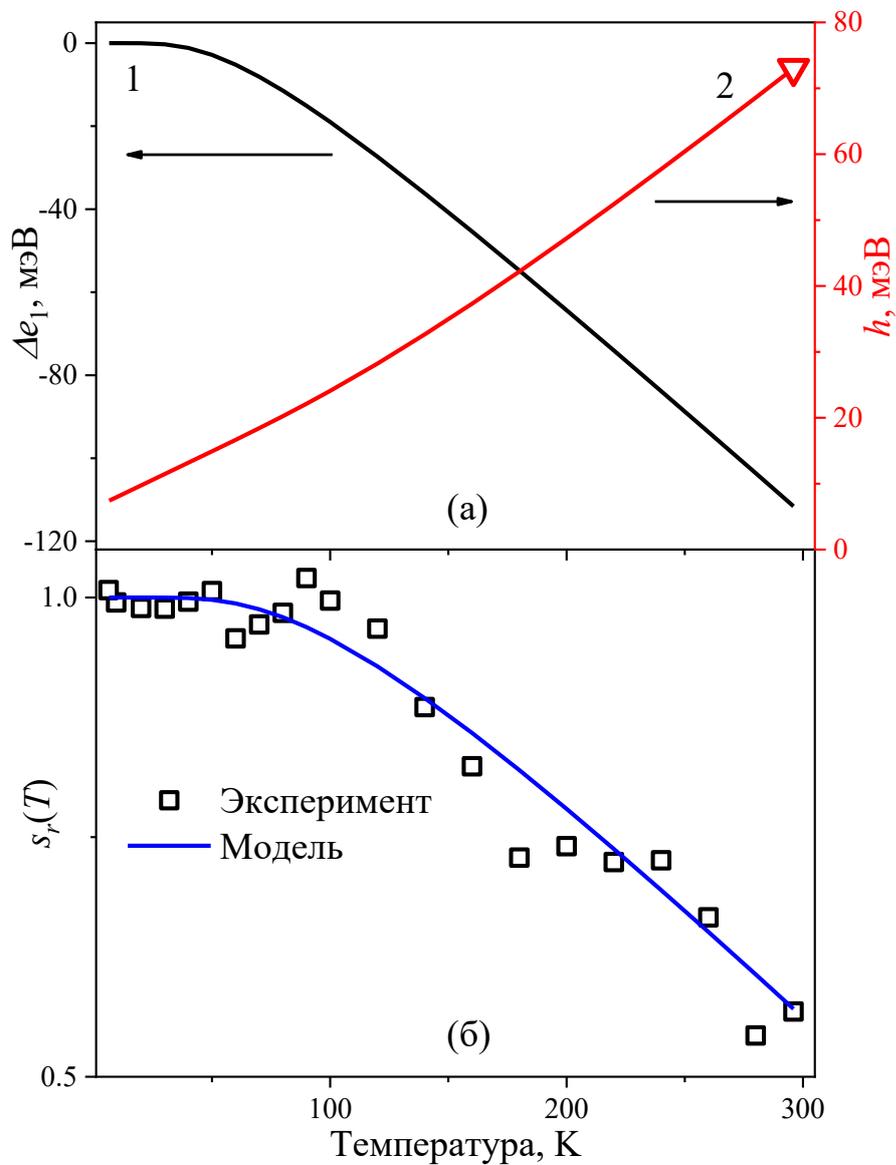


Рисунок 3.21 – Модельные зависимости (а) температурного смещения  $e_1$  (1) и уширения  $h$  (2), а также (б) относительного изменения площади  $s_r$  экситонного пика поглощения отдельного нанокристалла

Зависимость  $h(T)$  моделировали с помощью соотношений (3.11) и (3.12). Величины входящих в соотношение (3.12) параметров взяты из работы [22], где они были определены в результате аппроксимации зависимости  $H(T)$  полосы люминесценции ансамбля нанокристаллов InP/ZnS со средним размером 2.1 нм в температурном диапазоне 2–510 К (см. таблицу 3.2). Значение  $H = 73$  мэВ для отдельного нанокристалла ядро/оболочка InP/ZnS при комнатной температуре определено в работе [199] с помощью фотон-корреляционной Фурье спектроскопии (треугольник на рисунке 3.21а). Близкое значение  $H(300) = 68$  мэВ было получено ранее для нанокристаллов InP при анализе размерной зависимости ширины запрещенной зоны [200]. Расчетная зависимость  $h(T)$  для отдельного нанокристалла в ансамбле представлена на рисунке 3.21а, кривая 2. Значение фундаментальной полуширины  $h_0$  в рамках принятой модели составляет 6.3 мэВ. Значение ширины линии при 6.5 К составляет  $h = 7.4$  мэВ и превышает соответствующую величину для монокристалла – 2 мэВ. Указанные значения вполне согласуются с данными работы [187], где подчеркивается, что полуширина оптических полос в квантовых точках, измеренная с помощью методики выжигания спектральных провалов, в 3 раза больше объемных аналогов.

Относительное изменение с температурой площади индивидуальных спектральных компонент для отдельных нанокристаллов принимали таким же, как экспериментально наблюдаемое изменение для площади  $S$  интегральной полосы для ансамбля КТ. Поскольку полуширина  $H$  остается постоянной в широком диапазоне температур, то зависимость  $S(T)$  отражает поведение оптической плотности  $D_G(T)$  в максимуме экситонной полосы. Экспериментальная зависимость  $S(T)$ , показанная квадратными символами на рисунке 3.21б, была получена в результате оценки площади гауссианов, которыми аппроксимировали первую экситонную полосу в измеренных спектрах оптического поглощения. При моделировании температурного поведения площади оптической компоненты отдельного нанокристалла использовали эмпирическую формулу для относительного изменения  $s_r(T)$ . Она хорошо описывает экспериментально наблюдаемую зависимость  $S(T)$ :

$$s_r(T) = \frac{S(T)}{S(0)} = 1 - B_1 \left[ \exp(B_2 / T) - 1 \right]^{-1}. \quad (3.14)$$

Нормированные значения площади под гауссовыми кривыми для ансамбля КТ-1 и соответствующая модельная кривая  $s_r(T)$  представлены на рисунке 3.21б. Значения эмпирических параметров, рассчитанные в ходе аппроксимации, составляют:  $S(0) = 0.22$  эВ,  $B_1 = 0.68$  и  $B_2 = 283$  К. Видно, что при увеличении температуры в исследуемом диапазоне площадь экситонного пика уменьшается почти в два раза.

### 3.4.3 Распределение КТ по размерам

В ряде работ в качестве доминирующего фактора неоднородного уширения рассматривается разброс КТ по размерам  $a$  [18, 91, 134, 196, 201]. Поэтому далее для определенности будем связывать статический структурный беспорядок с влиянием именно этого фактора. Взаимосвязь между разбросом по размерам в ансамбле КТ и шириной наблюдаемой экситонной полосы поглощения обусловлена, прежде всего, квантово-размерными эффектами. Оценка функции распределения  $f(a)$  в ансамбле КТ осуществлялась с помощью выражения (2.5) и гауссовых кривых, которыми аппроксимировали экситонные полосы поглощения при 6.5 К (см. рисунок 3.18б). В выражении (2.5) ширина запрещенной зоны объемного монокристалла InP принималась  $E_g(0) = 1.42$  эВ, что соответствует значению при 2 К [190]. Положение максимума гауссовой полосы на энергетической шкале соответствует энергии  $e_1$  первого экситонного пика поглощения отдельного нанокристалла в ансамбле. Таким образом, осуществлялось преобразование  $e_1 \rightarrow a$ . При этом предполагалось, что оптическая плотность при фиксированной энергии пропорциональна доле нанокристаллов соответствующего размера в ансамбле. Рассчитанные таким образом нормированные распределения по размерам  $f(a)$  для исследуемых ансамблей КТ представлены на рисунке 3.22 в сравнении с экспериментальными данными из независимых работ [106, 202].

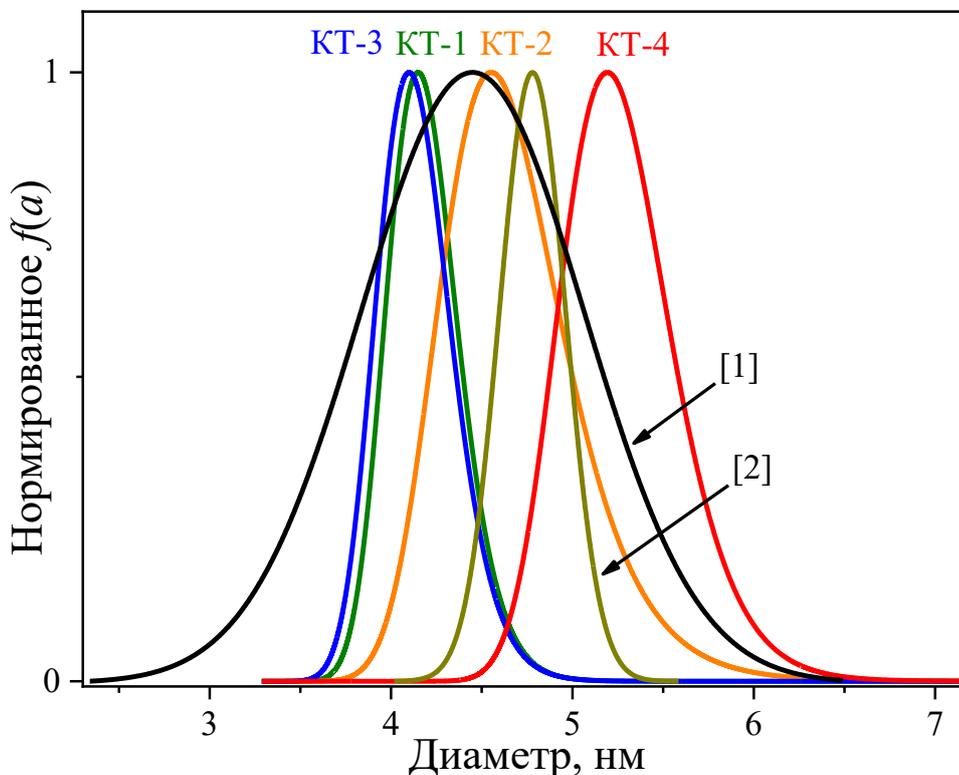


Рисунок 3.22 – Распределение по размерам для исследуемых КТ в сравнении с данными независимых работ: 1 – [106], 2 – [202]

Для характеристики качества размерных распределений рассчитывали параметр относительной ширины

$$\delta = \frac{\Delta a}{a_m} 100\%, \quad (3.15)$$

где  $\Delta a$  – ширина на полувысоте для зависимости  $f(a)$ ,  $a_m$  – средний размер КТ в ансамбле. На рисунке 3.22 можно видеть, что  $a_{m3} < a_{m1} < a_{m2} < a_{m4}$ , при этом  $\Delta a_3 \approx \Delta a_1$  и  $\Delta a_2 \approx \Delta a_4$ . В целом, распределение по размерам для образцов является вполне типичными для нанокристаллов InP/ZnS. Значения среднего размера  $a_m$  и параметра  $\delta$  приведены в таблице 3.3. Наиболее узким распределением по размеру обладает ансамбль КТ-1, который демонстрирует локальный максимум в спектре поглощения.

Таблица 3.3 – Параметры распределения по размерам ансамблей КТ InP/ZnS

Параметр		КТ-1	КТ-2	КТ-3	КТ-4	InP/ZnS-1	InP/ZnS-2
$a_m$ , нм	6.5 К	4.15	4.55	4.10	5.19	4.45	4.78
	296 К	4.20	4.58	4.09	5.18		
$\delta$ , %		11.1	17.4	11.7	13.7	32.6	9

Следует отметить, что подобный подход при оценке распределения по размерам наиболее справедливо использовать именно для полосы поглощения, поскольку на ее положение, в отличие от полосы люминесценции, не влияет стоков сдвиг. К тому же выражение (2.5) не учитывает температурный фактор в явном виде. Он включается только через величины  $E_g$  для КТ и объемного полупроводника. Однако, характер влияния температуры на поведение запрещенной зоны в нульмерном и объемном случае может не совпадать. Это приводит к погрешности оценки как самого размера, так и распределения по размерам. Нами были рассчитаны размеры нанокристаллов как для комнатной температуры, так и согласно полученным экспериментальным данным для 6.5 К. Результаты представлены в таблице 3.3.

Ансамбли с различным распределением  $f(a)$  могут быть смоделированы путем варьирования полуширины  $H$  для экситонной полосы ОП. В случае монодисперсного ансамбля КТ полоса поглощения может быть описана единственным гауссианом с энергией  $e_1$ , полушириной  $h$  и площадью  $s$ . Наличие распределения по размерам приводит к тому, что число указанных спектральных компонент с различными значениями  $e_1$  и  $s$  существенно возрастает. В результате формируется полоса ОП гауссовой формы с максимумом  $E_1$ , полушириной  $H$  и площадью  $S$ .

Влияние структурного беспорядка статического и динамического типа на процессы уширения первой экситонной полосы поглощения можно проанализировать путем оценки их

вкладов для образцов с различным распределением  $f(a)$ . Вклад динамического беспорядка в уширение количественно можно определить как:

$$C_D = \frac{\Delta_T(a, T)}{H(a, T)}, \quad (3.16)$$

Вклад статического беспорядка, в свою очередь, можно записать в виде:

$$C_S = \frac{\Delta_I(a)}{H(a, T)}. \quad (3.17)$$

Помимо  $\delta$  в работе использовали также критерий  $Q$ , отражающий соотношение вышеуказанных вкладов в уширение спектральной полосы:

$$Q = \frac{C_D}{C_S} = \frac{\Delta_T(a, T)}{\Delta_I(a)}. \quad (3.18)$$

В общем случае не имеет значения, какой именно температурно-независимый структурный фактор вызвал неоднородное уширение, поскольку мы имеем дело с комплексным влиянием на оптические характеристики. Для ансамблей КТ критерий  $Q$  является интегральным, монотонно возрастает с уменьшением  $\Delta_I$  и может служить средством сравнения качества низкоразмерных систем с распределенными параметрами.

### 3.4.4 Моделирование экспериментальных ансамблей InP/ZnS

Моделирование температурного поведения полосы экситонного поглощения для ансамбля КТ с заданным распределением  $f(a)$  по размерам включало три этапа. Сначала полоса ОП при нулевой температуре формировалась набором гауссовых компонент, каждая из которых имела полуширину  $h_0$  и соответствовала подмножеству одинаковых по размеру нанокристаллов в ансамбле. Затем рассчитывалось поведение отдельного гауссиана с повышением температуры, а именно изменялись положение максимума  $e_1$ , полуширина  $h$  и площадь  $s$  по заданным функциональным зависимостям (3.3), (3.12) и (3.14) соответственно. В завершении, при фиксированной температуре гауссовы компоненты суммировались и, таким образом, формировалась оптическая полоса экситонного поглощения для ансамбля КТ с параметрами  $E_1$ ,  $H$  и  $S$ .

Предложенная модель была использована для описания температурного поведения первой экситонной полосы ОП для ансамбля КТ-1 с распределением по размерам  $\delta = 11.1\%$ . Полосу поглощения с полушириной 290 мэВ при 6.5 К аппроксимировали гауссовыми компонентами с  $h = 7.4$  мэВ ( $N = 180$ , Adj. R-square  $> 0.999$ ). Рисунок 3.23 иллюстрирует температурную эволюцию такой индивидуальной спектральной компоненты. Видно, что

максимум смещается на  $\Delta e_1 = 112$  мэВ в область более низких энергий в температурном интервале 6.5–296 К. При этом площадь  $s$  уменьшается в 1.8 раз, а  $h$  увеличивается почти в 10 раз от 7.4 до 73 мэВ.

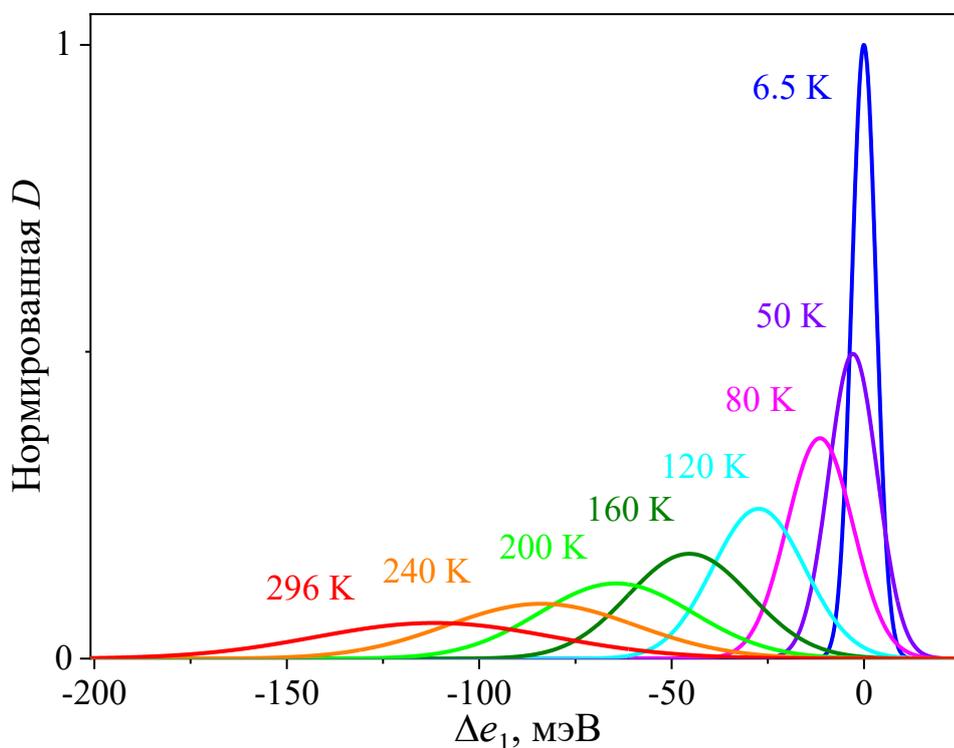


Рисунок 3.23 – Визуализация температурного изменения пиков экситонного поглощения отдельных нанокристаллов в ансамбле

После суммирования индивидуальных спектральных компонент при различных температурах было получено, что модельная полоса хорошо описывает экспериментально наблюдаемую экситонную полосу поглощения для ансамбля КТ-1 при всех исследуемых температурах. Сравнение экспериментальных и модельных полос представлено на рисунке 3.24.

Хорошее согласие результатов эксперимента и моделирования подтверждают справедливость сделанных допущений. Полуширина суммарной экситонной полосы поглощения для исследуемого ансамбля КТ InP/ZnS остается постоянной в пределах экспериментальной ошибки в температурном диапазоне 6.5–296 К. Модельная и экспериментальная зависимости  $H(T)$  для ансамбля КТ-1 представлены на рисунке 3.25. Предложенная модель корректно воспроизводит температурное поведение первой экситонной полосы поглощения для ансамбля КТ InP/ZnS и может быть использована для анализа влияния размерного распределения нанокристаллов на процессы уширения оптических спектров.

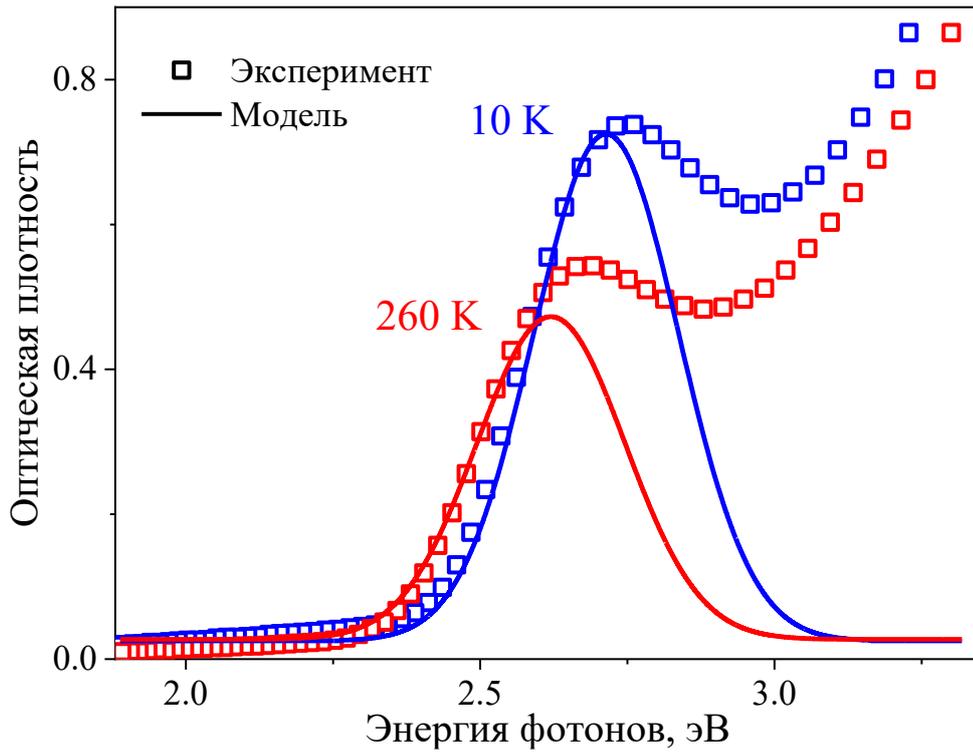


Рисунок 3.24 – Экспериментальные спектры ОП (символы) и результат моделирования первой экситонной полосы поглощения (линии) для КТ-1

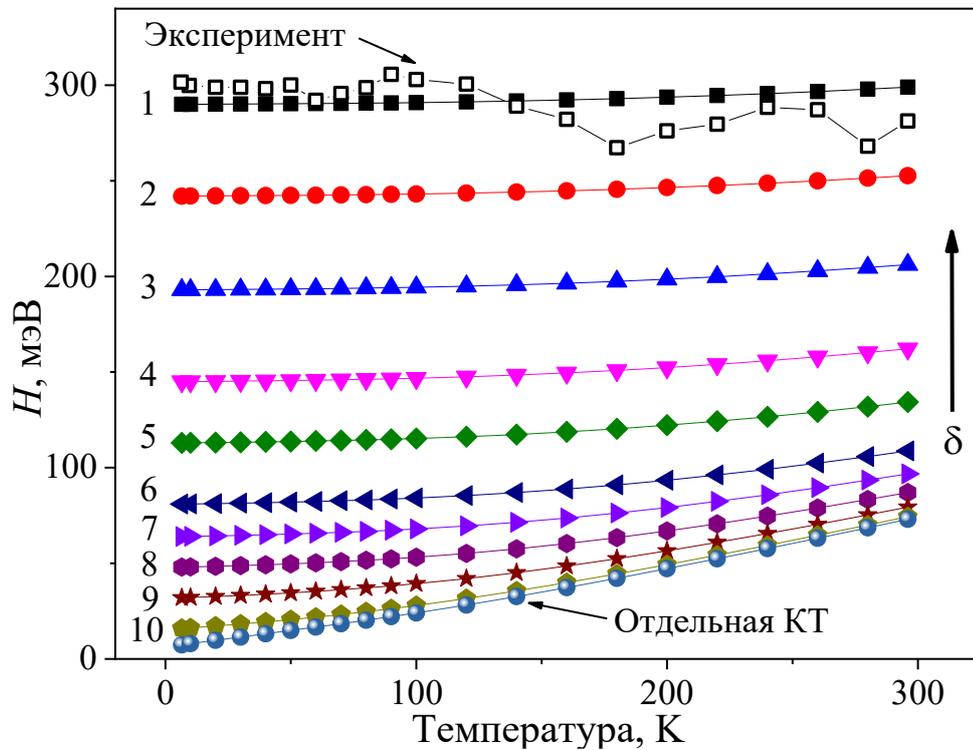


Рисунок 3.25 – Смоделированные зависимости  $H(T)$  экситонной полосы ансамблей нанокристаллов с различным распределением по размерам (таблица 3.4). Пустыми символами показана экспериментальная зависимость для ансамбля КТ-1

### 3.4.5 Влияние структурного беспорядка на процессы уширения

Для анализа влияния структурного беспорядка на процессы уширения были исследованы ансамбли КТ с различной полушириной  $H$  первой экситонной полосы, см. таблицу 3.4. При этом максимум полосы находился при энергии 2.72 эВ, что соответствует экспериментальному положению для КТ-1 при 6.5 К. Это означает, что средний размер частиц остается постоянным в ходе вычислительных экспериментов, меняется лишь ширина распределения по размерам, что отражается в изменении величины  $H$ .

Таблица 3.4 – Результаты моделирования температурного поведения первой экситонной полосы поглощения ансамблей КТ InP/ZnS с различным распределением по размерам (данные показаны на рисунке 3.25)

Кривая	$H(6.5)$ , мэВ	$\delta$ , %	$C_S$ , %	$C_D$ , %	$Q$
1	290	11.1	94.9	3.0	0.03
2	242	9.2	93.3	4.2	0.05
3	193	7.3	90.5	6.4	0.07
4	145	5.5	85.5	10.6	0.12
5	113	4.3	79.4	15.9	0.20
6	81	3.1	68.7	25.5	0.37
7	64	2.4	59.6	33.9	0.57
8	48	1.8	47.9	44.9	0.94
9	32	1.2	32.4	59.7	1.84
10	16	0.6	13.0	78.5	6.02
Отдельная КТ	7.4	0	0	89.9	–

На рисунке 3.25 представлены результаты моделирования температурного изменения полуширины экситонной полосы поглощения в диапазоне 6.5–296 К для ансамблей нанокристаллов с разным параметром  $\delta$  для распределений  $f(a)$ . Можно видеть, что при уменьшении  $\delta$ , вклад динамического структурного беспорядка возрастает. Для КТ-1 экспериментальное значение  $H = 290$  мэВ и в этом случае величина  $C_D = 3\%$  не превышает ошибку измерений 7%. Результаты расчетов  $C_D$ ,  $C_S$  и  $Q$  согласно выражениям (3.16), (3.17) и (3.18) при 296 К для модельного ряда образцов приведены в таблице 3.4. Можно видеть, что при уменьшении  $\delta$  поведение  $H$  экситонной полосы поглощения ансамбля стремится к характерному для единичной однородно уширенной компоненты, что соответствует монодисперсному ансамблю. С другой стороны, при увеличении статического вклада  $C_S$  в ансамбле однородное

уширение пика для каждого отдельного нанокристалла все меньше влияет на ширину интегральной полосы с ростом температуры.

Полученные закономерности объясняют также температурное поведение  $H$  для остальных исследуемых ансамблей КТ. Полуширина полосы оптического поглощения для КТ-2, КТ-3 и КТ-4 составляет 375, 315 и 227 мэВ, соответственно. Параметр  $\delta$  для этих образцов – 17.4, 11.7 и 13.7 %, что соответствует более широкому распределению по размерам, чем для КТ-1. В этом случае вклад однородного уширения линий отдельных нанокристаллов  $C_D$  в температурное изменение полуширины полосы для обсуждаемых ансамблей оказывается меньше, чем в КТ-1.

Отметим, что в работе [22] наблюдалось изменение полуширины полосы ФЛ ансамбля нанокристаллов InP/ZnS. В частности, для образца с полушириной  $\approx 0.24$  эВ при 300 К температурное уширение в диапазоне 2–300 К составило  $\approx 0.08$  эВ (см. кривую 8 на рисунке 3.20). Это может быть связано с наличием передачи энергии возбуждения по ансамблю квантовых точек от мелких к более крупным [136]. В результате в излучательном процессе участвует определенное размерное подмножество нанокристаллов, что приводит к уменьшению вклада неоднородного уширения в значение  $H$  полосы люминесценции ансамбля. В этом случае возрастает вклад динамического беспорядка в наблюдаемые процессы температурного уширения.

Проведенный анализ указывает на ограничения, которые следует учитывать при анализе температурной эволюции экситонных полос поглощения в ансамблях полупроводниковых нанокристаллов. При описании температурных кривых для смещения максимумов, значения извлекаемых фундаментальных параметров экситон-фононного взаимодействия являются физически обоснованными. Как было показано в рамках предложенной модели, степень температурно-независимого структурного беспорядка в системе несущественно влияет на указанные зависимости. Смещение максимума интегральной полосы согласуется со смещением компоненты ОП для отдельного нанокристалла. Однако, при рассмотрении температурных изменений полуширины полосы для ансамбля КТ, статический структурный беспорядок начинает играть существенную роль. Однородное уширение компонент отдельных нанокристаллов в ансамбле «теряется» за счет перекрытия в ходе формирования интегральной полосы поглощения. В этом случае оценки соответствующих параметров экситон-фононного взаимодействия затруднены. Таким образом, достоверную оценку параметров экситон-фононного взаимодействия на основе анализа процессов температурного уширения оптических спектров следует проводить с учетом возможного вклада от факторов неоднородного уширения.

### 3.5 Выводы

1. Изменение ширины запрещенной зоны с температурой обусловлено рядом факторов: термическое расширение решетки, термическое расширение огибающей волновой функции, механическое напряжение и электрон-фононное взаимодействие. При этом электрон-фононный вклад доминирует как в случае объёмных материалов, так и для квантовых точек.

2. Проанализированы особенности спектров оптического поглощения образцов КТ в диапазоне температур 6.5–296 К. Установлено, что смещение положения первой экситонной полосы поглощения  $E_1$  с температурой обусловлено взаимодействием с эффективными модами акустических колебаний с энергией 15 мэВ для КТ-1, 31 мэВ для КТ-2, 14 мэВ для КТ-3 и 23 мэВ для КТ-4.

3. Определены экспериментальные значения температурного коэффициента ширины запрещенной зоны в рамках линейной модели, а также коэффициент  $\beta_\infty$ , характеризующий предельный высокотемпературный наклон зависимости  $E_1(T)$ . Полученные значения  $\beta_\infty$  превосходят величину для объёмного InP и составляют  $5.13 \cdot 10^4$  эВ/К для КТ-1,  $6.01 \cdot 10^4$  эВ/К для КТ-2,  $3.45 \cdot 10^4$  эВ/К для КТ-3 и  $4.09 \cdot 10^4$  эВ/К для КТ-4.

4. Обнаружено, что полуширина  $H$  первой экситонной полосы поглощения не меняется в исследованном температурном интервале и составляет 291 мэВ для КТ-1, 375 мэВ для КТ-2, 315 для КТ-3 и 227 для КТ-4. При этом полученные для КТ значения более чем в 100 раз превышают аналогичную характеристику для объёмных монокристаллов InP, что связано с неэквивалентностью параметров экситонов для отдельных нанокристаллов в результате распределения КТ по размеру, форме, стехиометрии, концентрации дефектов, зарядовому состоянию, локальному окружению и т.д.

5. Предложена модель для количественного описания температурного поведения первой экситонной полосы поглощения InP/ZnS с заданным распределением нанокристаллов в ансамбле по размерам. Предполагается идентичное изменение с температурой положения, полуширины и площади спектральных компонент каждого отдельного нанокристалла. Подход позволяет анализировать вклады статического и динамического структурного беспорядка в температурное уширение интегральной полосы поглощения ансамблей КТ.

6. С использованием численного анализа обнаружено, что полуширина экситонной полосы поглощения для исследуемых ансамблей остается постоянной в температурном диапазоне 6.5–296 К даже с учетом 10-кратного однородного уширения индивидуальных спектральных компонент для отдельных нанокристаллов.

7. Проанализировано влияние на процессы уширения модельных полос статического структурного беспорядка, связанного с относительной шириной  $\delta$  распределения по размерам в

ансамбле КТ. Показано, что при переходе от монодисперсного ансамбля нанокристаллов к распределению с  $\delta = 11.1\%$ , которое соответствует образцу КТ-1, вклад беспорядка динамического типа в интегральное уширение уменьшается от 90 до 3 %. При значениях  $\delta > 5\%$  полуширина экситонной полосы не зависит от температуры.

8. Наблюдаемая независимость полуширины экситонной полосы от температуры обусловлена процессами неоднородного уширения за счет высокой степени структурного беспорядка статического типа в ансамблях исследуемых КТ, связанного главным образом с распределением нанокристаллов по размерам. Предложенный подход позволяет анализировать различные низкоразмерные системы, оптические характеристики которых чувствительны к распределению структурных параметров.

## 4 ЭКСИТОННАЯ И ДЕФЕКТ-СВЯЗАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ InP/ZnS

Настоящая глава посвящена изучению температурных эффектов в процессах фотолюминесценции нанокристаллов InP/ZnS. Проанализированы возможная природа центров свечения, влияние разброса параметров КТ в ансамбле и механизмы температурного тушения наблюдаемых излучательных процессов [A1, A2, A4, A5, B1].

### 4.1 Спектральный состав фотолюминесценции КТ

Спектры ФЛ исследуемых образцов, измеренные при различных температурах и нормированные относительно максимума при 296 К, представлены на рисунках 4.1 и 4.2. При комнатной температуре полосы свечения имеют асимметричную форму, которая характеризуется более пологой и протяженной длинноволновой частью. Максимумы интенсивности расположены на длинах волн  $\lambda_{max}$ , которые приведены в таблице 4.1. При понижении температуры до 6.5 К максимумы смещаются в синюю область на 8–16 нм. Наряду со смещением происходит изменение формы спектра, а именно, значительно растет интенсивность в длинноволновой части. В результате, при температуре ниже 100–120 К в спектрах образцов наблюдается формирование плеч. Значение интенсивности в максимуме  $I_{max}$  и интегральной интенсивности  $I_{int}$  в диапазоне 450–950 нм при изменении температуры от 296 до 6.5 К увеличивается для всех образцов, см. таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры спектров образцов

Образец	$\lambda_{max}$ , нм		$I_{max}$	$I_{int}$
	296 К	6.5 К		
КТ-1	533	524	7.4	13.0
КТ-2	576	569	7.6	9.3
КТ-3	514	504	1.5	2.5
КТ-4	625	609	1.9	2.2

На рисунках 4.3 и 4.4 представлены энергоспектры ФЛ. При комнатной температуре в спектрах КТ наблюдается единственный максимум  $E_x$ , а полуширина  $H$  варьируется от образца к образцу. Охлаждение до 6.5 К приводит к появлению дополнительного максимума  $E_d$  в низкоэнергетической области у КТ-1 и КТ-3. Остальные образцы характеризуются формированием плеча, что также указывает на присутствие компоненты  $E_d$ , положение которой было определено методом производной спектрофотометрии (см. п. 2.2.7). Полуширина всех спектров, за исключением КТ-4, увеличивается. Высокоэнергетическая полоса определяет спектр

при комнатной температуре, в то время как при понижении  $T$  существенный вклад в формирование спектра вносит низкоэнергетическая полоса. Значения обсужденных параметров спектров люминесценции нанокристаллов приведены в таблице 4.2. Наблюдаемые трансформации спектров свечения в исследуемых КТ могут быть обусловлены наличием нескольких излучательных каналов, связанных с экситонами и оптически активными центрами на основе дефектов.

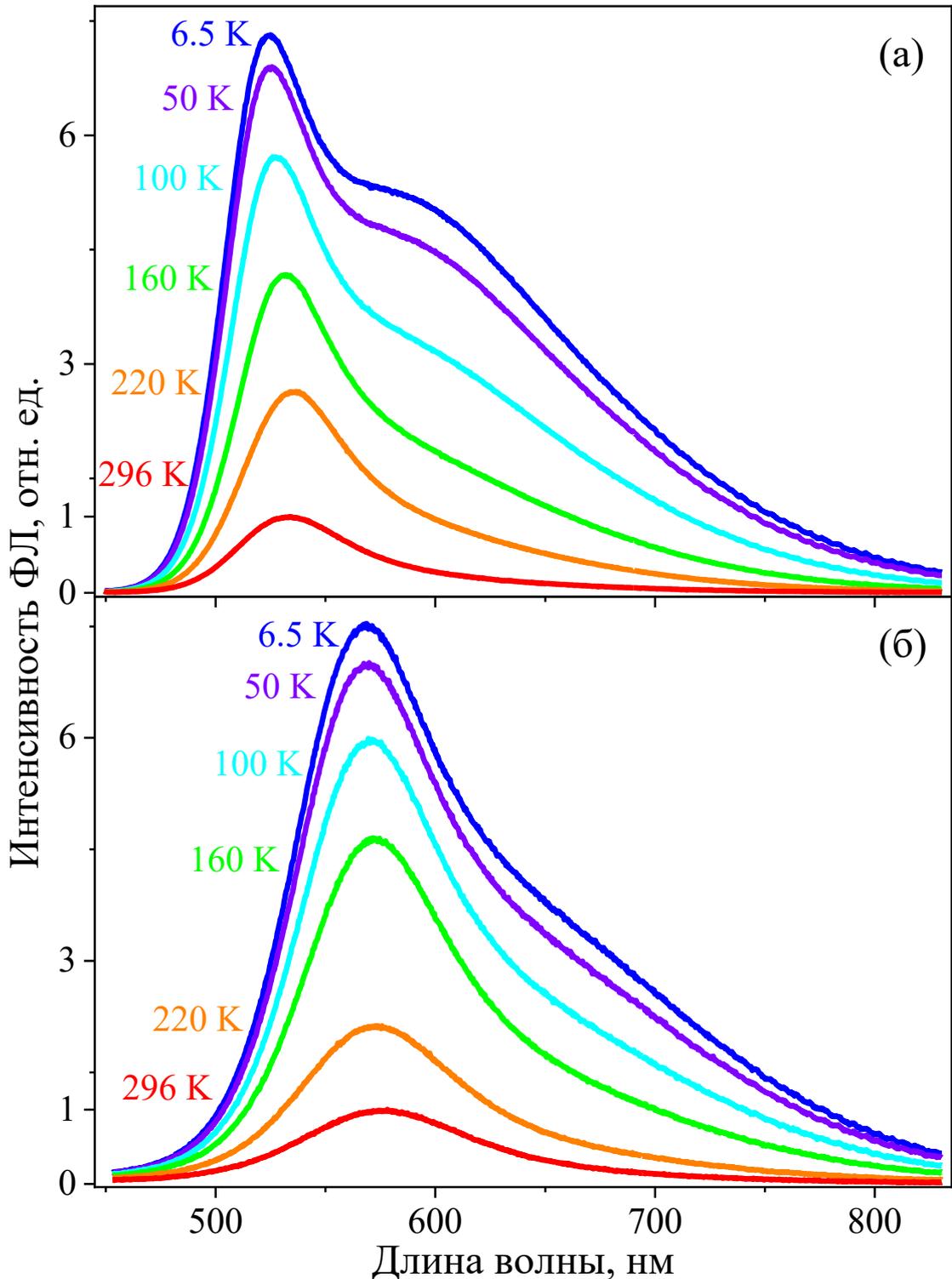


Рисунок 4.1 – Температурная зависимость спектров ФЛ КТ-1 (а) и КТ-2 (б)

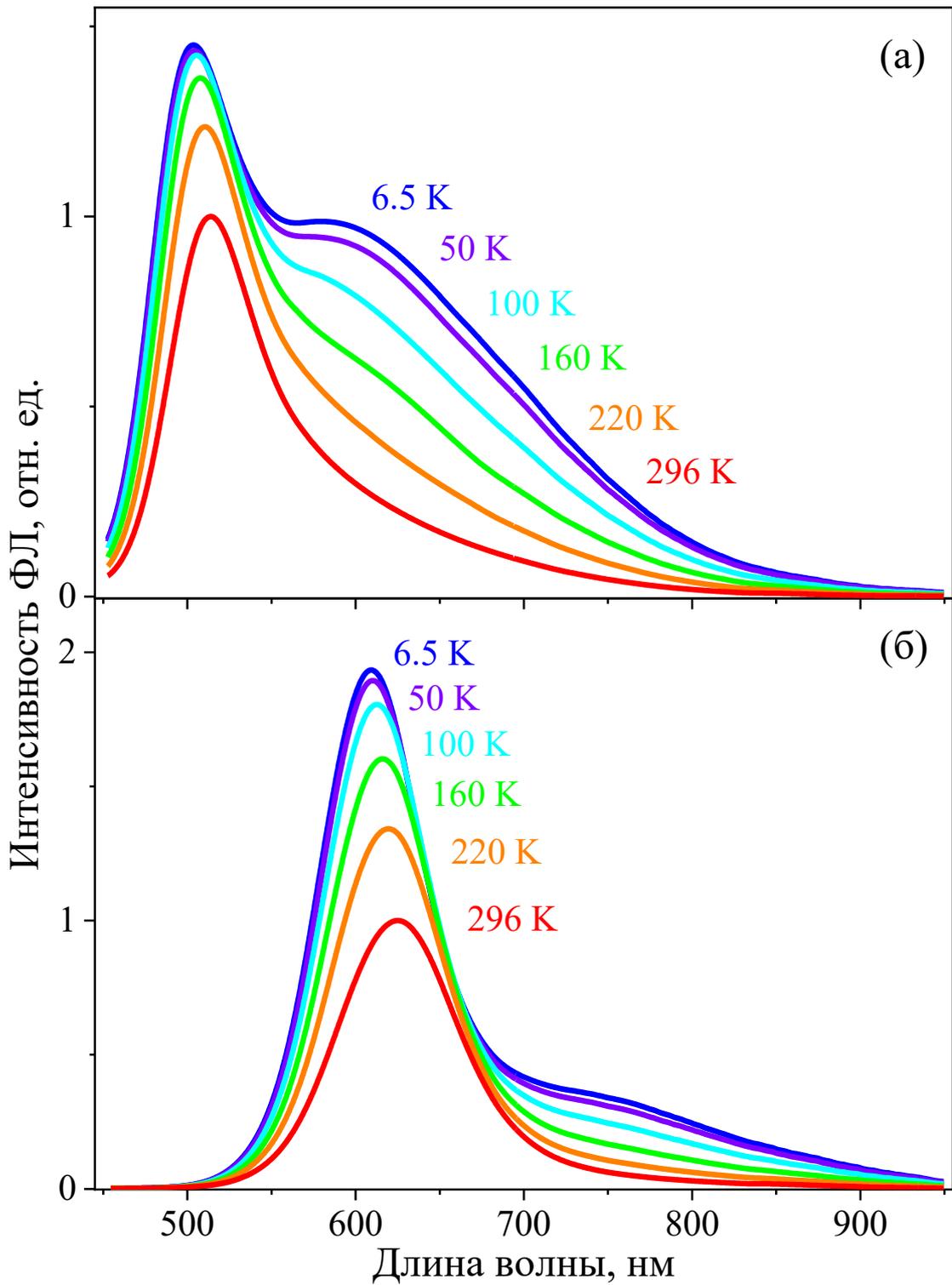


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость спектров ФЛ КТ-3 (а) и КТ-4 (б)

Температурные зависимости фотолюминесценции в нанокристаллах InP/ZnS разного размера были изучены ранее в работах [20, 22, 24, 203, 204], см. данные в таблице 4.2. При этом высокоэнергетическая компонента всегда приписывалась экситонному переходу  $E_x$ , а низкоэнергетическую полосу  $E_d$ , как правило, связывали с наличием дефектов.

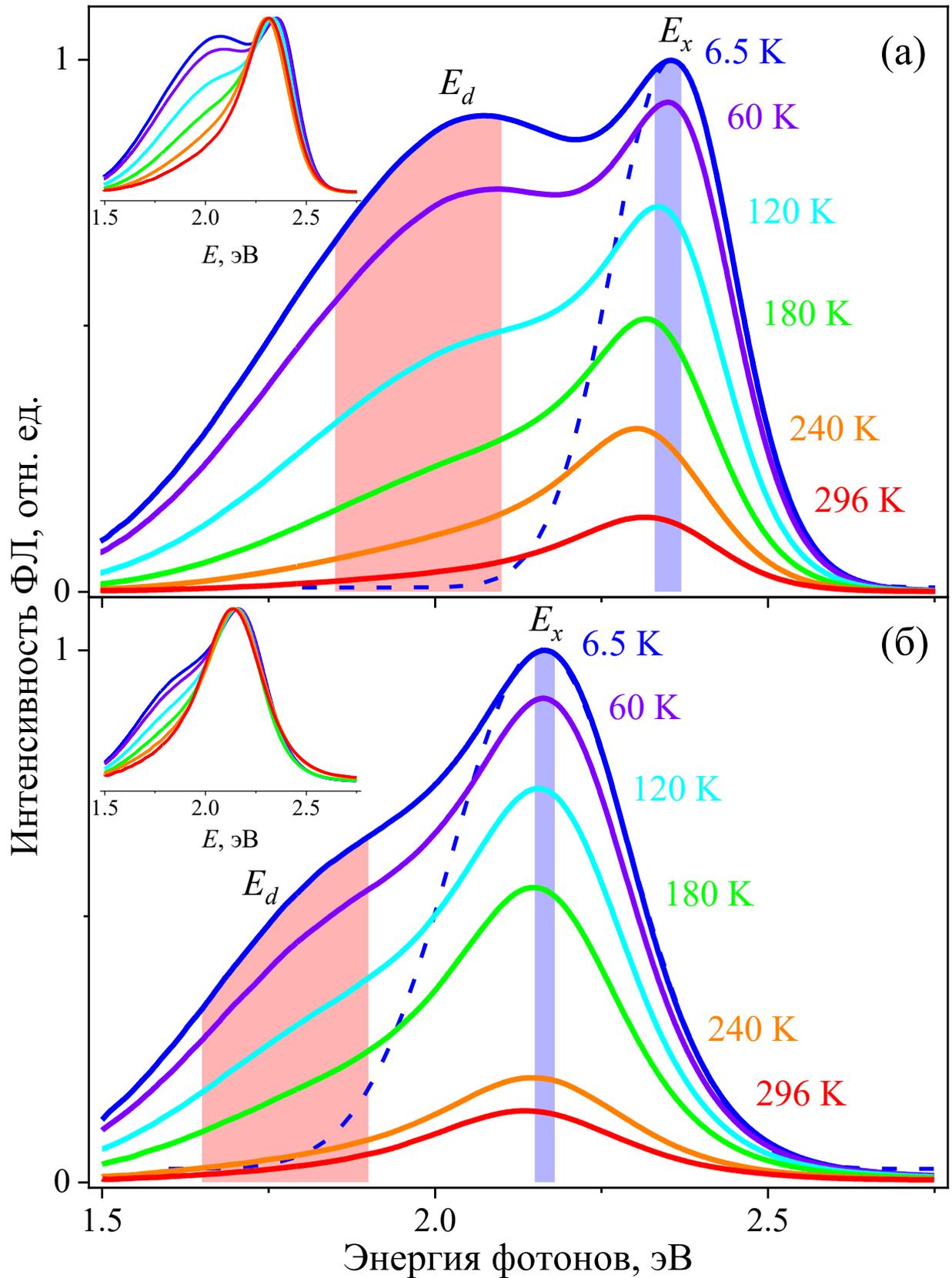


Рисунок 4.3 – Полосы свечения КТ-1 (а) и КТ-2 (б) при возбуждении фотонами с энергией 3.33 эВ. Пунктиром показана аппроксимация экситонного свечения при 6.5 К. На вставках приведены нормированные данные для иллюстрации изменений формы спектров с температурой

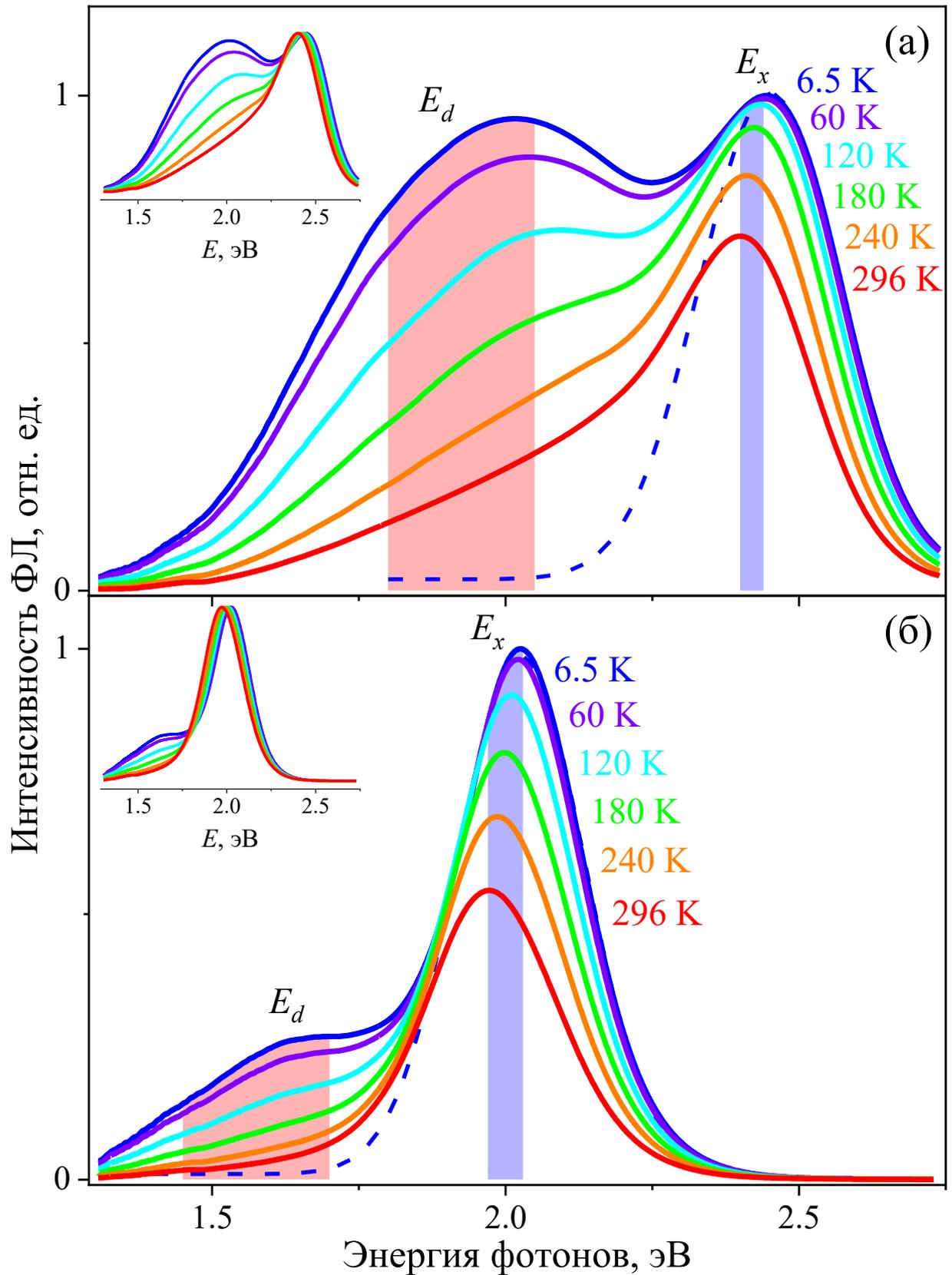


Рисунок 4.4 – Полосы свечения КТ-3 (а) и КТ-4 (б) при возбуждении фотонами с энергией 3.33 эВ. Пунктиром показана аппроксимация экситонного свечения при 6.5 К. На вставках приведены нормированные данные для иллюстрации изменений формы спектров с температурой

Таблица 4.2 – Спектральные характеристики экситонной и дефект-связанной люминесценции в нанокристаллах InP/ZnS

Размер, нм	$E_x$ , эВ	$H_x$ , мэВ	$E_d$ , эВ	Диапазон температур, К	Прекурсоры, температура инжекции, изготовитель	Источник
2.1 (КТ-1)	2.36 – 2.32	231	2.04	6.5 – 296	InX <sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), трис(диэтиламино) фосфин, 180 °С, НИИПА, Россия	Эта работа
2.3 (КТ-2)	2.16 – 2.13	315	1.80			
2.0 (КТ-3)	2.44 – 2.40	295	2.00			
2.6 (КТ-4)	2.03 – 1.97	260	1.62			
1.8	2.45 – 2.35	165 – 236	–	2 – 300	In(Ас) <sub>3</sub> , трис(триметилсилил) фосфин, 188 °С	[22]
3.0	2.14 – 2.05	134 – 217	–			
–	2.05 – 2.00	192	1.80	15 – 300	In(Ас) <sub>3</sub> , РН <sub>3</sub> ; 290 °С	[24]
2.9	2.02 – 1.95	166	1.66	4 – 290	InCl <sub>3</sub> , трис(диметиламино) фосфин, 160 °С	[20]
2.9	2.08 – 2.06	229	1.78	11 – 300	Mesolight Inc., Китай	[203]
2	2.38 – 2.35	316	2.00	80 – 300	Janus New-Materials Co. Ltd., Китай	[204]
2.4	2.18 – 2.15	257	1.78			
2.9	1.84 – 1.83	310	1.66			
4.7	1.79 – 1.77	372	–			

Отметим, что низкоэнергетическое свечение  $E_d$  присутствует в большинстве известных спектров ФЛ при низких температурах. Исключение составляют образцы [22], для которых явно выраженная спектральная компонента  $E_d$  не наблюдалась, а также в размерной серии образцов 2 – 4.7 нм [204] дефект-связанная люминесценция не проявлялась в самых крупных КТ.

В спектре ФЛ [203] авторы выделяют три компонента: основная соответствует рекомбинации через дублет светлого и темного экситонных состояний; компонента с более высокой энергией приписывается другому светлостоянию, лежащему выше дублета; низкоэнергетическую полосу связывают с рекомбинацией через глубокие ловушки или дефектные состояния. Наличие фотолюминесценции дефектов в InP/ZnS наряду с экситонной эмиссией также подтверждается в [204]. В работе [20] при понижении температуры в спектрах ФЛ наблюдали полосы, которые были сдвинуты относительно экситонного максимума на  $\approx 300$  мэВ в область более низких энергий, причем их интенсивность уменьшалась с ростом размера КТ. По мнению авторов данные полосы были связаны с глубокими ловушками. В настоящей работе полоса  $E_d$  также сдвинута относительно экситонного свечения, а ее интенсивность растет с уменьшением размера нанокристаллов, что, вероятно, указывает на связь этого свечения с поверхностными состояниями.

Дефект-связанная люминесценция наблюдалась и при комнатной температуре для нанокристаллов InP без оболочки [52, 205, 206]. В работе [52] в спектрах фотолюминесценции нанокристаллов InP авторы выделили две составляющие: узкую (64 нм) полосу свечения и намного более широкую особенность в длинноволновой части спектра, простиравшуюся вплоть до ИК диапазона. Первая из них приписывалась излучательной рекомбинации внутри нанокристалла, вторая – с участием поверхностных или дефект-связанных состояний. При исследовании различных методик синтеза было установлено, что в результате пассивации поверхности КТ карбоксилатами цинка интенсивность связанного с дефектами свечения существенно падает, а экситонная составляющая становится доминирующей. Кроме того отмечалось, что процесс пассивации за счет наращивания оболочки не способен устранить внутренние дефекты ядра, в результате чего не удается полностью избавиться от низкоэнергетической части спектра люминесценции [207].

В работах [23, 81] в спектрах нанокристаллов InP/ZnS наряду с размерно-зависимой полосой экситонной люминесценции авторы наблюдали свечение с максимумом на длине волны 470 нм. Его связывают с излучением, вызванным наличием дефектных состояний в оболочке ZnS [208]. Для исследуемых КТ люминесценция в указанном спектральном диапазоне отсутствует.

Таким образом, с учетом вышесказанного можно сделать выводы, что наблюдаемая полоса  $E_x$  обусловлена экситонной люминесценцией, а широкая низкоэнергетическая компонента  $E_d$  может быть связана с дефектами кристаллической решетки в InP/ZnS.

Прежде всего, влияние на оптические свойства оказывают оборванные связи атомов индия  $DB_{In}$  и фосфора  $DB_P$  на поверхности ядра, которые создают в энергетической щели КТ донорные и акцепторные уровни, соответственно [95]. Кроме того, могут возникать дефекты замещения  $Zn_{In}$  – атомы цинка в кристаллических позициях индия [94]. На основе расчетов методом

функционала плотности было показано, что наличие  $Zn_{In}$  приводит к формированию дефектных состояний на 50–250 мэВ выше потолка валентной зоны в зависимости от положения в решетке.

Форму спектров люминесценции исследованных образцов КТ при различных температурах можно воспроизвести с использованием суперпозиции нескольких гауссовых компонент, количество которых варьируется для различных образцов. Такие разложения, однако, не обеспечивают физически обоснованного описания температурной эволюции спектров в рамках модели с учетом только экситон-фононного взаимодействия. На наш взгляд, наблюдаемое температурное поведение спектров ФЛ обусловлено также разбросом параметров квантовых точек в ансамбле. Аналогичные эффекты были независимо изучены в нанокристаллах InP/ZnS при комнатной температуре на основе соотношения Кеннарда-Степанова и оценки распределения времени жизни люминесцирующих состояний [191], а также рассмотрены нами для образцов КТ в рамках экспериментального и теоретического анализа неоднородного уширения полос оптического поглощения в разделах 3.3 и 3.4.5 [A3, A6, C1].

#### 4.2 Неоднородное уширение экситонной полосы

Способ оценки полуширины  $H_x$  экситонной полосы ФЛ на примере КТ-1 и КТ-2 показан на рисунке 4.5, полученные значения приведены в таблице 4.2. Отметим, что величина  $H_x$  остается постоянной в пределах экспериментальной ошибки во всем температурном диапазоне и не превосходит соответствующих значений для полуширины первой экситонной полосы в спектрах оптического поглощения в этих же образцах, см. раздел 3.3.

Независимые данные по люминесценции InP/ZnS подтверждают наблюдаемую закономерность. Оценки для полуширины экситонной полосы, которые приведены в таблице 4.2 и на рисунке 4.5, были сделаны нами по данным соответствующих работ [20, 22, 24, 203, 204]. Можно видеть, что заметный рост полуширины с увеличением температуры наблюдался только в [22], во всех остальных работах  $H_x$  не зависит от температуры. Важно отметить, что в [20, 24, 203, 204] величина  $H_x$  при комнатной температуре для нанокристаллов InP/ZnS размером 2–4.7 нм варьируется в широких пределах 166–372 мэВ. Указанные эффекты предположительно обусловлены различными протоколами синтеза, приводящими к формированию различных распределений КТ по размерам, а также появлению в них дефектов определенного типа.

В таблице 4.2 представлены некоторые сведения об особенностях получения нанокристаллов InP/ZnS. Все указанные способы можно отнести к методикам высокотемпературной инъекции (hot-injection technique) [14]. Для каждого из образцов приведены источники индия, фосфора и температура инъекции соответственно. Так, в диссертационном исследовании и в [20] КТ получены с использованием источников фосфора на основе аминокпроизводных [18, 25]. Для облегчения последующего наращивания оболочки и

уменьшения распределения нанокристаллов по размерам данные методики включают добавление  $ZnCl_2$  в исходную смесь, что может приводить к формированию нанокристаллов InP с примесью Zn [25]. В [22, 24] КТ были синтезированы с применением трис(триметилсилил)фосфина [16] и газа  $PH_3$  [62]. Таким образом, на основании приведенных данных можно заключить, что, независимо от особенностей синтеза, для большинства квантовых точек InP/ZnS характерны процессы неоднородного уширения полос в спектрах фотолюминесценции.

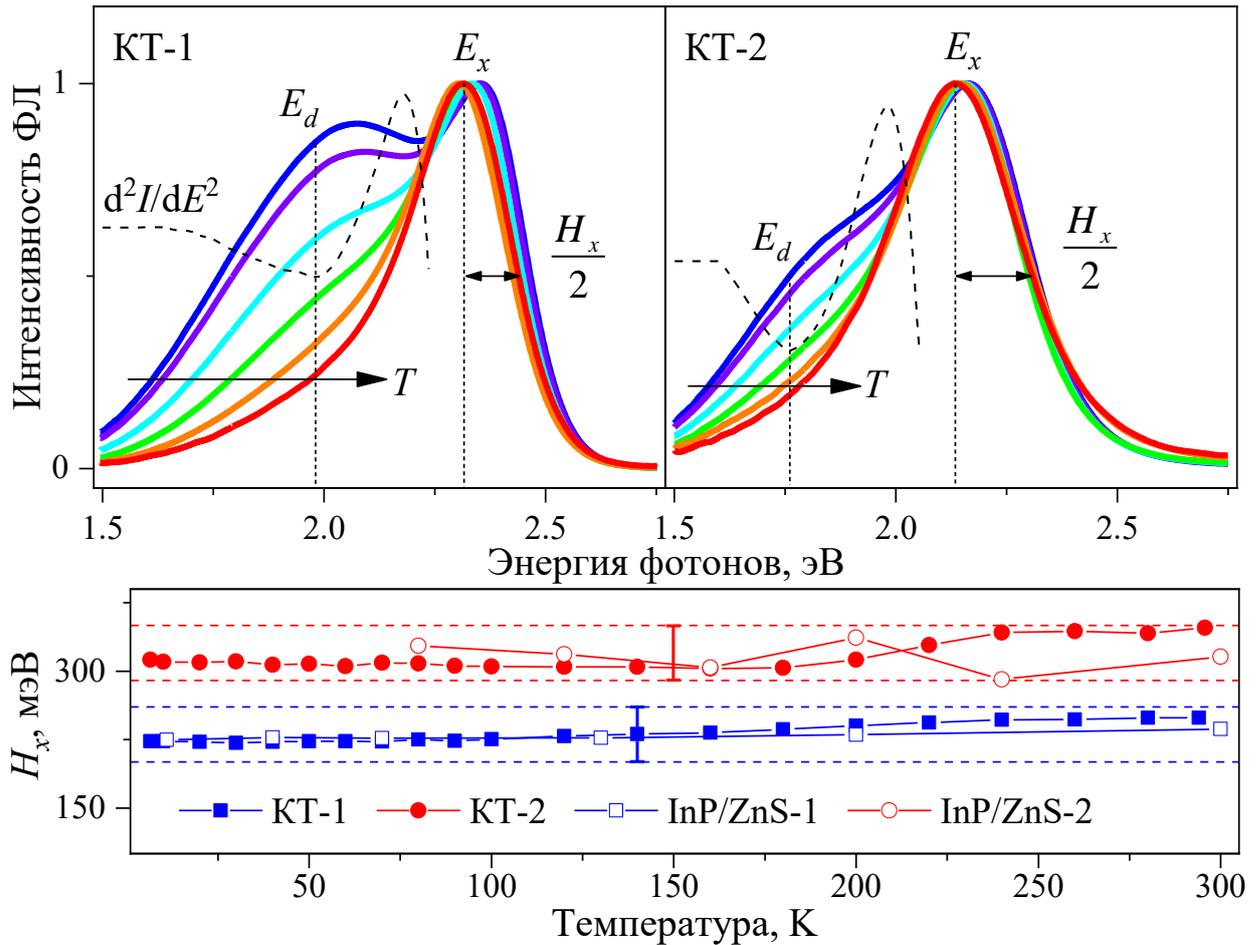


Рисунок 4.5 – Анализ формы спектров ФЛ исследуемых образцов.

На верхних графиках пунктирной линией показаны спектры второй производной для оценки положения максимума  $E_d$  скрытой компоненты в низкоэнергетической области. InP/ZnS-1 – [203], InP/ZnS-2 – [204]

#### 4.3 Смещение максимума полосы $E_x$ с температурой

На рисунках 4.6 и 4.7 представлено температурное смещение максимума полосы  $E_x$  для исследуемых образцов. Можно видеть, что для КТ-1 в диапазоне  $T > 240$  К при понижении

температуры наблюдается красное смещение. Такая особенность может объясняться влиянием низкоэнергетической компоненты, вклад которой в интегральный спектр определяет поведение максимума в данном диапазоне температур. Для образцов КТ-2, КТ-3 и КТ-4, где влияние полосы  $E_d$  выражено в меньшей степени, при уменьшении температуры энергия  $E_x$  монотонно возрастает.

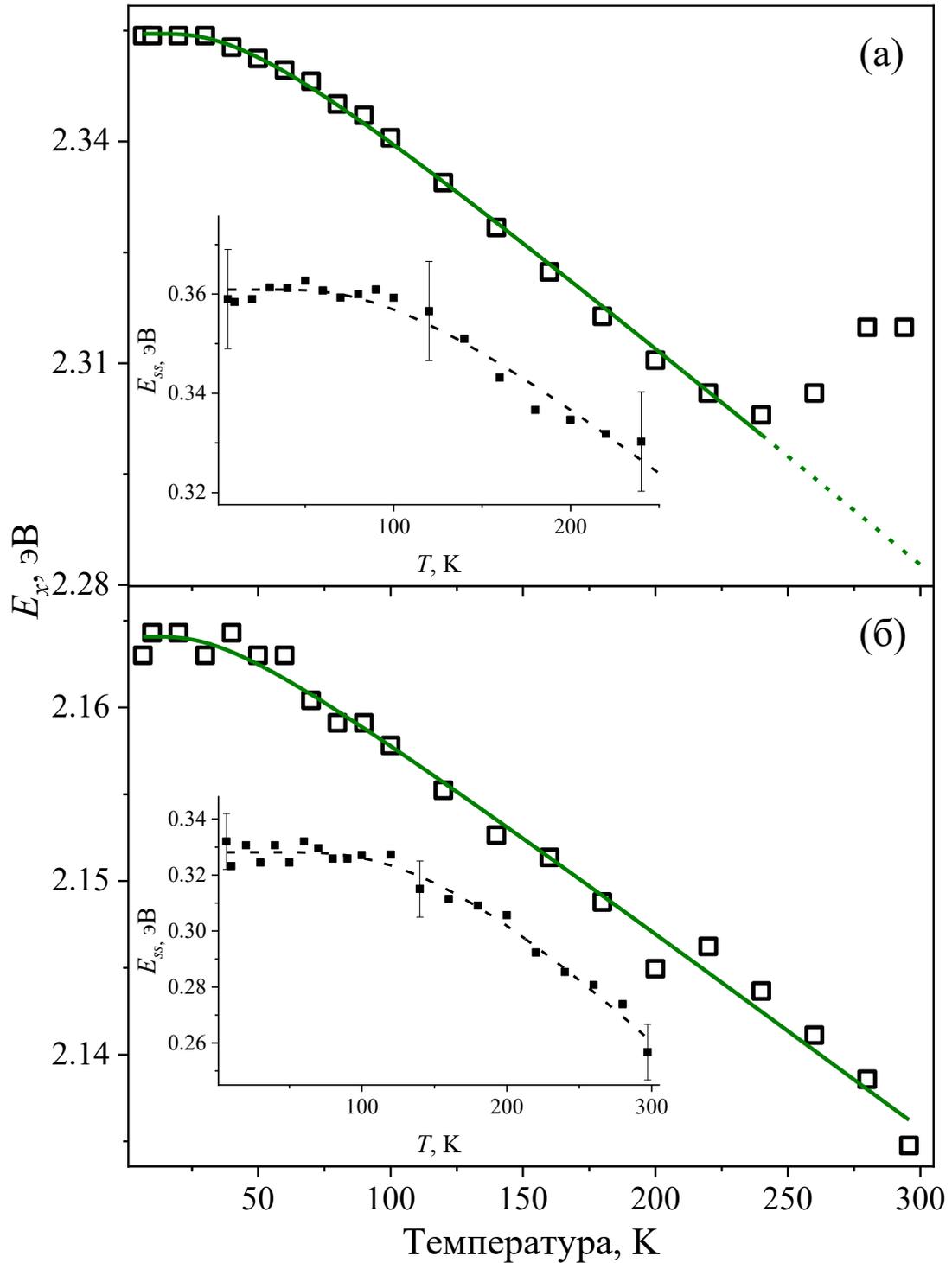


Рисунок 4.6 – Температурная зависимость энергии максимума экситонной люминесценции (пустые символы) и стоксова сдвига (вставка) КТ-1 (а) и КТ-2 (б)

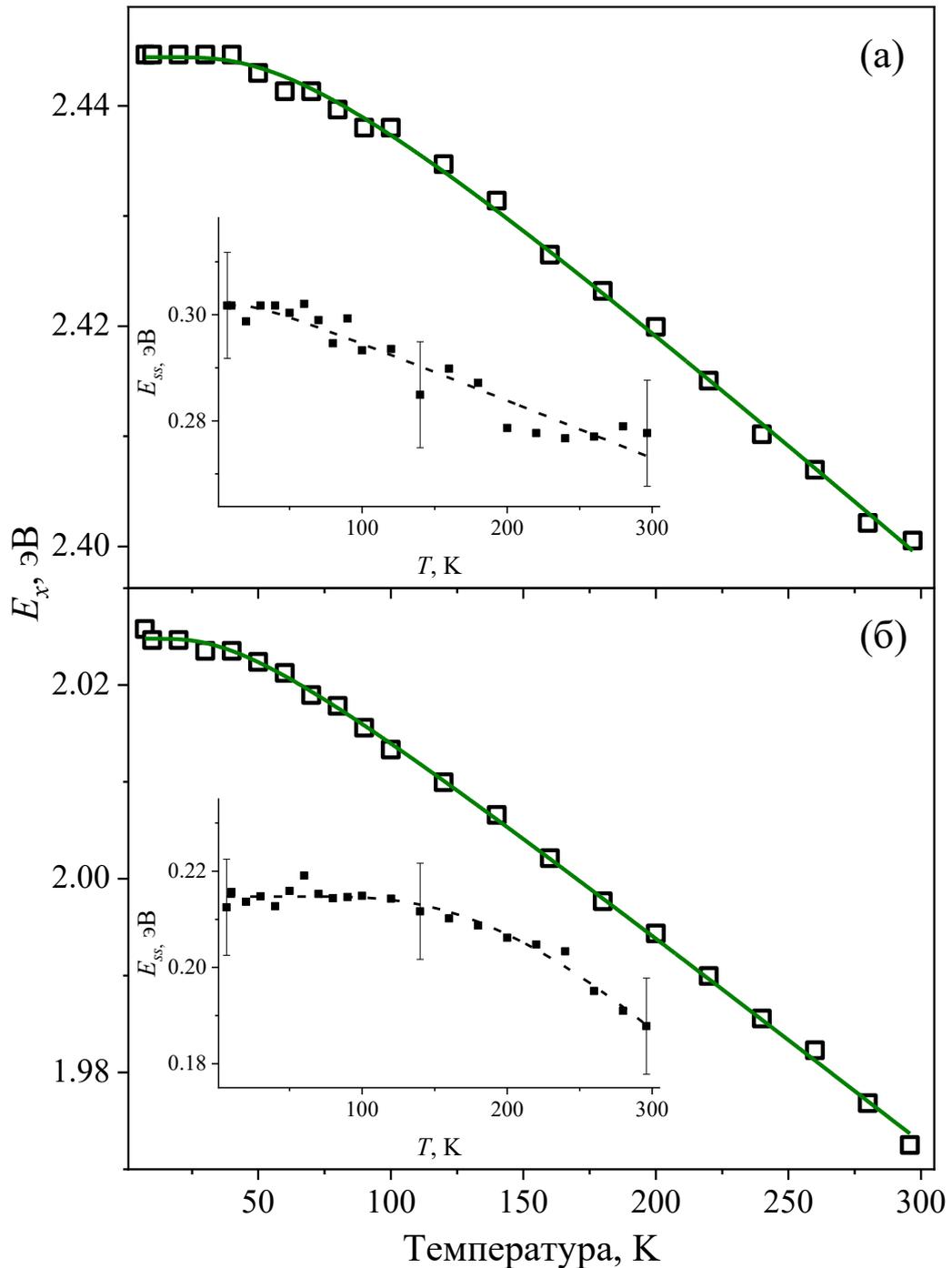


Рисунок 4.7 – Температурная зависимость энергии максимума экситонной люминесценции (пустые символы) и стоксова сдвига (вставка) КТ-3 (а) и КТ-4 (б)

Экспериментальные зависимости  $E_x(T)$  были проанализированы с использованием выражения Фэна (3.3). Аппроксимация в рамках указанной модели представлена на рисунках 4.6 и 4.7 сплошными линиями. Для КТ-1 описание осуществлялось для данных, полученных при температурах от 6.5 до 240 К. Экстраполяция в область более высоких температур показана пунктиром. Экспериментальные зависимости для остальных образцов были аппроксимированы во всем исследованном температурном интервале. Полученные значения расчетных параметров

наряду с известными литературными данными представлены в таблице 4.3. Отметим, что в независимых работах по КТ для аппроксимации экспериментальных зависимостей использовалась модель (3.10).

Таблица 4.3 – Параметры описания  $E_x(T)$  согласно выражению Фэна (3.3)

Образец	$E_x(0), \pm 0.01$ эВ	$A_F$ , эВ	$\hbar\omega$ , мэВ	$S$
КТ-1	2.35	0.04±0.005	11±1	1.73
КТ-2	2.16	0.01±0.003	9±2	0.66
КТ-3	2.44	0.04±0.003	16±1	1.23
КТ-4	2.02	0.03±0.002	11±1	1.25
InP/ZnS [21]	2.26	0.06*	13±4	2.22±0.07
	2.21	0.06*	14±5	2.15±0.06
	2.14	0.05*	12±4	1.95±0.05
InP/ZnS [22]	2.45	0.14*	23.1±0.1	3.02±0.02
	2.42	0.11*	23.0±0.2	2.45±0.01
	2.14	0.14*	23.3±0.1	2.14±0.01
	1.96	0.08*	21.8±0.5	1.96±0.02
	1.83	0.07*	22.8±0.2	1.83±0.02
Объемный InP [139, 161]	1.42	0.05	14	1.78*

\* наша оценка по данным указанных работ

Полученные при описании экспериментальных результатов значения в целом согласуются с независимыми работами. Параметр  $A_F$  для экспериментальных образцов и литературных данных соответствует теоретической оценке в 0.01 эВ, выполненной по формуле (3.5). Эффективная энергия фононов  $\hbar\omega$  находится в диапазоне 9–16 мэВ.

Значения  $\hbar\omega$  согласуются с энергией продольных акустических колебаний 10.2 мэВ в точке L зоны Бриллюэна для объемного InP [178], а также с результатами нашей оценки по данным [139] о температурном поведении экситонной люминесценции в монокристаллах фосфида индия. Установленный факт удовлетворяет независимым экспериментальным результатам [21, 22, 186] и теоретическим заключениям [92, 181–185] об усилении неполярного взаимодействия между экситонами и акустическими колебаниями в режиме квантового ограничения. Известно, что низкочастотные моды с энергией  $\approx 18.6$  мэВ наблюдаются в спектрах комбинационного рассеяния нанокристаллов InP, модифицированных в ходе обработки в HF, допирования Zn или покрытия оболочкой ZnS [94]. Таким образом, наблюдаемое температурное

смещение полосы экситонной люминесценции в исследуемых образцах InP/ZnS обусловлено экситон-фононным взаимодействием с продольными модами акустических колебаний.

Комплексное изучение поведения спектров поглощения и люминесценции КТ позволяет проследить температурную зависимость стоковского сдвига  $E_{ss} = E_1 - E_x$ , которая представлена на вставках рисунков 4.6 и 4.7. Для исследуемых образцов в области низких температур значение  $E_{ss}$  остается неизменным, а при дальнейшем росте температуры – уменьшается. Аналогичное уменьшение  $E_{ss}$  с ростом температуры, наблюдается в ряде таких полупроводниковых материалов как AlGaN [209], InGaN [210, 211], GaAsBi [212]. Авторы указанных работ приписывают данный эффект изменению параметров экситона при нагреве.

Обнаруженная температурная зависимость стоковского сдвига в КТ связана с наличием тонкой структуры экситонных состояний, которая характерна для нанокристаллов на основе различных полупроводниковых соединений, включая CdSe [91–93, 213], CdTe/CdS [214], InP [51], InP/ZnS [20, 93]. В сферически симметричных квантовых точках основное состояние экситона является восьмикратно вырожденным [91]. Однако, анизотропия формы и собственной кристаллической структуры, а также электрон-дырочное обменное взаимодействие в реальных КТ снимают это вырождение. В объемных кристаллах с кубической решеткой последний из вышеуказанных факторов приводит к расщеплению основного состояния экситона на пятикратно вырожденное оптически пассивное (темное) состояние с полным угловым моментом 2 и трехкратно вырожденное оптически активное (светлое) состояние с полным угловым моментом 1 [91]. В нанокристаллах эффект квантового ограничения усиливает обменное взаимодействие, что приводит к росту энергии расщепления  $\Delta E$  между светлыми 2 и темными 1 экситонными состояниями. При низких температурах в распределении заселенности уровней тонкой структуры экситона доминирует темное состояние. Повышение температуры приводит к перераспределению возбужденных носителей в пользу высокоэнергетического светлого состояния. Таким образом, энергия эмиссии  $E_x$  возрастает, а  $E_{ss}$  уменьшается. Значения стоковского сдвига при комнатной температуре и 6.5 К приведены в таблице 4.4. На рисунке 4.8 приведены зависимости  $\Delta E_{ss}(T) = E_{ss}(T) - E_{ss}(0)$  для исследованного ряда образцов. На стоковский сдвиг также влияет экситон-фононное взаимодействие, для которого можно оценить фактор Хуанга-Риса  $S$  (см. п. 3.1). Величина стоковского сдвига больше для КТ-1, что согласуется с полученными оценками  $S$ , см. таблицу 4.4. Отметим, что проведенные эксперименты не позволяют разделить вклады тонкой структуры экситона и экситон-фононного взаимодействия в величину стоковского сдвига.

Для исследуемых образцов, имеющих одинаковое стабилизирующее покрытие, сдвиг  $E_{ss}$  растет с уменьшением размера КТ. Данный результат согласуется с известной закономерностью, которая наблюдается как для КТ на основе InP [21, 22], так и для ряда других материалов, например CdTe [215], CdSe [92], CdSe/ZnS [171]. Достаточно большая величина стоковского сдвига

является характерной для нанокристаллов. Например, в работе [171] стоксов сдвиг лежит в диапазоне 100–275 мэВ при комнатной температуре для нанокристаллов ядро/оболочка CdSe/ZnS с размерами от 2.4 до 4.4 нм.

Таблица 4.4 – Стоксов сдвиг при разных температурах для исследуемых образцов

Образец	$E_{ss}, \pm 10$ мэВ	
	296 К	6.5 К
КТ-1	310	360
КТ-2	260	330
КТ-3	270	300
КТ-4	190	210

Отметим, что изменение величины  $E_{ss}$  в исследуемом температурном интервале для ансамблей КТ-1 и КТ-2, стабилизированных модифицированной полиакриловой кислотой, составляет 50 и 70 мэВ, а для ансамблей КТ-3 и КТ-4, покрытых РТVP, оно примерно в 2–3 раза меньше. Данный факт подтверждает влияние стабилизирующей оболочки на оптические свойства нанокристаллов InP/ZnS.

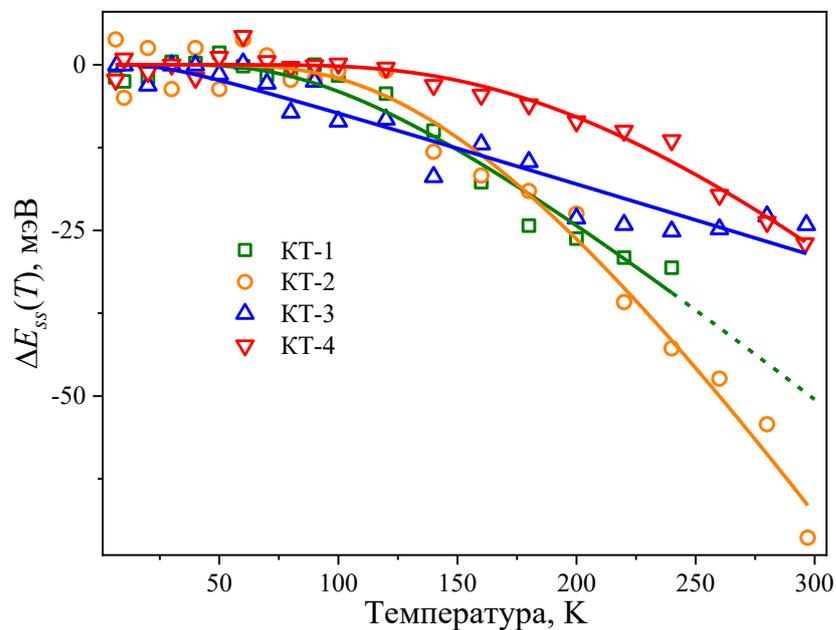


Рисунок 4.8 – Сравнение  $\Delta E_{ss}(T)$  для образцов КТ

#### 4.4 Температурное тушение ФЛ

Эффективность процессов излучательной рекомбинации для исследуемых КТ сильно зависит от температуры. На рисунке 4.9 представлены температурные зависимости для

интегральных интенсивностей  $I_x$  и  $I_d$  после нормировки на свои максимальные значения. Анализируемые участки спектров, связанные с экситонной и обусловленной дефектами люминесценцией, выделены соответствующими цветами на рисунке 4.3.

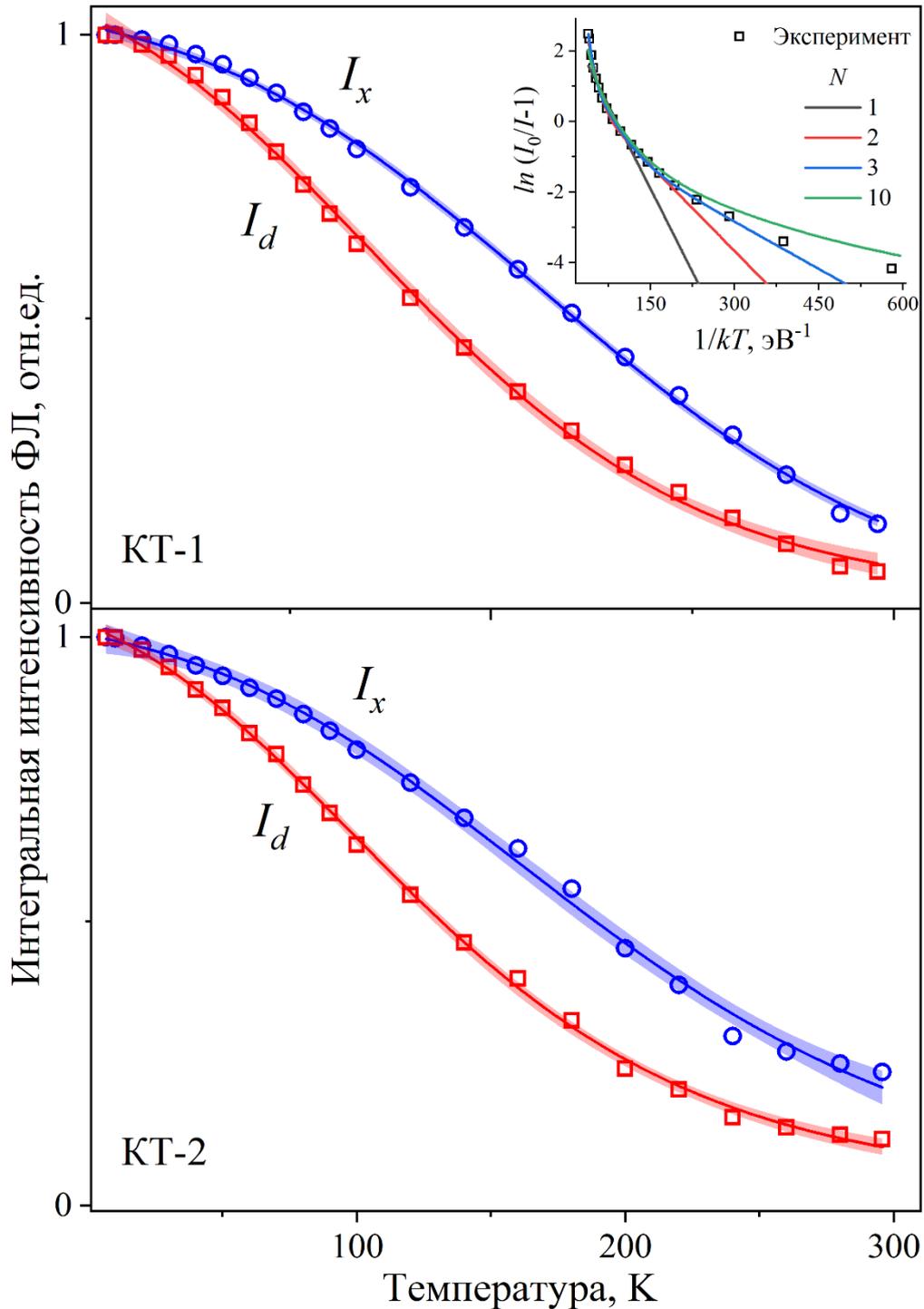


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости интенсивности ФЛ в образцах КТ-1 и КТ-2. Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные кривые согласно выражению (4.2) с учетом распределения энергии активации. Вставка демонстрирует измеренные (пустые символы) и смоделированные (сплошные линии) данные в аррениусовых координатах

Традиционная модель температурного тушения фотолюминесценции в твердых телах, которая учитывает соотношение между вероятностями излучательного и безызлучательного переходов между дискретными энергетическими уровнями, может быть представлена известным выражением Мотта [216–220]:

$$I(T) = I_0 \eta(T, E_q), \quad \eta(T, E_q) = \left[ 1 + p \exp\left(-\frac{E_q}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (4.1)$$

где функция  $\eta(T, E_q)$  характеризует эффективность излучательных переходов;  $I_0$  – интенсивность свечения в отсутствии тушения, отн.ед.;  $p$  – безразмерный предэкспоненциальный множитель;  $E_q$  – энергия активации тушения, эВ. Когда в механизме тушения участвуют несколько каналов безызлучательной релаксации возбуждения, в функции эффективности появляются дополнительные температурные слагаемые со своими параметрами  $p$  и  $E_q$  [221–224]. На вставке к рисунку 4.9 в аррениусовых координатах приведены экспериментальные данные для КТ-1. Цветными сплошными линиями показаны результаты аппроксимации с использованием выр. (4.1) в предположении разного числа безызлучательных каналов  $N$ . Видно, что точность описания улучшается с возрастанием этого параметра и наилучшее согласие достигается при  $N = 10$ . В этом случае очевидно, что использование модели дискретных энергетических уровней с таким большим числом подгоночных параметров затрудняет интерпретацию множества термоактивационных барьеров, которые могут формировать наблюдаемые температурные зависимости.

Рассмотрим зонную модель для описания возможных механизмов температурного тушения люминесценции различной природы в возбужденных нанокристаллах InP/ZnS. Схематичное изображение энергетических уровней, вовлеченных в механизмы исследуемой люминесценции, представлено на рисунке 4.10а. Взаимное расположение энергетических зон InP и ZnS приводит к формированию квантовых точек ядро/оболочка I типа [17]. В ходе синтеза в ядре InP могут появиться дефекты замещения  $Zn_{In}$  [94], а на интерфейсе ядро/оболочка за счет неполной пассивации возникают оборванные связи индия  $DB_{In}$  и фосфора  $DB_P$ , которые создают соответствующие донорные и акцепторные уровни [95]. В частности, наличие оборванных связей атомов фосфора на поверхности нанокристаллов InP ранее было показано методом фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с использованием синхротронного излучения [225].

Рекомбинация возбужденных носителей заряда с уровней 2 и 1 в основное состояние 0 формирует полосу свечения  $E_x$ , см. рисунок 4.10б. Невысокий квантовый выход в нанокристаллах без оболочки обусловлен безызлучательными каналами, связанными с

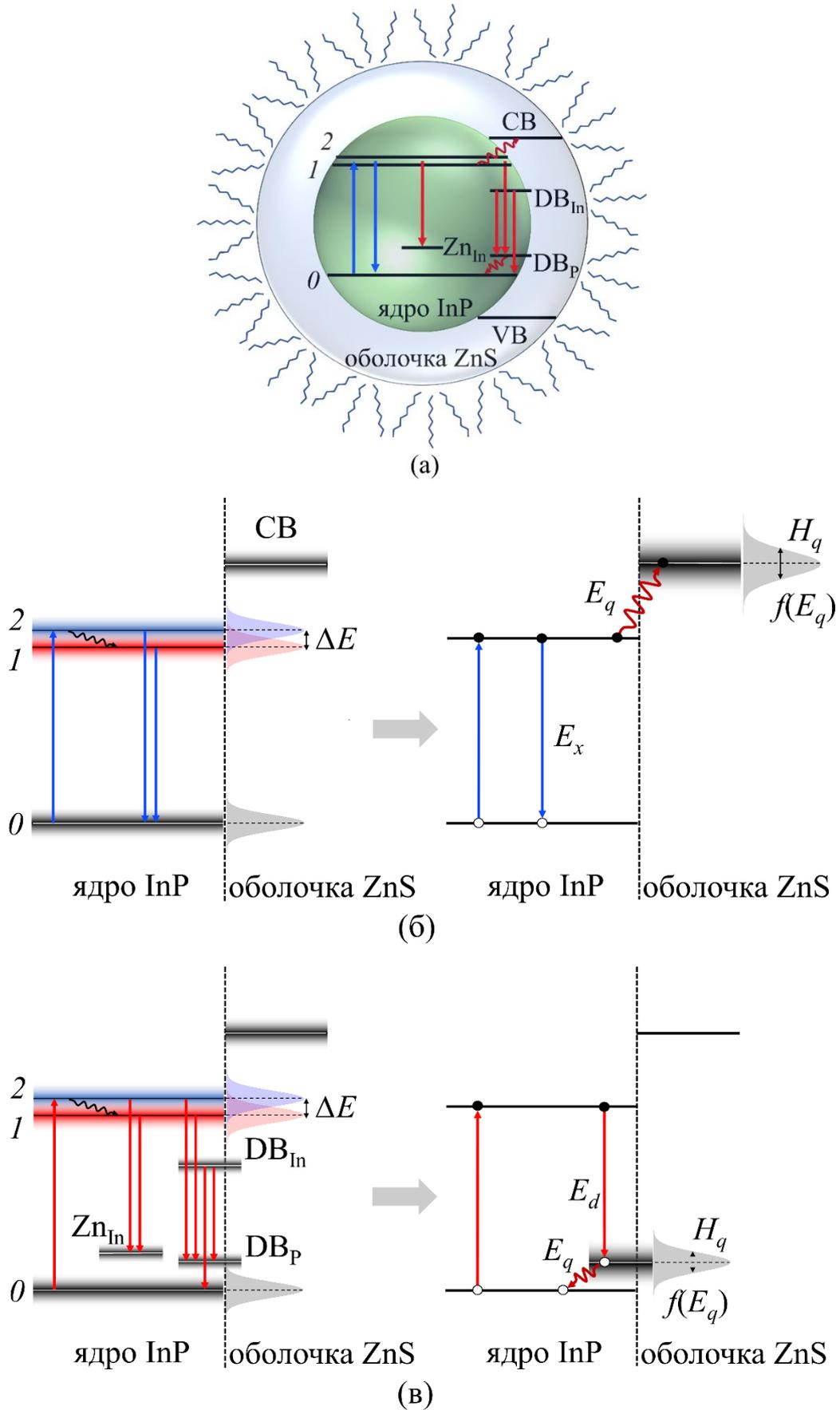


Рисунок 4.10 – Зонные диаграммы для нанокристаллов InP/ZnS (а), описывающие механизмы тушения экситонной (б) и дефект-связанной (в) люминесценции

поверхностными состояниями [23, 24, 53, 69, 81, 82, 226]. В исследуемых квантовых точках тушение экситонной люминесценции возможно за счет ухода электрона из ядра InP в оболочку ZnS в результате термической активации. Аналогичные процессы характерны для эпитаксиальных КТ, где носители вследствие термического выхода (thermal escape) в различные слои гетероструктуры захватываются центрами безызлучательной рекомбинации [227–230].

Описанная структура уровней характерна для отдельного нанокристалла. В то же время исследуемые образцы представляют собой ансамбли КТ разных размеров, что приводит к распределению экситонных уровней по энергии, а именно, при уменьшении размера ядра увеличивается как энергия между основным и темным состоянием, так и величина зазора  $\Delta E$  в дублете темного и светлого состояний. В свою очередь, положение дна зоны проводимости в оболочке варьируется по энергии из-за разброса ее толщины. Можно предположить, что высота активационного барьера  $E_q$  для безызлучательного канала, связанного с переходом возбужденных электронов в оболочку, характеризуется плотностью распределения  $f(E_q)$ . Таким образом, для анализа процессов тушения экситонной ФЛ в исследуемых КТ с учетом распределения  $f(E_q)$  будем использовать эквивалентную зонную схему, которая показана справа на рисунке 4.10б.

Дефект-связанная люминесценция  $E_d$  возникает в результате переходов, показанных на диаграмме в левой части рисунка 4.10в. В этом случае тушение ФЛ может происходить в результате термоактивационного перехода электронов из дефектного  $DB_{In}$  - состояния на уровни 2 и 1 или, соответственно, дырок из  $Zn_{In}$  и  $DB_P$  на основной уровень 0 с последующим участием в механизмах экситонного свечения. В результате различного качества интерфейса ядро/оболочка и расположения в решетке примесного атома цинка энергетические уровни дефектов  $DB_{In}$ ,  $DB_P$  и  $Zn_{In}$  также распределены в некотором интервале значений [94, 95]. В данном случае для анализа наблюдаемого в эксперименте тушения дефект-связанной люминесценции мы предлагаем эквивалентную зонную диаграмму, которая показана справа на рисунке 4.10в. Здесь энергия активации тушения связана с глубиной залегания эффективного акцепторного уровня и также может быть описана плотностью распределения  $f(E_q)$ .

Учитывая предложенные выше эквивалентные зонные схемы, зависимость интенсивности ФЛ нанокристаллов InP/ZnS от температуры можно записать с учетом функции эффективности излучательных переходов  $\eta(T, E_q)$  и распределения энергии активации тушения  $f(E_q)$  [A1, A2]:

$$I(T) = I_0 \int_0^E \eta(T, E_q) f(E_q) dE_q, \quad (4.2)$$

$$f(E_q) = (4 \ln 2)^{\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{1}{2}} H_q^{-1} e^{\left(-4 \ln 2 (E_q - E_{qm})^2 H_q^{-2}\right)}.$$

Распределение энергии активации успешно применялось при анализе температурного тушения фотолюминесценции аморфных  $a\text{-SiO}_2$  и  $a\text{-Si:H}$  [231–233], свинцово-силикатных стекол и неупорядоченных систем различной природы [234–236], нанокристаллических частиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}$  [237] и пленок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [238]. При аппроксимации экспериментальных данных предполагаем, что функция распределения имеет гауссову форму с энергией максимума  $E_{qm}$  и полушириной  $H_q$ . Следует отметить, что модельные параметры  $f(E_q)$  являются температурно-независимыми.

## 4.5 Распределение энергии активации

### 4.5.1 Образцы КТ-1 и КТ-2

Аппроксимация экспериментальных данных для температурного тушения экситонной и дефект-связанной люминесценции в соответствии с выражением (4.2) представлена на рисунке 4.9, сплошные линии. Соответствующими цветами вдоль расчетных кривых выделены 99 % доверительные интервалы. Видно, что экспериментальные зависимости хорошо аппроксимируются в рамках предложенного модельного подхода ( $\text{Adj. R-Square} > 0.997$ ). Полученные в ходе расчетов функции  $f(E_q)$  для исследуемых КТ показаны на рисунке 4.11, их параметры приведены в таблице 4.5. Отметим, что для обоих образцов дефект-связанная ФЛ характеризуется более низкими значениями  $E_{qm}$  и  $H_q$ . Рассчитанные модельные распределения  $f(E_q)$  имеют ненулевую плотность состояний при  $E_q = 0$ . С точки зрения физической интерпретации можно говорить о наличии процессов безактивационного (безбарьерного) тушения, которые в исследуемых нанокристаллах, предположительно, реализуются за счет туннелирования [239–241]. При этом безбарьерные процессы более характерны для температурного тушения дефект-связанной эмиссии.

Высота барьера  $\Delta E_{\text{InP/ZnS}} = 500$  мэВ в объемном гетеропереходе  $\text{InP/ZnS}$  соответствует разности энергий сродства к электрону – 4.4 эВ для фосфида индия и 3.9 эВ для сульфида цинка [22, 242]. В случае КТ на положение энергетических уровней оказывает влияние размерный эффект [243]. По нашим оценкам в рамках подхода [95, 244] для нанокристаллов исследуемого размера энергетический барьер для выхода электрона в оболочку снижается до 100–320 мэВ. Полученные граничные значения, которые показаны на рисунке 4.11 штриховыми линиями, хорошо согласуются с рассчитанными диапазонами для распределения энергии активации тушения экситонной люминесценции в КТ-1 и КТ-2. В свою очередь максимум полученного распределения энергии активации тушения для дефект-связанной эмиссии вполне соответствует независимой теоретической оценке 86 мэВ для расстояния между энергетическими уровнями  $O$  и

DB<sub>p</sub> в частично пассивированном кластере (InP)<sub>34</sub>(ZnS)<sub>46</sub> [95], см. красную штриховую линию на рисунке 4.11.

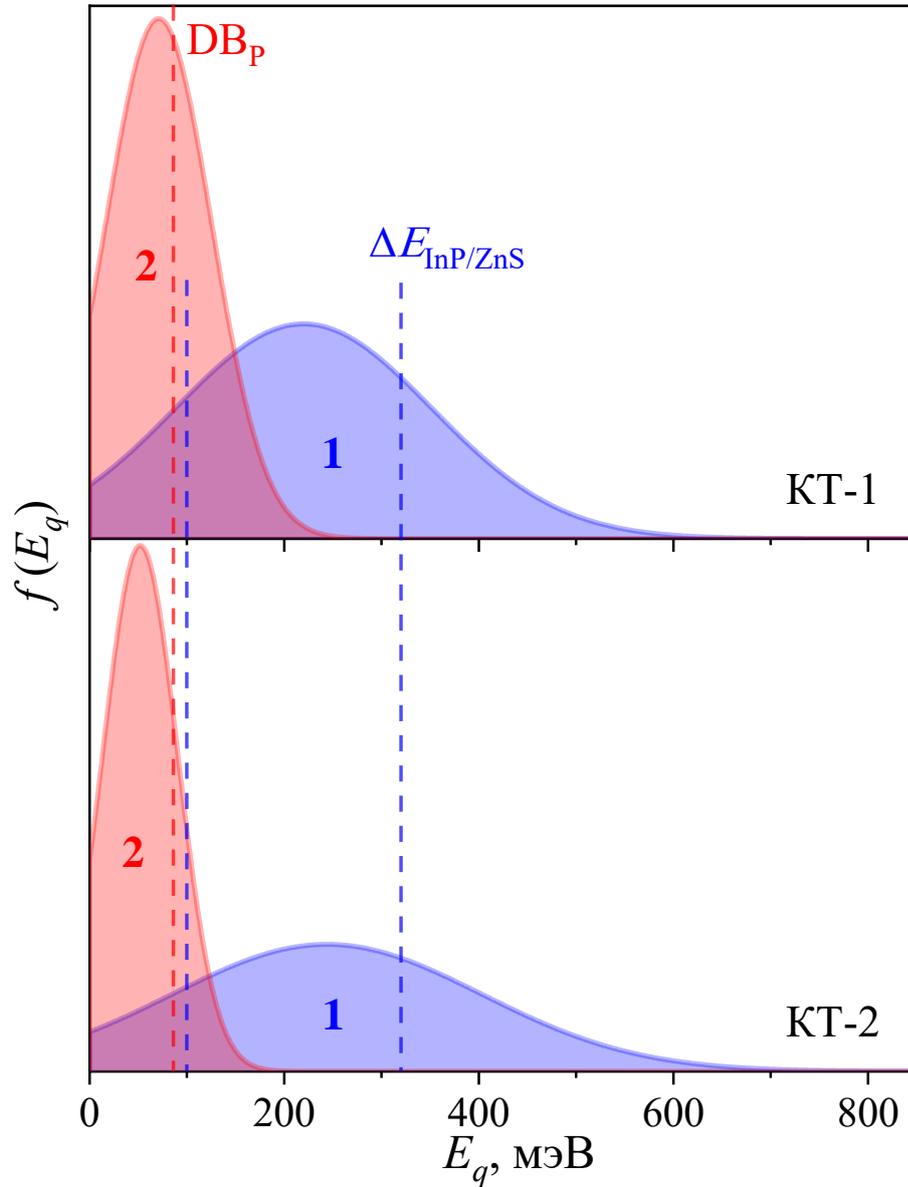


Рисунок 4.11 – Модельные функции распределения энергии активации тушения для механизмов экситонной (1) и дефект-связанной (2) ФЛ в исследуемых нанокристаллах InP/ZnS.

Штриховые линии – теоретические оценки энергетических барьеров, соответствующих гетеропереходу InP/ZnS и уровням оборванных связей фосфора

Можно заметить, что для экситонной люминесценции в обоих образцах  $H_q > H_x$ . Указанный факт качественно может быть интерпретирован в рамках квантово-механической модели частицы в потенциальной яме [1, 3]. При этом излучательная релаксация экситона определяется, главным образом, свойствами (размеры, форма и др.) ядра, которые формируют энергетические параметры соответствующей квантовой ямы. С другой стороны, процесс

тушения экситонной эмиссии в ходе выхода электрона через активационный барьер  $\Delta E_{\text{InP/ZnS}}$  будет определяться разбросом параметров и ядра, и оболочки. В этом случае логично ожидать более широкое распределение для  $f(E_q)$ , что мы и наблюдаем в рамках выполненных нами оценок.

Таблица 4.5 – Модельные параметры температурного тушения для экситонной и дефект-связанной люминесценции в InP/ZnS

Образец	Свечение	$E_{qm}$ , ± 10 мэВ	$H_q$ , ± 20 мэВ	$P$	Параметр качества $\delta$ , ± 1.0 %
КТ-1	экситонное	220	310	$2.49 \cdot 10^6$	12.1 тушение 9.8 свечение 10.7 поглощение 11.1 размер
	дефект-связанное	69	120	$1.13 \cdot 10^3$	–
КТ-2	экситонное	244	376	$6.22 \cdot 10^6$	15.6 тушение 14.6 свечение 15.1 поглощение 17.4 размер
	дефект-связанное	52	90	$1.61 \cdot 10^2$	–
КТ-3	дефект-связанное	61	98	73	–
КТ-4	дефект-связанное	52	72	66	–

В разделе 3.4 было показано, что качество размерного распределения КТ в ансамбле может быть количественно проанализировано с использованием параметра  $\delta = H/E_{max}$ , который оценивается по спектральным полосам гауссовой формы и напрямую связан с коэффициентом вариации для распределения энергии соответствующих оптических переходов [245]. В настоящей главе значения параметра  $\delta$  были рассчитаны для полос экситонной ФЛ и распределения энергии активации тушения  $f(E_q)$  относительно состояния 0. Для каждого ансамбля КТ полученные величины хорошо согласуются между собой (см. таблицу 4.5), что указывает на связь между рассматриваемыми спектральными и размерными распределениями. Следует отметить, что значения  $\delta$  для дефект-связанной фотолюминесценции такой корреляции не обнаруживают.

#### 4.5.2 Образцы КТ-3 и КТ-4

Температурное тушение экситонной и дефект-связанной люминесценции в образцах КТ-3 и КТ-4 представлено на рисунке 4.12 для интегральных интенсивностей  $I_x$  и  $I_d$ , нормированных на максимальные значения. Анализируемые участки спектров, связанные с соответствующими излучательными процессами, выделены цветом на рисунке 4.4.

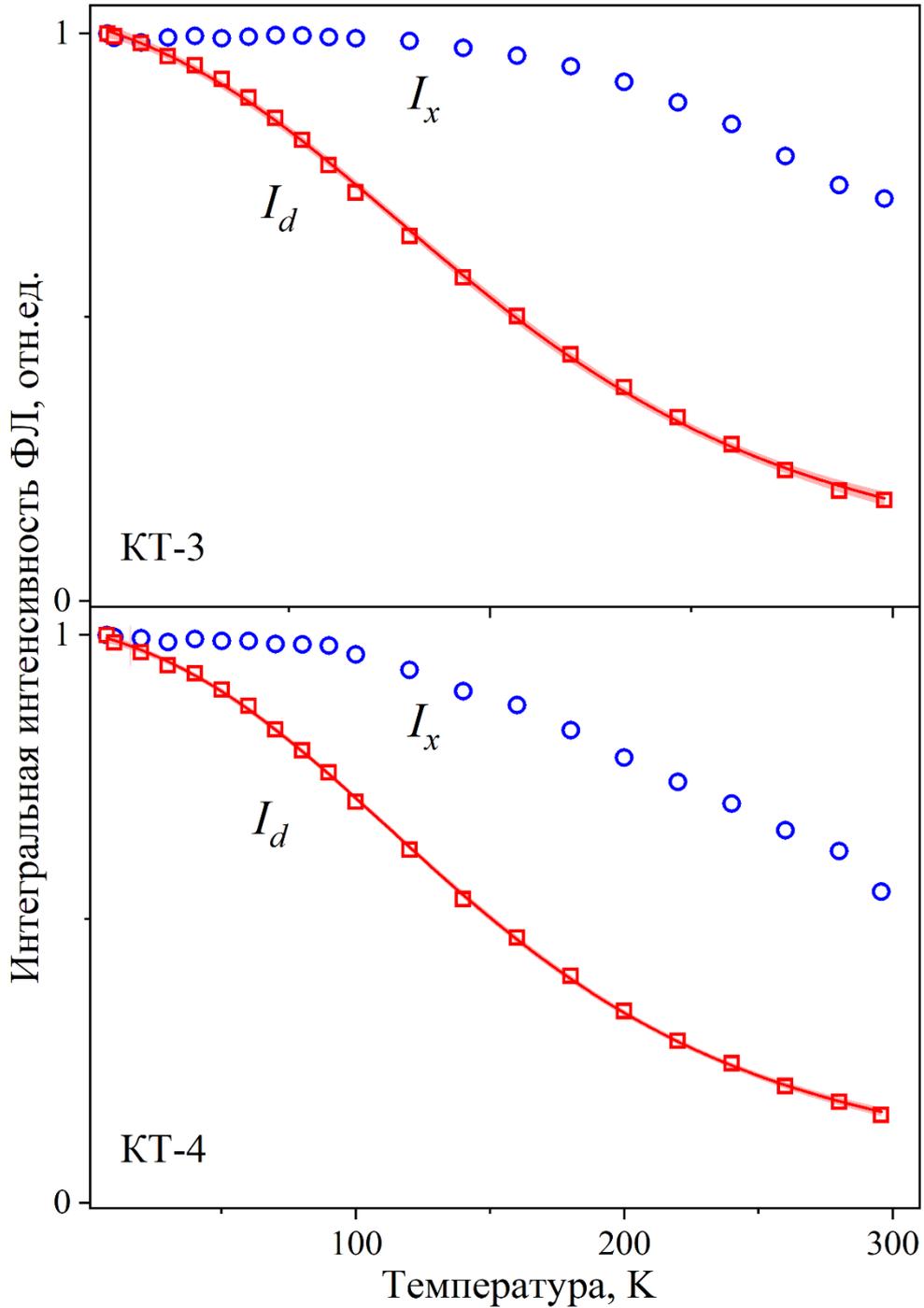


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости интенсивности ФЛ в образцах КТ-3 и КТ-4. Символы – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные кривые согласно выражению (4.2) с учетом распределения энергии активации

Экситонная люминесценция в данных образцах проявляет высокую температурную стабильность по сравнению с КТ-1 и КТ-2. Отсутствие существенного тушения затрудняет описание наблюдаемой закономерности в рамках обсужденных моделей. Интенсивность дефект-связанной люминесценции падает при нагреве от 6.5 К до комнатной температуры в 4.4 раза для КТ-3 и в 6.5 раз для КТ-4. Аппроксимация экспериментальных данных в соответствии с выражением (4.2) представлена на рисунке 4.12, сплошные линии. Соответствующими цветами вдоль расчетных кривых выделены 99 % доверительные интервалы.

Полученные функции  $f(E_q)$  для исследуемых КТ показаны на рисунке 4.13, их параметры приведены в таблице 4.5. Пунктирной линией на рисунке отмечена теоретическая оценка барьера, соответствующего глубине залегания акцепторного уровня оборванных связей фосфора  $DB_p$ . Распределения энергии активации хорошо согласуются с указанной оценкой для всех образцов КТ. Данный факт свидетельствует об общем механизме тушения дефект-связанной люминесценции в исследуемых нанокристаллах InP/ZnS.

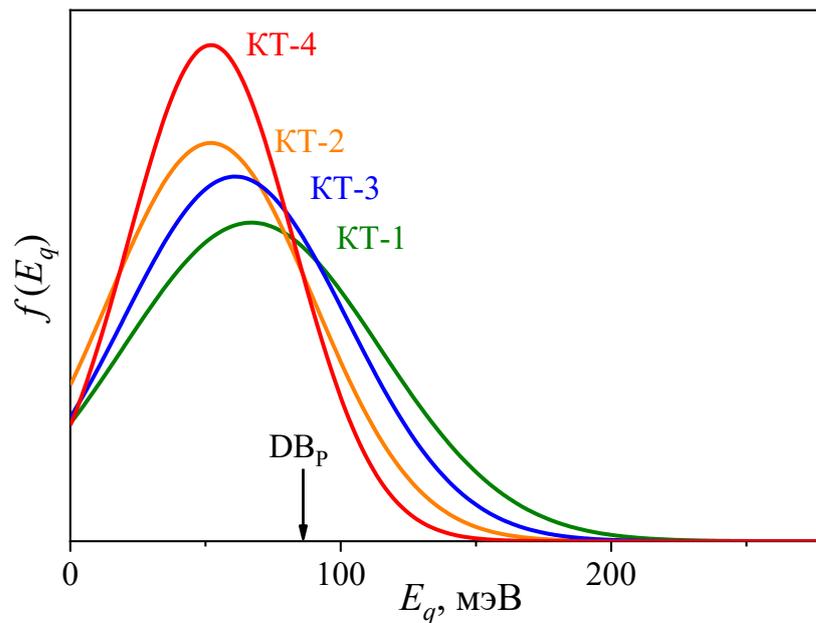


Рисунок 4.13 – Модельные функции распределения энергии активации тушения дефект-связанной ФЛ в исследуемых нанокристаллах InP/ZnS

#### 4.6 Термостимулированная люминесценция в УФ-облученных КТ

Присутствие энергетических уровней, обусловленных наличием дефектов в нанокристаллах InP/ZnS, было подтверждено методом термостимулированной люминесценции со спектральным разрешением. Описание параметров измерений приведено в разделе 2.2.6. На рисунке 4.14 представлена зависимость интенсивности ТСЛ отклика от длины волны и температуры для исследуемых образцов.

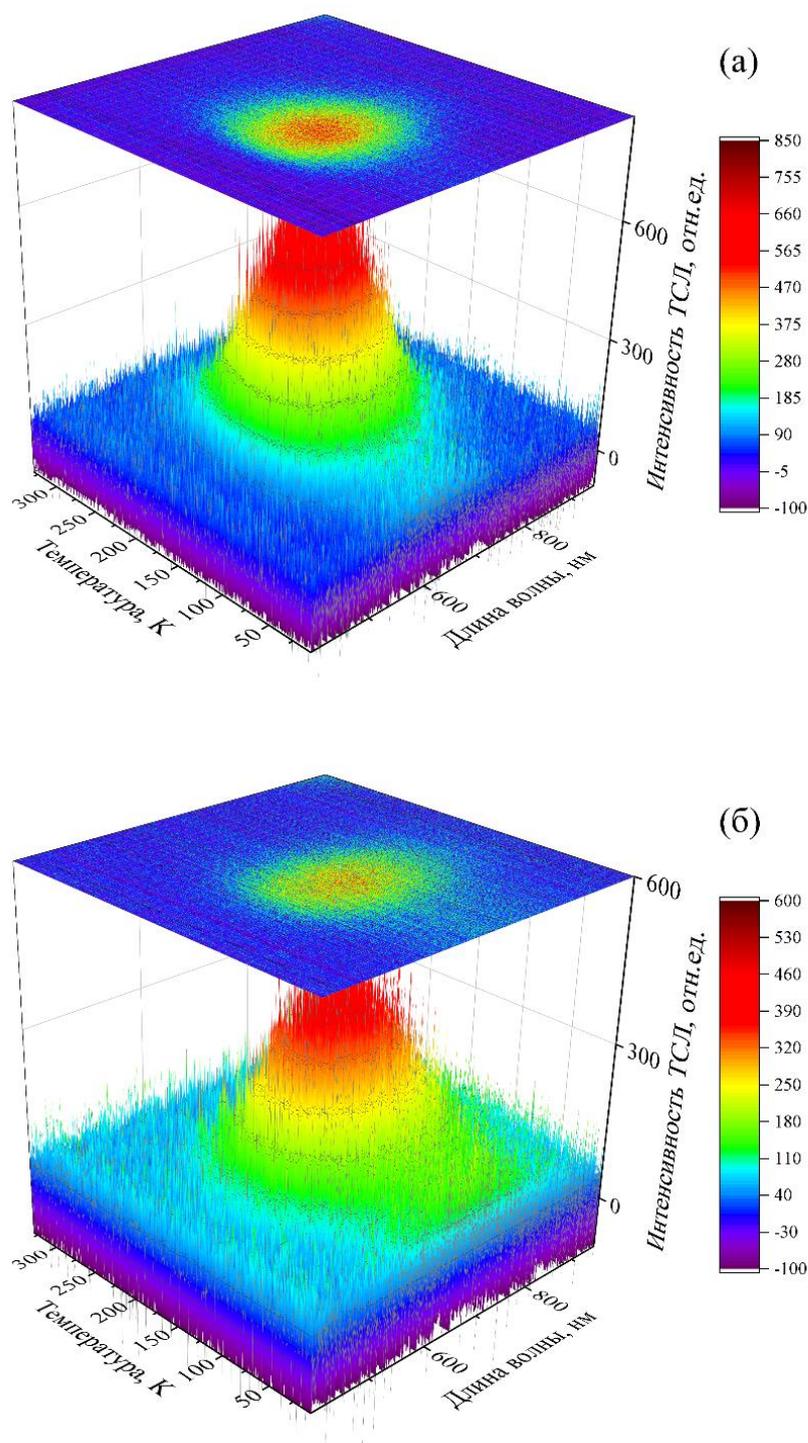


Рисунок 4.14 – Спектрально-разрешенная ТСЛ для КТ-1 (а) и КТ-2 (б)

Можно видеть, что нанокристаллы демонстрируют сигнал в виде полосы с единственным температурным максимумом в области 140 К. Спектральный состав излучения ТСЛ в сравнении с сигналом ФЛ при 6.5 К представлен на рисунке 4.15. Максимум интенсивности термостимулированной люминесценции для образца КТ-1 приходится на 1.97 эВ. В случае КТ-2 он смещен в область более низких энергий и наблюдается при 1.83 эВ. При этом

положение полос хорошо согласуется с максимумами  $E_d$  дефект-связанной эмиссии в спектрах ФЛ (см. таблицу 4.2). ТСЛ спектры с высокой точностью описываются двумя полосами гауссовой формы (см. рисунок 4.15), положение которых соответствует теоретическим расчетам [95] для энергий переходов в нанокристаллах на основе InP с участием оборванных связей атомов индия  $DB_{In}$  и фосфора  $DB_P$ .

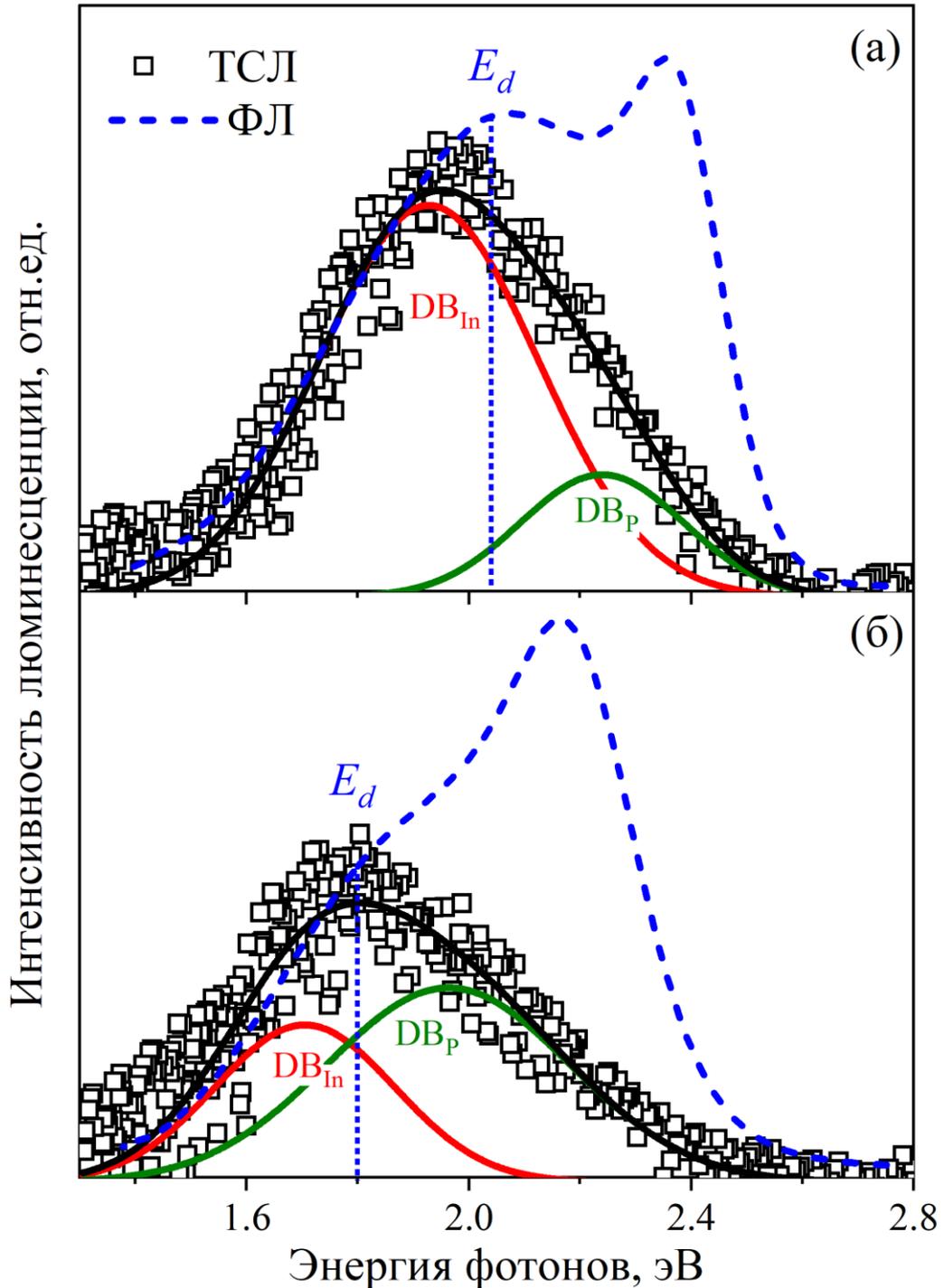


Рисунок 4.15 – Экспериментальные спектры фото- и термостимулированной люминесценции для КТ-1 (а) и КТ-2 (б). Сплошная черная линия – результирующая аппроксимации спектра ТСЛ двумя компонентами гауссовой формы (красная и зеленая сплошные линии)

Следует отметить, что в области низких температур наблюдалось длительное послесвечение образцов, спектральный состав которого аналогичен ТСЛ отклику. Временные зависимости для интенсивности послесвечения регистрировались при 7 К в течение 40 минут после облучения и приведены на рисунке 4.16. Сплошными линиями представлена аппроксимация экспериментальных данных выражением:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (4.3)$$

где  $I$  – интенсивность послесвечения в момент времени  $t$ , отн.ед.;  $A_i$  – весовые коэффициенты, отн.ед.;  $\tau_i$  – время затухания соответствующей компоненты, с. Полученные параметры приведены в таблице 4.6. Значения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  согласуются для разных образцов КТ и могут характеризовать разные оптически активные центры.

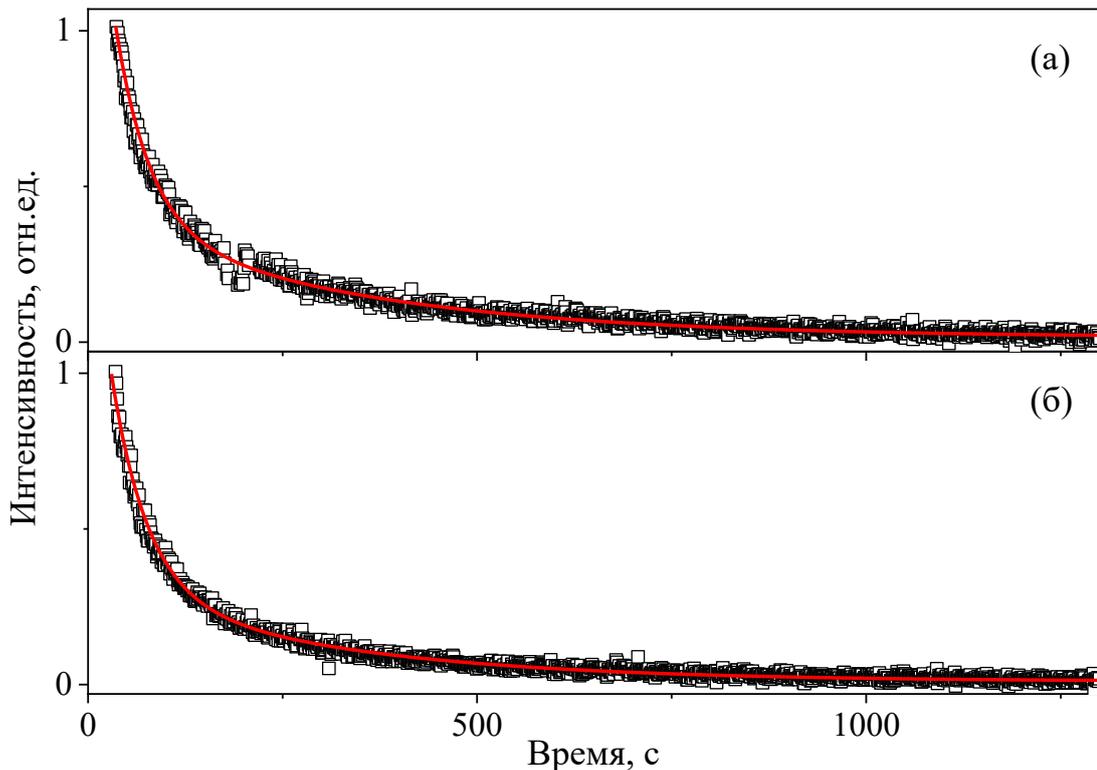


Рисунок 4.16 – Затухание послесвечения для КТ-1 (а) и КТ-2 (б). Сплошные линии – аппроксимации в соответствии с выражением (4.3)

Таким образом, на основе анализа спектров фото- и термостимулированной люминесценции можно заключить, что рекомбинационные процессы, которые формируют наблюдаемые спектры послесвечения и ТСЛ, связаны с теми же дефектными состояниями, что и полоса  $E_d$ , проявляющаяся в области низких температур при фотолюминесценции. Как показал анализ температурного поведения спектров ФЛ и ТСЛ, указанное свечение может быть связано

с состояниями на основе оборванных связей атомов фосфора  $DB_P$  или индия  $DB_{In}$ , а также дефектами замещения  $Zn_{In}$  в виде атомов цинка в кристаллических позициях индия.

Кривые ТСЛ для максимумов полос свечения при энергиях 1.97 эВ (КТ-1) и 1.83 эВ (КТ-2), представлены на рисунке 4.17. Оценка кинетических параметров для исследуемых процессов осуществлялась с использованием методов начального роста (НР) и формальной кинетики общего порядка [246, 247]:

$$I(T) = sn_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \left(1 + \frac{s(b-1)}{r} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{k\theta}\right) d\theta\right)^{\frac{b}{1-b}}, \quad (4.4)$$

где  $I$  – интенсивность ТСЛ, отн.ед.;  $s$  – эффективный частотный фактор,  $c^{-1}$ ;  $n_0$  – начальная концентрация захваченных носителей заряда на ловушках,  $m^{-3}$ ;  $E_A$  – энергия активации, эВ;  $T$  – температура образца, К;  $T_0$  – начальная температура, К;  $r$  – скорость нагрева образца, К/с;  $b$  – порядок кинетики.

Аппроксимация экспериментальных данных для исследуемых образцов представлена на рисунке 4.17 сплошными линиями. На вставке данные приведены в аррениусовых координатах для оценки энергии активации ловушек методом НР. Значения полученных параметров приведены в таблице 4.6. Для каждого из образцов максимальная точность описания (Adj. R-Square > 0.99) достигается при  $b \rightarrow 1$ , что свидетельствует о доминировании процессов 1-го порядка кинетики.

Таблица 4.6 – Параметры описания послесвечения и ТСЛ нанокристаллов InP/ZnS

Образец	$\tau_1,$ $\pm 1$ с	$\tau_2,$ $\pm 5$ с	$s,$ $\pm 0.01$ $c^{-1}$	$b,$ $\pm 0.02$	$E_A, \pm 2$ мэВ	
					выр. (4.4)	НР
КТ-1	44	320	0.04	1.05	29	25
КТ-2	46	291	0.04	1.00	26	28

Анализ кинетических процессов показывает, что энергия активации ловушек для КТ различных размеров близка и составляет около 25–29 мэВ. Данный результат указывает на возможную общую природу центров захвата. При этом получены аномально низкие значения частотного фактора. Направление дальнейшей работы может быть связано с учетом распределения активных центров захвата по энергии активации, что представляется вполне характерным для ансамблей КТ с разбросом по размеру.

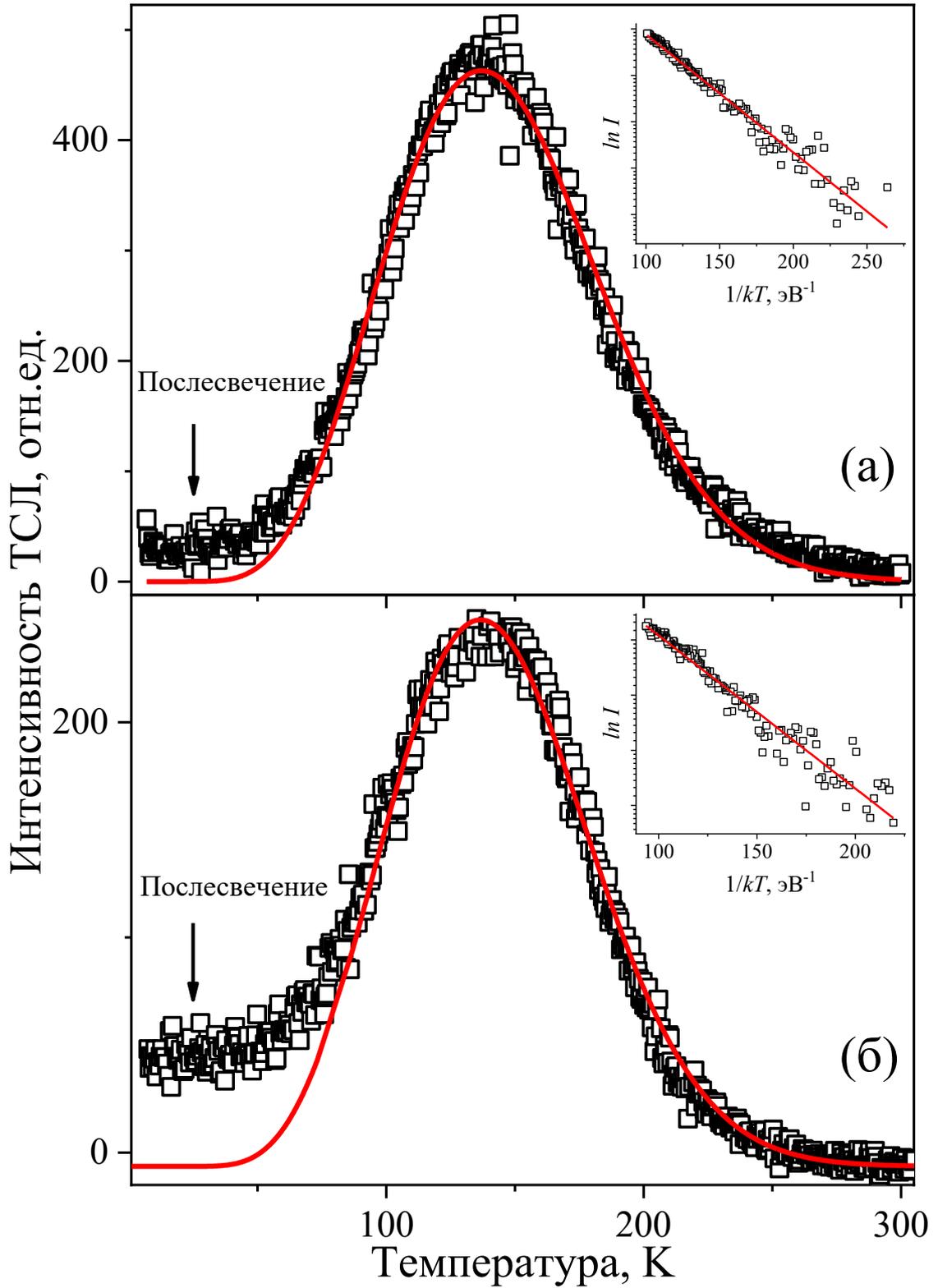


Рисунок 4.17 – Кривые ТСЛ для КТ-1 (а) и КТ-2 (б). Символы – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация согласно (4.4). На вставке представлены данные в аррениусовых координатах, сплошная линия – линейная аппроксимация

#### 4.7 Выводы

1. В настоящей главе исследована температурная зависимость спектров фотолюминесценции в диапазоне от 296 до 6.5 К для ансамблей КТ с различным средним размером частиц и типом стабилизирующей оболочки. Анализ спектральных характеристик позволяет заключить, что свечение формируется двумя полосами  $E_x$  и  $E_d$ , которые обусловлены переходами с участием экситонных и дефектных состояний, соответственно.

2. На основе выполненного анализа независимых работ показано, что для большинства квантовых точек InP/ZnS, включая исследуемые образцы, характерны процессы неоднородного уширения полос в спектрах фотолюминесценции, что связано с разбросом нанокристаллов по размерам, форме, стехиометрии, концентрации дефектов, зарядовому состоянию, локальному окружению и т.д.

3. Проанализировано температурное смещение экситонной полосы люминесценции  $E_x$ . Эффективная энергия фононов, ответственных за смещение  $E_x$  в исследуемых образцах, составляет 9–16 мэВ, что согласуется со значением энергии продольных мод акустических колебаний в квантовых точках и объемном InP.

4. Обнаружена температурная зависимость стоковского сдвига  $E_{ss}$ , которая обусловлена проявлением тонкой структуры экситонных состояний. Изменение величины  $E_{ss}$  в исследуемом температурном интервале для ансамблей КТ-1 и КТ-2, стабилизированных модифицированной полиакриловой кислотой, составляет 50 и 70 мэВ, а для ансамблей КТ-3 и КТ-4, покрытых РТВР, оно примерно в 2–3 раза меньше.

5. Анализ процессов температурного тушения наблюдаемой ФЛ свидетельствует о наличии распределения энергии активации для различных каналов безызлучательной релаксации возбуждений. Предложены зонные схемы, иллюстрирующие механизмы тушения экситонной и дефект-связанной люминесценции с учетом гауссова распределения  $f(E_a)$  энергии активации.

6. Максимум и полуширина распределения энергии активации тушения люминесценции в полосе  $E_x$  составляет 220 и 310 мэВ для КТ-1; 244 и 376 мэВ для КТ-2. Обнаружена корреляция между параметром качества  $\delta$  для распределения нанокристаллов по размерам и энергией активации тушения экситонной люминесценции. Безызлучательная релаксация экситонных возбуждений связана с переходом электронов из ядра InP в оболочку ZnS.

7. Максимум и полуширина распределения энергии активации тушения люминесценции в полосе  $E_d$  составляет 69 и 120 мэВ для КТ-1; 52 и 90 мэВ для КТ-2; 61 и 98 мэВ для КТ-3; 52 и 72 мэВ для КТ-4. Температурное тушение дефект-связанной люминесценции преимущественно обусловлено процессами термоактивационных переходов дырок с уровня, соответствующего

оборванным связям фосфора DB<sub>r</sub>. Указанные переходы реализуются не только за счет термической активации, но также и путем туннелирования.

8. Обнаружено длительное послесвечение нанокристаллов InP/ZnS при 7 К, которое возникает в результате облучения фотонами с энергией 2.75–3.5 эВ. Его спектральный состав согласуется с низкоэнергетической ФЛ-полосой  $E_d$ , а затухание характеризуется двухкомпонентной экспоненциальной кинетикой с близкими значениями постоянных времени в КТ-1 ( $\tau_1 = 44$  с;  $\tau_2 = 320$  с) и КТ-2 ( $\tau_1 = 46$  с;  $\tau_2 = 291$  с).

9. Изучена спектрально-разрешенная термостимулированная люминесценция КТ InP/ZnS в диапазоне 7–340 К. Показано, что наблюдаемое свечение согласуется с низкоэнергетической полосой  $E_d$  в спектре ФЛ. На основе аппроксимации ТСЛ-спектров и анализа результатов теоретических расчетов установлено, что указанная люминесценция обусловлена дефектами на основе оборванных связей атомов индия и фосфора в области интерфейса ядро/оболочка. Центры захвата в образцах InP/ZnS характеризуются энергией активации в диапазоне 25–29 мэВ, что указывает на общую природу активных ловушек в исследуемых нанокристаллах различного размера.

## 5 НАНОСТРУКТУРЫ InP/ZnS@AAO С НАСТРАИВАЕМОЙ ЦВЕТНОСТЬЮ СВЕЧЕНИЯ

В главе представлены результаты, посвященные синтезу нанолуминофоров на основе квантовых точек ядро/оболочка InP/ZnS и нанопористого оксида алюминия, полученного методом анодирования. Проанализирован спектральный состав люминесценции полученных структур и рассчитаны их цветовые характеристики. Показаны перспективы создания источников белого света с различной коррелированной цветовой температурой [A8, A9, D1].

### 5.1 Получение композиционных структур

В настоящее время безопасные и экологичные методы синтеза разработаны главным образом для КТ фосфида индия с цветностью излучения от зеленого до красного [18, 25]. Для расширения спектрального диапазона структур на основе водорастворимых нанокристаллов InP в диссертации были созданы композиционные нанолуминофоры путем иммобилизации коллоидных КТ InP/ZnS на поверхности матриц оксида алюминия с различной морфологией. Использование оптически активной подложки с собственной синей люминесценцией дает возможность получать функциональные конвертирующие материалы с перестраиваемой во всем видимом диапазоне цветностью свечения для применения в системах освещения, оптоэлектронике, сенсорных устройствах и биомедицинской визуализации. Синтез оксидных матриц осуществлялся в двухэлектродной электрохимической ячейке с термостатированием совместно с Ильиным Д.О. в НОЦ НАНОТЕХ УрФУ [26, 248–251]. В результате были синтезированы две серии образцов, где в качестве подложки выступал оксид алюминия с нанопористой или губчатой структурой.

Нанопористые мембраны ААО были получены двухстадийным анодированием листового алюминия в гальваностатическом режиме. Подготовка фольги включала отжиг на воздухе при температуре 500 °С в течение 5 ч для удаления дефектов прокатки. В качестве электролита использовался раствор 3.6 вес.% щавелевой кислоты. Первая стадия анодирования проводилась при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> в течение 15 мин. Затем оксидная пленка удалялась в растворе ангидрида хрома и ортофосфорной кислоты при 90 °С в течение 30 мин. Вторая стадия анодирования выполнялась в течение 4 ч. Для отделения оксидного слоя от алюминиевой пластинки подложки обрабатывались в водном растворе CuCl<sub>2</sub>, который селективно растворяет алюминий. После этого ААО выдерживался в растворе ангидрида хрома и ортофосфорной кислоты при 90 °С в течение 5–10 мин для удаления остаточных продуктов предыдущих реакций и промывался в дистиллированной воде. Полученные образцы представляли собой круглые мембраны радиусом 2.5 см, характеризовались средним размером пор в диапазоне 78–86 нм и

толщиной 100 мкм [248]. Внешний вид оксида на алюминиевой подложке при естественном освещении и полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображение представлены на рисунках 5.1а и 5.2а, соответственно. Перед формированием композитов оксидные подложки отжигались на воздухе в течение 5 часов при температурах 500 °С и 700 °С.

Для осаждения КТ матрицы помещались в коллоидные растворы InP/ZnS исходной концентрации и обрабатывались в ультразвуковой ванне Eurosonic 4D в течение 60 минут. В завершение полученные образцы промывались дистиллированной водой и сушились на воздухе. В соответствии с указанной методикой были получены 4 композиционные структуры S1–S4, которые отличаются температурной обработкой пористой оксидной матрицы и типом осаждаемых нанокристаллов. Обозначение и описание образцов даны в таблице 5.1.

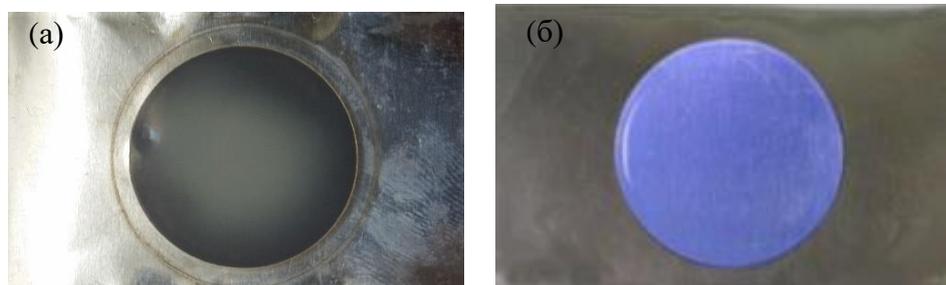


Рисунок 5.1 – Внешний вид (а) нанопористого и (б) губчатого ААО

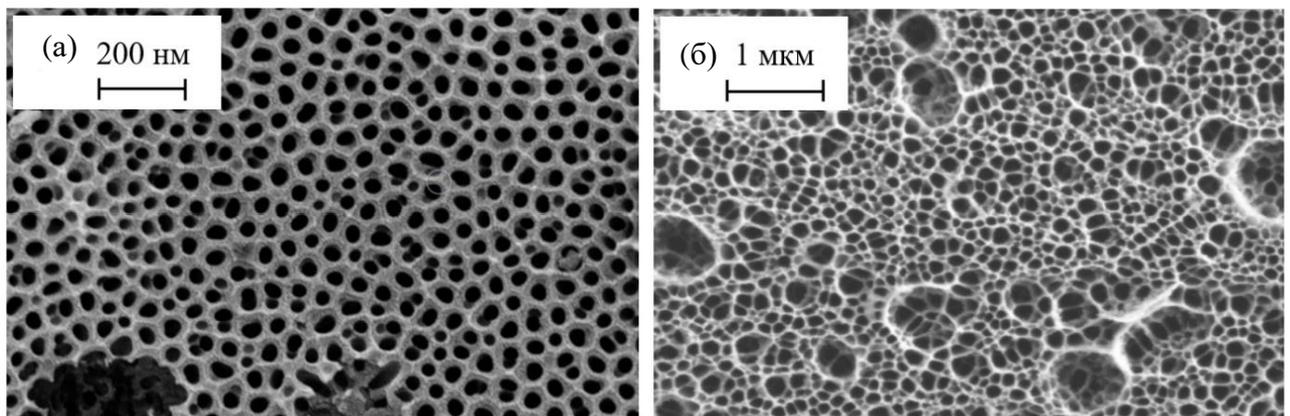


Рисунок 5.2 – СЭМ изображения поверхности (а) нанопористого и (б) губчатого ААО [251]

Получение оксидной подложки с высокопористой губчатой морфологией проводилось путем анодного окисления в одну стадию при постоянном напряжении 150 В. Алюминиевая фольга предварительно не отжигалась. В роли электролита выступала смесь этиленгликоля и фтороводородной кислоты в объемном соотношении 4:1. Процесс анодирования продолжался в

течение 6 часов при постоянном поддержании температуры электрохимической ячейки около 0 °С. Отделение полученного оксида от подложки осуществлялось электрохимическим способом в растворе этилового спирта и хлорной кислоты в объемном соотношении 1:1. По указанной методике были синтезированы матрицы ААО с неупорядоченной структурой и разветвленной системой пор диаметром до 300 нм и толщиной 10–20 мкм [250]. Внешний вид оксида на алюминиевой подложке при естественном освещении и его СЭМ изображение представлены на рисунках 5.1б и 5.2б соответственно. По сравнению с нанопористой модификацией данные матрицы имеют более высокую удельную поверхность [251]. Отжиг губчатого оксида алюминия не проводился.

Иммобилизация КТ осуществлялась путем их осаждения из растворов в объеме 20 мкл на поверхность измельченного в порошок оксида при комнатной температуре. Концентрация используемых растворов варьировалась в диапазоне 4–40 мг/мл для КТ-1 и 10–48.4 мг/мл в случае КТ-2. В результате было получено 10 образцов S5–S14, отличающихся типом и концентрацией используемых растворов нанокристаллов. Образцы S5–S9 получены путем осаждения нанокристаллов из растворов КТ-1 различных концентраций, а в случае образцов S10–S14 использовался концентрационный ряд растворов КТ-2 (см. таблицу 5.1).

Таблица 5.1 – Образцы композиционных структур InP/ZnS@AAO

Образец	Квантовые точки	Подложка
S1	КТ-1, $c = 40$ мг/мл	Пористый ААО, отжиг при 500 °С
S2	КТ-2, $c = 48.4$ мг/мл	Пористый ААО, отжиг при 500 °С
S3	КТ-1, $c = 40$ мг/мл	Пористый ААО, отжиг при 700 °С
S4	КТ-2, $c = 48.4$ мг/мл	Пористый ААО, отжиг при 700 °С
S5	КТ-1, $c = 4$ мг/мл	Губчатый ААО
S6	КТ-1, $c = 8$ мг/мл	Губчатый ААО
S7	КТ-1, $c = 10$ мг/мл	Губчатый ААО
S8	КТ-1, $c = 20$ мг/мл	Губчатый ААО
S9	КТ-1, $c = 40$ мг/мл	Губчатый ААО
S10	КТ-2, $c = 10$ мг/мл	Губчатый ААО
S11	КТ-2, $c = 20$ мг/мл	Губчатый ААО
S12	КТ-2, $c = 30$ мг/мл	Губчатый ААО
S13	КТ-2, $c = 40$ мг/мл	Губчатый ААО
S14	КТ-2, $c = 48.4$ мг/мл	Губчатый ААО

## 5.2 Люминесцентные свойства InP/ZnS@AAO

Свечение синтезированных образцов нанопористого ААО с осажденными квантовыми точками исследовалось в режиме флуоресценции с помощью спектрометра Perkin Elmer LS 55 при возбуждении на длине волны 270 нм. На рисунках 5.3 и 5.4 сплошными линиями представлены спектры композиционных структур. Пунктирными линиями показано свечение компонент, используемых при их получении. Можно видеть, что оксидные матрицы, отожженные при температурах 500 °С и 700 °С, характеризуются широкой полосой люминесценции в диапазоне 300–600 нм, которую связывают с кислородными вакансиями F-типа и ионами щавелевой кислоты [248]. При повышении температуры отжига с 500 до 700 °С вырастает интенсивность свечения, а также происходит смещение его максимума с 431 нм до 392 нм. Это может быть связано с изменением соотношения указанных дефектов и связанных с ними оптических компонент спектра. Положение полос эмиссии КТ определяется их средним размером. При создании композиционной структуры свечение компонентов накладывается, что приводит к формированию широких спектров с двумя максимумами, где коротковолновая компонента соответствует свечению оксида, а длинноволновая – КТ.

Люминесцентные свойства структур губчатого ААО с осажденными квантовыми точками исследовались с использованием спектрографа Andor Shamrock SR-303i-B, оснащенного ПЗС-матрицей Andor Newton<sup>EM</sup> DU970P-BV-602, при возбуждении УФ лазером DTL-389QT с длиной волны излучения 263 нм. Спектры синтезированных структур представлены на рисунке 5.5. Можно видеть, что использование растворов с различной концентрацией InP/ZnS приводит к перераспределению вкладов матрицы и КТ в результирующее свечение структуры InP/ZnS@AAO, что существенно влияет на форму спектра. Так, в результате увеличения концентрации растворов происходит рост интенсивности в длинноволновой части спектра ФЛ, который связан с излучением исследуемых нанокристаллов.

Смещение полос свечения КТ после их осаждения относительно положения в растворах может быть следствием влияния различного рода факторов. Прежде всего, так как имеет место перекрытие спектров эмиссии матрицы и КТ в области некоторых длин волн, то в результате аддитивного смещения их излучений происходит смещение наблюдаемого положения полос КТ. Кроме того, при осаждении нанокристаллов в поры ААО вероятна их агрегация, что в условиях квантового эффекта будет приводить к сдвигу полос люминесценции в красную область [99]. Аналогичный эффект может быть вызван фононами, образующимися в результате релаксации возбужденных носителей с высокоэнергетических состояний. В случае коллоидного раствора тепло быстро рассеивается дисперсионной средой, тогда как встроенные в мембрану КТ нагреваются, что приводит к уменьшению ширины ЗЗ [100]. Сдвиг в синюю область возможен в

результате размерной селекции КТ при осаждении из растворов, когда крупные частицы не закрепляются на поверхности по причине малого размера пор матрицы, вследствие чего средний размер нанокристаллов в композите уменьшается [252].

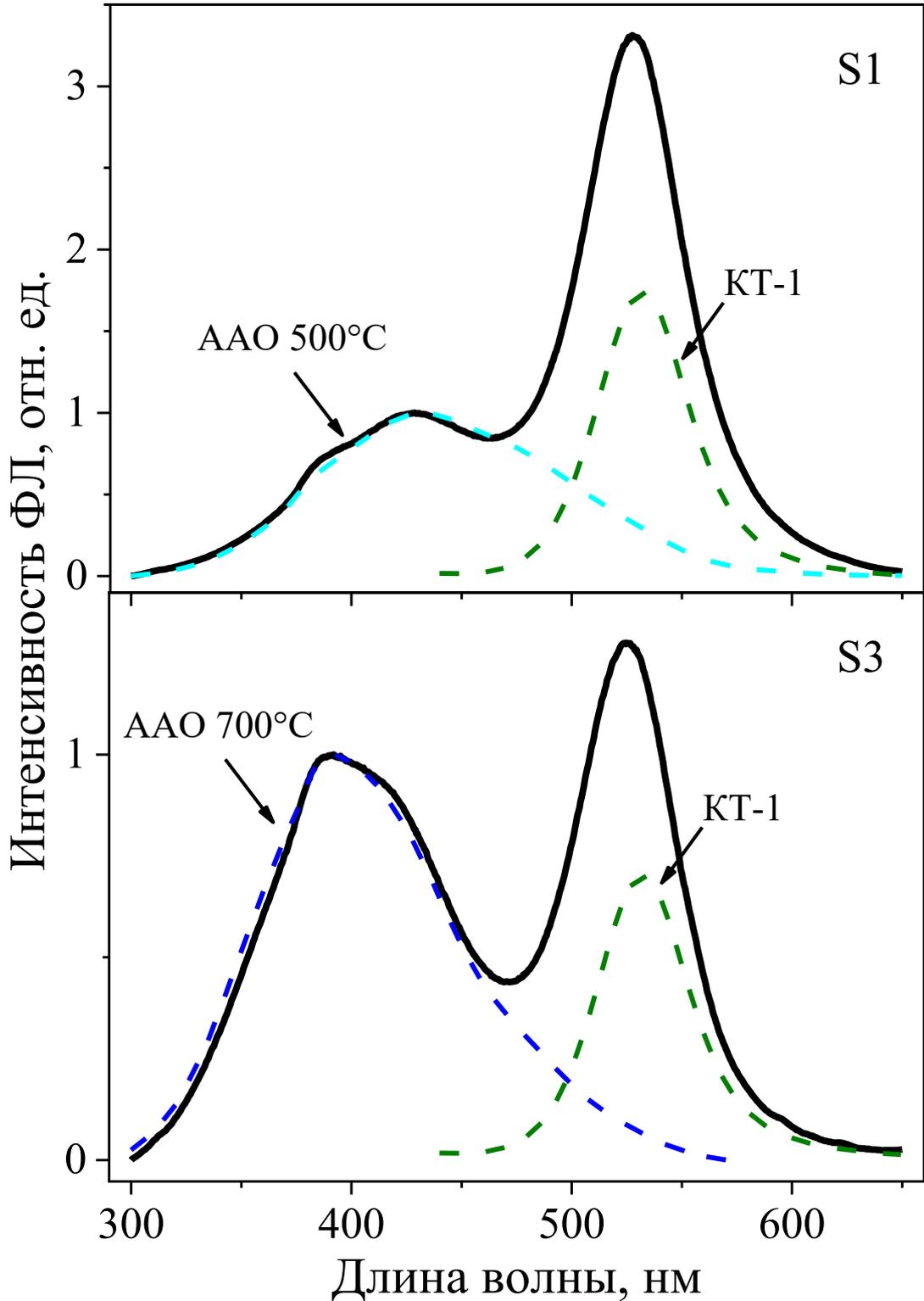


Рисунок 5.3 – Спектры ФЛ нанокompозитов с КТ-1 на основе пористого оксида

Очевидно, что спектры ФЛ полученных структур содержат в своём составе полосы свечения, соответствующие осажденным нанокристаллам InP/ZnS. Таким образом, при иммобилизации на поверхности матрицы КТ не теряют своих люминесцентных свойств и, следовательно, можно говорить об успешном синтезе композитных нанолуминофоров InP/ZnS@AAO.

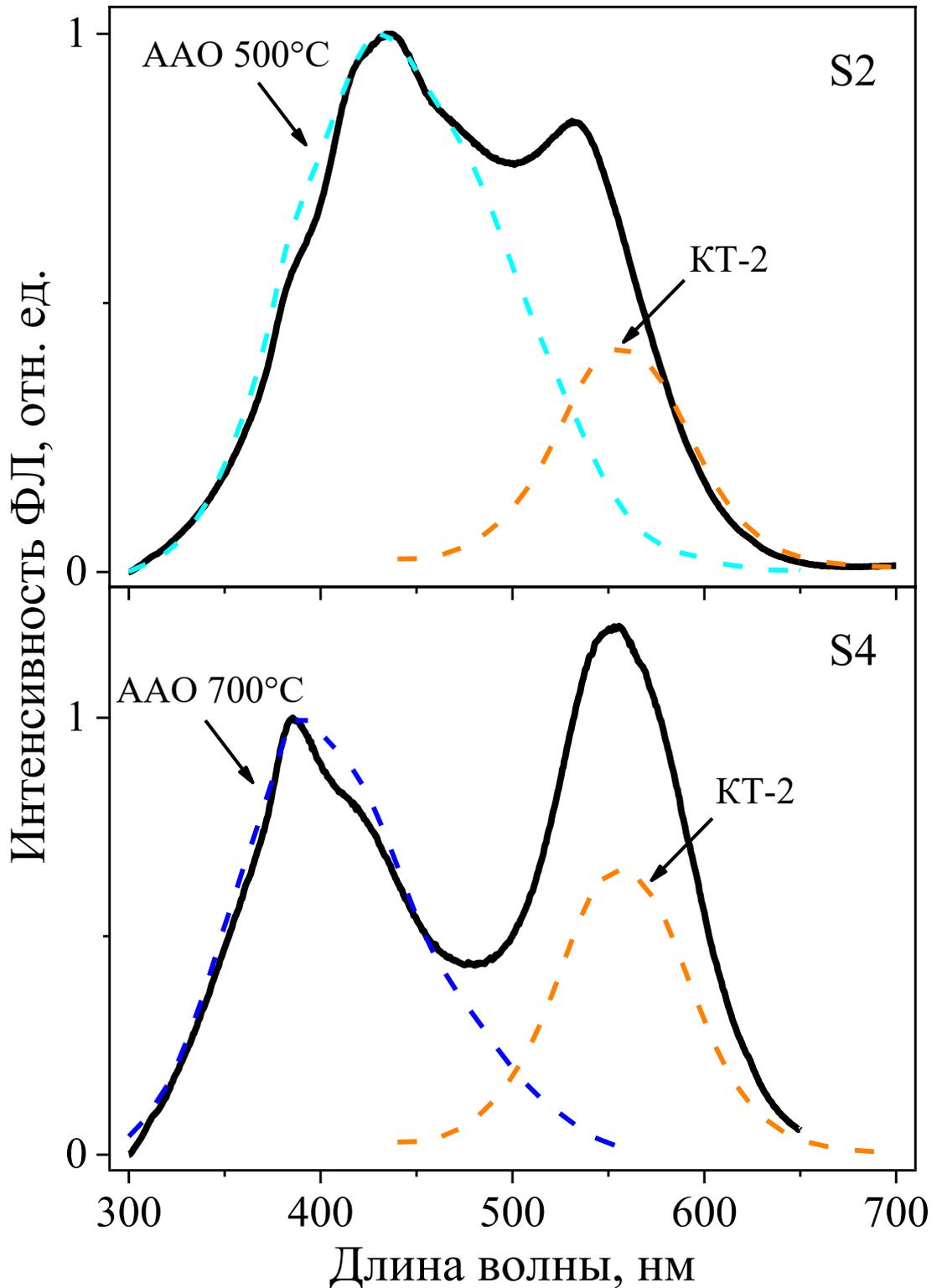


Рисунок 5.4 – Спектры ФЛ нанокомпозитов с КТ-2 на основе пористого оксида

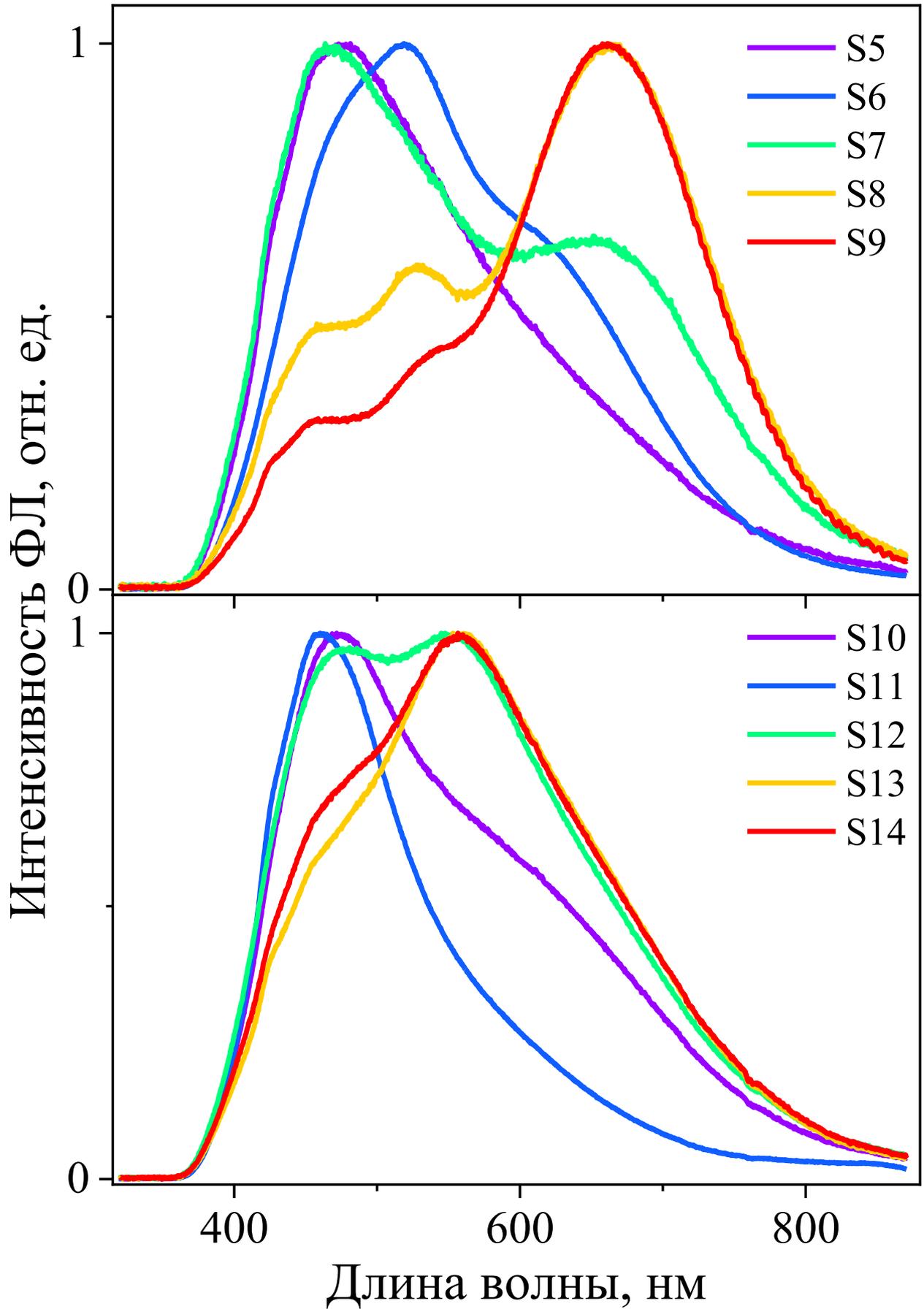


Рисунок 5.5 – Спектры ФЛ нанокompозитов с КТ на основе губчатого оксида

### 5.3 Цветовые характеристики композитов

Цветовые характеристики излучения КТ, оксидных матриц и наноструктур InP/ZnS@AAO определялись в рамках стандартизованных в колориметрии подходов. Расчет координат цветности  $(x, y)$  выполнялся с использованием функций согласования цвета  $x_c(\lambda)$ ,  $y_c(\lambda)$ ,  $z_c(\lambda)$ , введенных Международной комиссией по освещению в 1931 г. [253–256]. Они отражают тот факт, что человеческое зрение трехцветное. Это означает, что цвет любого источника излучения может быть описан набором трех переменных  $x_c(\lambda)$ ,  $y_c(\lambda)$ ,  $z_c(\lambda)$ , являющихся безразмерными величинами. Координаты цвета  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , характеризующие спектральную плотность мощности излучения источника  $P(\lambda)$ , определялись по формулам:

$$X = \sum_{i=1}^n x_c(\lambda_i)P(\lambda_i)\Delta\lambda, Y = \sum_{i=1}^n y_c(\lambda_i)P(\lambda_i)\Delta\lambda, Z = \sum_{i=1}^n z_c(\lambda_i)P(\lambda_i)\Delta\lambda. \quad (5.1)$$

Они указывают на количество красного, зеленого и синего цвета в спектре, соответственно, и характеризуют приблизительную степень возбуждения каждой группы колбочек человеческого глаза.

Координаты цветности  $x$ ,  $y$  и  $z$  вычислялись как

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, y = \frac{Y}{X + Y + Z}, z = \frac{Z}{X + Y + Z}. \quad (5.2)$$

Они определяют степень возбуждения каждой из групп цветовых рецепторов, нормированную на суммарное возбуждение, и рассматриваются как качественная характеристика цвета.

Доминирующая длина волны и чистота цвета – альтернативные параметры, характеризующие положение излучателя на цветовой диаграмме. Они являются воспринимаемыми понятиями и, в отличие от численных значений координат цветности, удобны для практического использования. Доминирующая длина волны  $\lambda'$  определялась по координатам пересечения прямой, проходящей через точки равной энергии и исследуемого источника света  $(x, y)$ , с внешней границей цветовой диаграммы. Чистота цвета  $CP$  источника света вычислялась по формуле:

$$CP = \frac{\sqrt{(x - x_{ee})^2 + (y - y_{ee})^2}}{\sqrt{(x' - x_{ee})^2 + (y' - y_{ee})^2}}, \quad (5.3)$$

где  $(x, y)$ ,  $(x_{ee}, y_{ee})$ ,  $(x', y')$  соответствуют координатам цветности исследуемого источника света, эталонного источника белого света и доминирующего цвета.

Источники белого света ввиду их важной роли в различных областях человеческой деятельности помимо координат цветности характеризуются в соответствии со специальной системой классификации, в основу которой положено понятие цветовой температуры.

Коррелированная цветовая температура источника  $T_C$  в миредах ( $\mu\text{rd}$ ) рассчитывалась по формуле:

$$T_C = T_{C1} + d_1 \frac{T_{C2} - T_{C1}}{d_1 - d_2}, \quad (5.4)$$

где  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$  – значения цветовых температур излучателя Планка ближайших изотермических линий к точке, характеризующей исследуемый источник излучения;  $d_1$  и  $d_2$  – соответствующие расстояния от точки до указанных изотермических линий.

На рисунках 5.6 и 5.7 представлена диаграмма цветности с обозначенными координатами цветности ( $x, y$ ) свечения исследуемых материалов. Нанопористые и губчатые оксидные матрицы характеризуются излучением в синей области с доминирующей длиной волны  $\lambda' = 467\text{--}477$  нм и высокой насыщенностью света  $CP$  от 78 до 88 %, которые варьируются в зависимости от способа получения и режима температурной постобработки. Нанокристаллы  $\text{InP/ZnS}$  обладают зеленым или желтым свечением. Доминирующая длина волны для КТ-1 и КТ-2 составляет 528 и 569 нм, а чистота цвета – 64 и 77 % соответственно.

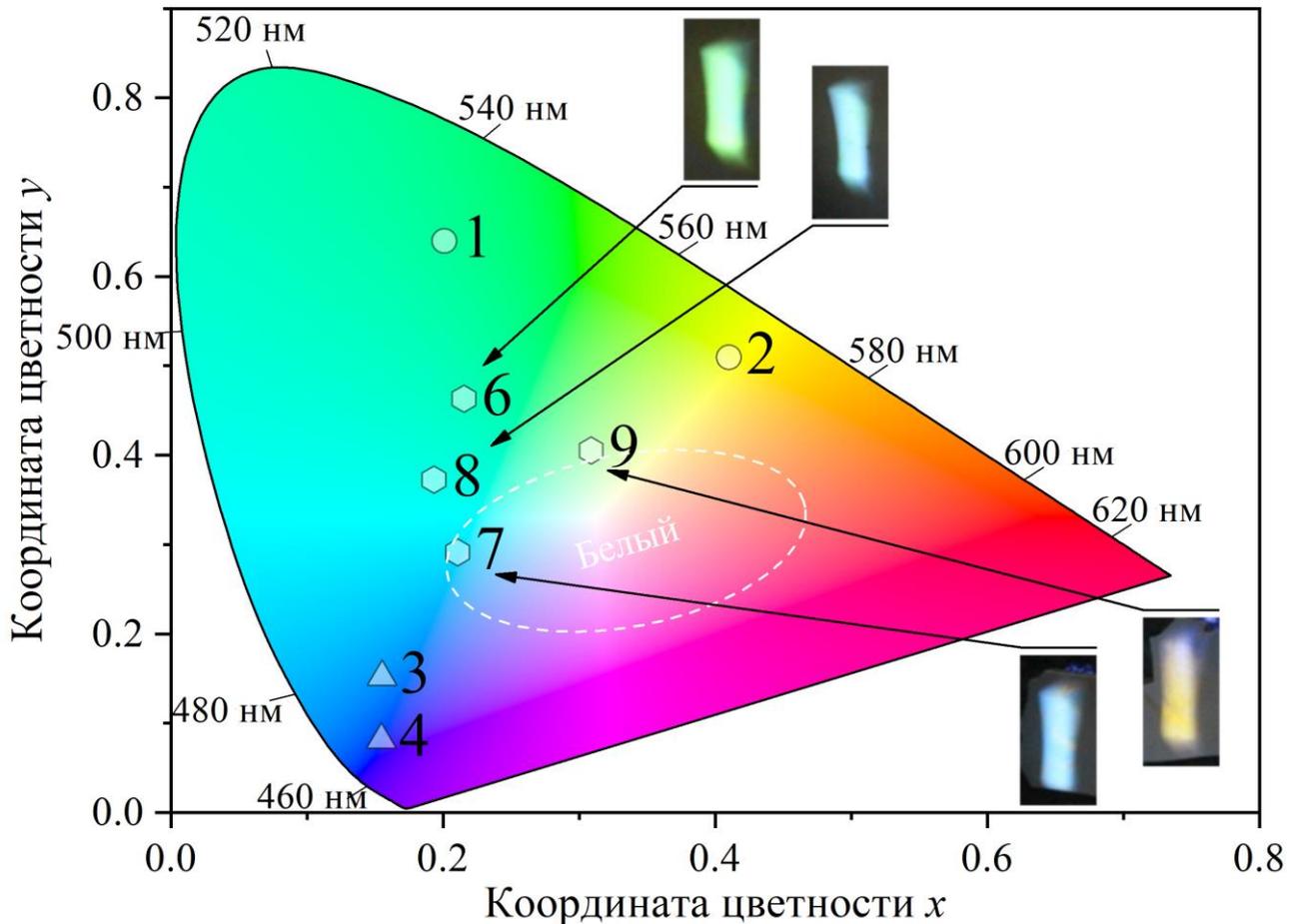


Рисунок 5.6 – Координаты цветности нанокomпозитов S1–S4 на основе КТ и нанопористого оксида алюминия

Смешение вышеуказанных спектральных компонент у созданных композиционных структур  $\text{InP/ZnS@AAO}$  позволяет охватить широкий диапазон цветностей путем изменения соотношения вкладов оксидной матрицы и нанокристаллов. Структуры 6 и 8, полученные осаждением КТ-1 в нанопористый оксид, демонстрируют излучение низкой хроматичности в зелено-голубом и голубом диапазонах с  $\lambda' = 507$  и  $495$  нм соответственно. Образцы 7 и 9 с КТ-2 характеризуются излучением вблизи границы области белого света. Первый из них имеет  $\lambda' = 487$  нм и  $CP = 45\%$ , а цветность свечения второго соответствует коррелированной цветовой температуре  $T_C = 6217$  К. Фотографии полученных образцов представлены на рисунке 5.6.

Осаждение нанокристаллов в губчатые оксидные матрицы позволяет получить структуры с люминесцентными свойствами, характеризующимися координатами в различных диапазонах области белого света. Так, образец 14 излучает наиболее теплый свет с  $T_C = 2847$  К, структуры 11 и 17 характеризуются нейтральным белым излучением, а образец 10 обладает самым холодным оттенком с  $T_C = 9123$  К. Обозначение всех образцов и соответствующие цветовые характеристики их свечения приведены в таблице 5.2.

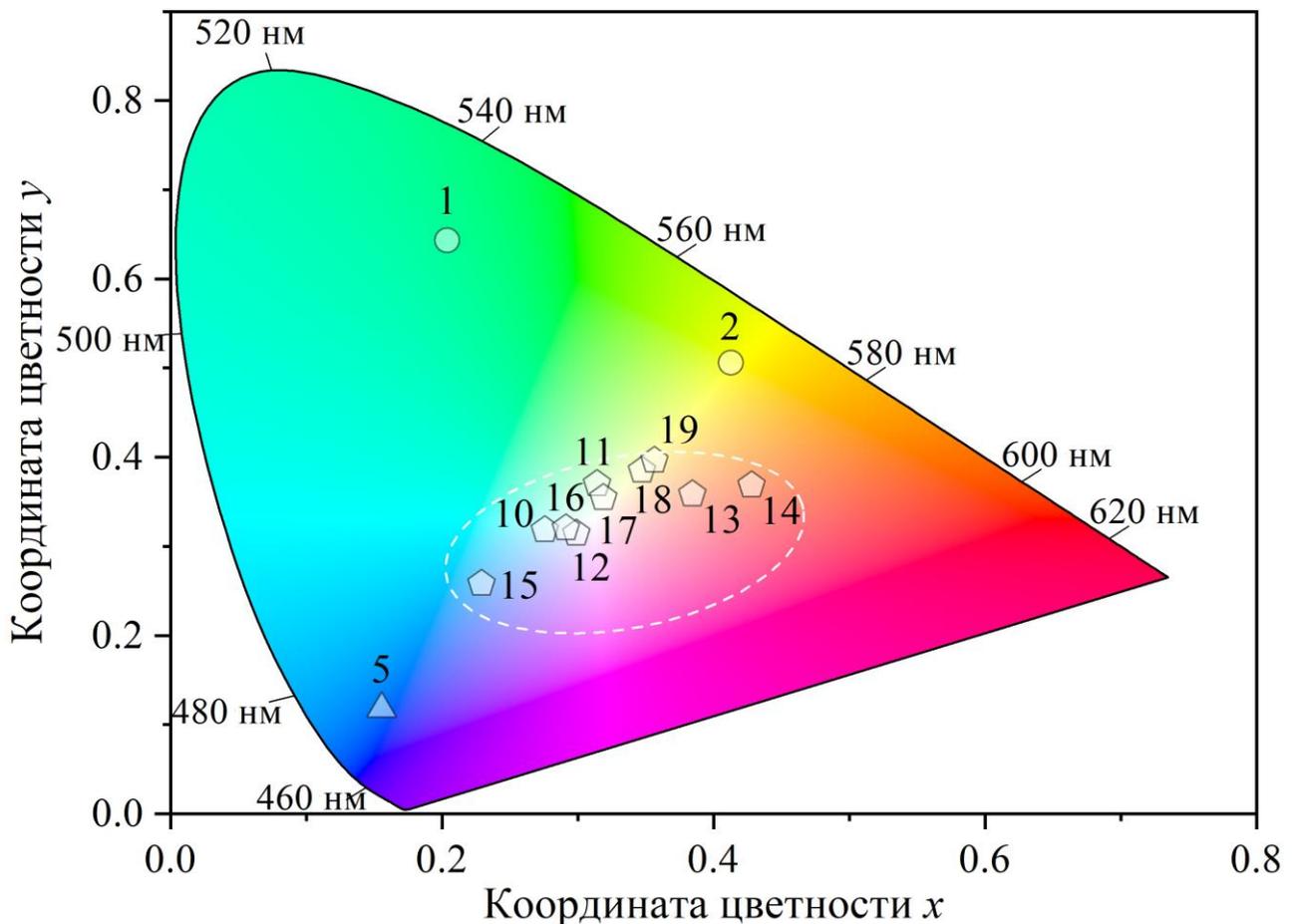


Рисунок 5.7 – Координаты цветности нанокомпозитов S5–S14 на основе КТ и губчатого оксида алюминия

Таблица 5.2 – Цветовые характеристики нанолуминофоров InP/ZnS@AAO

№	Образец	Координаты цветности (x, y)	$\lambda'$ , нм	CP, %	$T_c$ , К
1	КТ-1	(0.20, 0.64)	528	64	–
2	КТ-2	(0.41, 0.51)	569	77	–
3	Пористый ААО, отжиг при 500 °С	(0.16, 0.15)	477	78	–
4	Пористый ААО, отжиг при 700 °С	(0.15, 0.08)	467	88	–
5	Губчатый ААО	(0.16, 0.12)	473	82	–
6	S1	(0.22, 0.46)	507	36	–
7	S2	(0.21, 0.29)	487	45	–
8	S3	(0.19, 0.37)	495	45	–
9	S4	(0.31, 0.41)	–	–	6217
10	S5	(0.28, 0.32)	–	–	9123
11	S6	(0.31, 0.37)	–	–	6206
12	S7	(0.30, 0.31)	–	–	7512
13	S8	(0.38, 0.36)	–	–	3745
14	S9	(0.43, 0.37)	–	–	2847
15	S10	(0.23, 0.26)	482	42	–
16	S11	(0.29, 0.32)	–	–	7922
17	S12	(0.32, 0.35)	–	–	6071
18	S13	(0.35, 0.39)	–	–	5029
19	S14	(0.36, 0.40)	–	–	4785

Таким образом, выбирая условия синтеза матрицы ААО, варьируя размер нанокристаллов и концентрацию используемых для осаждения растворов КТ, можно получать композиционные эмиттеры фотонного излучения различного спектрального состава. Это позволяет настраивать цветовые характеристики в широком диапазоне и получать структуры InP/ZnS@AAO, излучающие белый свет с регулируемой  $T_c$ .

## 5.4 Выводы

1. Путем осаждения нанокристаллов InP/ZnS в нанопористые матрицы оксида алюминия, полученные методом анодирования, синтезированы нанолюминофоры InP/ZnS@AAO и исследованы их люминесцентные свойства при ультрафиолетовом возбуждении.

2. С использованием известной методики расчета цветовых параметров люминесцирующих материалов определены координаты цветности, доминирующая длина волны, чистота цвета и коррелированная цветовая температура для исследуемых квантовых точек, оксидных матриц и композиционных структур.

3. Полученные структуры позволяют настраивать цветность излучения посредством варьирования размера и концентрации осаждаемых нанокристаллов, а также условий синтеза оксидных матриц, создавая таким образом твердотельные эмиттеры со сплошным спектром, функционирующие в широком диапазоне длин волн от 320 до 830 нм.

4. Показано, что на основе композиционных структур InP/ZnS@AAO могут быть созданы перспективные источники белого излучения различных оттенков. Полученные образцы позволяют охватить диапазон коррелированных цветовых температур от 2850 до 9120 К.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы:

1. Проанализированы особенности спектров оптического поглощения для квантовых точек InP/ZnS с размерами 2.0–2.6 нм в диапазоне температур 6.5–296 К. Впервые установлено, что смещение с температурой положения первой экситонной полосы поглощения 2.24–2.75 эВ обусловлено взаимодействием с эффективными модами продольных акустических колебаний с энергией 14–31 мэВ. Для исследуемых КТ определены температурные коэффициенты ширины энергетической щели, значения которых  $\beta = 3.45\text{--}6.01 \cdot 10^4$  эВ/К превосходят аналогичную величину для объемного InP. Обнаружено, что полуширина первой экситонной полосы для исследуемых образцов не меняется с температурой и лежит в диапазоне 220–375 мэВ, что значительно превышает характеристики экситонного поглощения в объемных монокристаллах InP. Установлено, что наблюдаемые высокоэнергетические полосы поглощения в диапазоне 3.89–4.70 эВ обусловлены процессами в оболочке ZnS.

2. Выполнено моделирование температурного поведения первой экситонной полосы поглощения ансамблей КТ InP/ZnS. Проанализировано влияние статического структурного беспорядка, который характеризуется относительной шириной  $\delta$  для распределения КТ по размерам, на процессы уширения полос ОП. Показано, что отсутствие температурной зависимости полуширины экситонного поглощения в исследуемых ансамблях КТ обусловлено процессами неоднородного уширения вследствие широкого ( $\delta > 5\%$ ) распределения нанокристаллов по размерам. Предложенный подход позволяет анализировать различные низкоразмерные системы, оптические характеристики которых чувствительны к распределению структурных параметров.

3. На основе изучения температурных зависимостей спектров фотолюминесценции InP/ZnS в диапазоне 6.5–296 К установлено, что свечение в спектральных диапазонах 1.8–2.7 эВ и 1.3–2.2 эВ формируется переходами с участием экситонных и дефектных состояний соответственно. Эффективная энергия фононов, ответственных за температурное смещение экситонной полосы люминесценции в исследуемых образцах, составляет 9–16 мэВ и относится к акустической ветви колебаний.

4. На основе анализа процессов температурного тушения наблюдаемой ФЛ предложены зонные схемы и механизмы тушения экситонного и дефект-связанного свечения в рамках гауссова распределения  $f(E_q)$  соответствующих энергий активации. Максимум и полуширина распределений для тушения экситонной люминесценции исследуемых нанокристаллов InP/ZnS составляет 220–244 и 310–376 мэВ, соответственно. Безызлучательная релаксация экситонных

возбуждений осуществляется в результате термоактивационного выхода электронов из ядра InP в оболочку ZnS.

5. Температурное тушение дефект-связанной люминесценции определяется распределением  $f(E_q)$ , максимум и полуширина которого для исследуемых квантовых точек InP/ZnS составляют 52–69 и 72–120 мэВ, соответственно. Механизм тушения преимущественно формируется переходами дырок с уровней, обусловленных оборванными связями фосфора DB<sub>r</sub>. Безызлучательная релаксация возбуждений реализуется не только за счет термической активации, но также и путем туннелирования, что более характерно для дефект-связанной люминесценции.

6. Изучена спектрально-разрешенная термостимулированная люминесценция InP/ZnS в диапазоне 7–340 К. Спектральный состав наблюдаемого ТСЛ отклика согласуется с дефект-связанной ФЛ и обусловлен центрами на основе оборванных связей атомов индия и фосфора в области интерфейса ядро/оболочка. Обнаруженные центры захвата в КТ имеют энергию активации 25–29 мэВ. Зарегистрировано длительное послесвечение при 7 К, которое характеризуется двухкомпонентной экспоненциальной кинетикой с постоянными времени 44–46 и 291–320 с для различных образцов. Полученные результаты указывают на общую природу ловушек и дефект-связанного свечения в исследуемых нанокристаллах.

7. Путем осаждения квантовых точек InP/ZnS в матрицы нанопористого оксида алюминия синтезированы нанолуминофоры InP/ZnS@AAO. Полученные структуры позволяют настраивать цветность излучения в видимом диапазоне путем варьирования размера и концентрации осаждаемых нанокристаллов, а также условий синтеза оксидных матриц. Показано, что на основе структур InP/ZnS@AAO могут быть созданы перспективные источники белого излучения с коррелированной цветовой температурой от 2850 до 9120 К.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Направления дальнейшей работы по квантовым точкам на основе InP связаны с исследованием влияния параметров однослойных и многослойных оболочек из различных полупроводниковых материалов на закономерности дефектообразования и тушения люминесценции нанокристаллов с целью оптимизации квантового выхода. В этой связи перспективным является анализ температурных зависимостей фотолюминесценции и кинетики ее затухания, а также спектрально-разрешенной термостимулированной люминесценции для ансамблей КТ с учетом распределения их структурных параметров. Кроме того, актуальным представляется развитие методики определения толщины полупроводниковых оболочек по соответствующим размерным эффектам в спектрах оптического поглощения.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

Вид	–	видимый
ЗЗ	–	запрещенная зона
КТ	–	квантовые точки
ОП	–	оптическое поглощение
ПЗС	–	прибор с зарядовой связью
ПЭМ	–	просвечивающая электронная микроскопия
СИД	–	светоизлучающий диод
СЭМ	–	сканирующая электронная микроскопия
ТСЛ	–	термостимулированная люминесценция
УФ	–	ультрафиолетовый
ФЛ	–	фотолюминесценция
ФЭУ	–	фотоэлектронный умножитель
ААО	–	нанопористый оксид алюминия, полученный методом анодирования
RT	–	комнатная температура

**СПИСОК ПЕЧАТНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:**

A1. Savchenko S. S. Activation energy distribution in thermal quenching of exciton and defect-related photoluminescence of InP/ZnS quantum dots / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *Journal of Luminescence*. – 2022. – V. 242. – P. 118550. – DOI 10.1016/j.jlumin.2021.118550.

A2. Savchenko S. S. Non-radiative relaxation processes in luminescence of InP/ZnS quantum dots / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1537. – № 1. – P. 012015. – DOI 10.1088/1742-6596/1537/1/012015.

A3. Savchenko S. S. Inhomogeneous broadening of the exciton band in optical absorption spectra of InP/ZnS nanocrystals / S. S. Savchenko, I. A. Weinstein // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9. – № 5. – P. 716. – DOI 10.3390/nano9050716.

A4. Savchenko S. S. Photoluminescence thermal quenching of yellow-emitting InP/ZnS quantum dots / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2015. – P. 020085. – DOI 10.1063/1.5055158.

A5. Savchenko S. S. Effect of temperature on the spectral properties of InP/ZnS nanocrystals / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 961. – № 1. – P. 012003. – DOI 10.1088/1742-6596/961/1/012003.

A6. Savchenko S. S. Temperature-induced shift of the exciton absorption band in InP/ZnS quantum dots / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *Optical Materials Express*. – 2017. – V. 7. – № 2. – P. 354–359. – DOI 10.1364/OME.7.000354.

A7. Савченко С. С. Температурное поведение спектров оптического поглощения квантовых точек InP/ZnS размеров / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // *Письма в ЖТФ*. – 2017. – Т. 43. – № 6. – С. 39–47. – DOI 10.21883/PJTF.2017.06.44402.16543.

A8. Savchenko S. S. Optical properties of InP/ZnS quantum dots deposited into nanoporous anodic alumina / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – V. 741. – № 1. – P. 012151. – DOI 10.1088/1742-6596/741/1/012151.

A9. Savchenko S. S. Luminescence parameters of InP/ZnS@AAO nanostructures / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – V. 1717. – P. 040028. – DOI 10.1063/1.4943471.

**Свидетельства о государственной регистрации программ для электронных вычислительных машин:**

В1. Савченко С. С. Программа анализа процессов температурного тушения люминесценции в твердых телах с учетом распределения энергии активации «PL-QD»: свид. № 2022665197 Рос. Федерация / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". – № 2022664747 ; заявл. 10.08.2022 ; опубл. 11.08.2022.

В2. Виртуальный прибор для управления температурным режимом работы гелиевого криостата «VI CrioCop»: свид. № 2020611053 Рос. Федерация / А. С. Вохминцев, С. С. Савченко, Г. Б. Михалевский, И. А. Вайнштейн; правообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". – № 2019667707 ; заявл. 30.12.2019 ; опубл. 23.01.2020.

**Глава в монографии:**

C1. Savchenko S. S. Exciton-phonon interactions and temperature behavior of optical spectra in core/shell InP/ZnS quantum dots / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // Core/shell quantum dots: synthesis, properties and devices, Lecture notes in nanoscale science and technology, vol. 28 / ed. X. Tong, Z. M. Wang. – Cham : Springer, 2020. – P. 165–196. – DOI 10.1007/978-3-030-46596-4\_5.

**Публикации в сборниках трудов и тезисов докладов международных и всероссийских конференций:**

D1. Флуоресценция квантовых точек InP/ZnS в нанопористой матрице оксида алюминия / С. С. Савченко, Д. О. Ильин, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Физика. Технологии. Инновации : сборник научных трудов / под ред. В. Н. Рычкова. – Екатеринбург : УрФУ, 2015. – С. 186–189. – ISBN 978-5-905227-08-0.

D2. Савченко С. С. Влияние толщины оболочки на оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022. [Электронный ресурс]: тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина, Екатеринбург, 16-20 мая 2022 г. / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург : УрФУ, 2022. – С. 320–321.

D3. Савченко С.С. Температурное тушение люминесценции экситонов и дефектных центров в квантовых точках InP/ZnS // С.С. Савченко, А.С. Вохминцев, И.А. Вайнштейн // Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника: тезисы докладов Всероссийской научной молодежной конференции. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2021. – С. 83. – ISBN 978-5-7422-7511-4.

D4. Савченко С. С. Распределение энергии активации в процессах тушения фотолюминесценции квантовых точек InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021. [Электронный ресурс]: тезисы докладов VIII Международной молодежной научной конференции, Екатеринбург, 17-21 мая 2021 г. / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург : УрФУ, 2021. – С. 287–288.

D5. Савченко С. С. Термостимулированная люминесценция УФ облученных квантовых точек InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020. [Электронный ресурс]: тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета, Екатеринбург, 18-22 мая 2020 г. / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург : УрФУ, 2020. – С. 310–311.

D6. Савченко С. С. Температурное тушение фотолюминесценции квантовых точек InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // XXXI Международная школа-симпозиум по голографии, когерентной оптике и фотонике : материалы школы-симпозиума / под ред. д.т.н. А. П. Владимирова. – Екатеринбург, 2019. – С. 135–136. – ISBN 978-5-6043575-0-7.

D7. Weinstein I. A. Thermally stimulated processes in luminescence of InP/ZnS nanocrystals / I. A. Weinstein, S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev // XXI Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Book of abstracts in 6 volumes. Vol. 2a : abstracts. – St. Petersburg : Organizing XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, 2019. – P. 113. – ISBN 978-5-6043248-4-4.

D8. Композитный нанолуминофор с настраиваемой цветностью для преобразования УФ излучения / С. С. Савченко, И. А. Корелин, Д.О. Ильин, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ - 2019. [Электронный ресурс]: тезисы докладов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института, Екатеринбург, 20-24 мая 2019 г. / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург : УрФУ, 2019. – С. 201–202. – ISBN 978-5-8295-0640-7.

D9. Савченко С. С. Оптические переходы с участием экситонных и дефектных состояний в квантовых точках InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 100-летию Иркутского государственного университета : тезисы лекций и докладов. – Иркутск : ИГУ, 2018. – С. 130–131.

D10. Savchenko S. S. Spectral Features and Luminescence Thermal Quenching of InP/ZnS Quantum Dots within 7.5 – 295 K Range / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // Novel Optical Materials and Applications, NOMA 2018, Optics InfoBase Conference Papers. – Zurich : OSA, 2018. – P. NoW1J.4. – DOI 10.1364/NOMA.2018.NoW1J.4.

D11. Савченко С. С. Свечение квантовых точек InP/ZnS в диапазоне 7.5-295 К при импульсном фотовозбуждении / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Тезисы докладов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова (Секция 1): Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018 (14–18 мая 2018 г.) / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург : УрФУ, 2018. – С. 71–72.

D12. Савченко С. С. Температурные особенности экситонного поглощения и свечения квантовых точек InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Тезисы докладов XIII Российской конференции по физике полупроводников. – Екатеринбург : Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, 2017. – С. 253. – ISBN 978-5-9500855-0-5.

D13. Savchenko S. S. Broadening effects of absorption and emission bands in InP/ZnS quantum dots / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // Nanophotonics and micro/nano optics, International conference, Sept 13-15, 2017, Barcelona : Book of Abstracts. – Barcelona, 2017. – P. 245–246.

D14. Савченко С. С. Неоднородное уширение экситонного пика поглощения в квантовых точках InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Тезисы докладов IV Международной молодежной научной конференции (Секция 1): Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2017 (15–19 мая 2017 г.) / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург : УрФУ, 2017. – С. 76–77.

D15. Савченко С. С. Низкотемпературные особенности оптического поглощения нанокристаллов InP/ZnS различных размеров / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Тезисы докладов. XVII Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–17). – Екатеринбург, 2016. – С. 205. – ISSN 2306–5494.

D16. Savchenko S. S. Photoluminescence of aluminum oxide and nitride nanostructures with deposited InP/ZnS quantum dots / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry. Five-volumes book. Vol. 2b : abstracts. – Ekaterinburg : Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016. – P. 75. – ISBN 978-5-7691-2451-8.

D17. Савченко С. С. Фотолюминесценция наноструктур оксида и нитрида алюминия с осаждёнными квантовыми точками InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2b : тез. докл. – Екатеринбург : Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – С. 71. – ISBN 978-5-7691-2450-1.

D18. Savchenko S. S. Colour characteristics and fluorescence of InP/ZnS@AAO nanostructures / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, St. Petersburg, Russia, March 28–30, 2016 : Book of Abstracts / ed. Zh. I. Alferov. – St. Petersburg : St Petersburg Academic University, 2016. – P. 463–464.

D19. Luminescence of InP/ZnS quantum dots in nanoporous anodic alumina / S. S. Savchenko, I. A. Weinstein, A. S. Vokhmintsev, D. O. Ilin // The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices - ICOM 2015, Budva, Montenegro, August 31st - September 4th, 2015 : Book of Abstracts / ed. M. Dramićanin, B. Viana, R. Mahiou. – Beograd : Institut za nuklearne nauke "Vinča", 2015. – P. 190. – ISBN 978-86-7306-134-4.

D20. Люминесценция квантовых точек InP/ZnS в нанопористой матрице оксида алюминия / С. С. Савченко, Д. О. Ильин, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Тезисы докладов II Международной молодежной научной конференции: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2015 (20–24 апреля 2015 г.) / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург : УрФУ, 2015. – С. 78–80.

D21. Савченко С. С. Оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев, И. А. Вайнштейн // Тезисы I Международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию основания Физико-технологического института (21–25 апреля 2014 г.) / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург : УрФУ, 2014. – С. 59–60. – ISBN 978-5-8295-0235-5.

D22. Савченко С. С. Характеристика люминесцентных свойств квантовых точек InP/ZnS / С. С. Савченко, А. С. Вохминцев // Сборник тезисов, материалы Девятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-20) : материалы конференции, тезисы докладов. В 1 т. Т.1 – Екатеринбург-Ижевск : издательство АСФ Россия, 2014. – С. 189–190.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эфрос А.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре / А.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос // Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16. – № 7. – С. 1209–1214.
2. Brus L.E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state / L.E. Brus // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 80. – № 9. – P. 4403–4409. – DOI: 10.1063/1.447218.
3. Гапоненко С.В. Оптические процессы в полупроводниковых нанокристаллитах (квантовых точках) / С.В. Гапоненко // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30. – № 4. – С. 577–619.
4. Gaponenko S. V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals / S. V. Gaponenko. – Cambridge : Cambridge University Press, 1998. – 245 p. – DOI: 10.1017/CBO9780511524141.
5. Banyai L. Semiconductor Quantum Dots / L. Banyai, S.W. Koch. – Singapore : World Scientific, 1993. – 242 p.
6. Alivisatos A.P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots / A.P. Alivisatos // Science. – 1996. – Vol. 271. – № 5251. – P. 933–937. – DOI: 10.1126/science.271.5251.933.
7. Bayer M. Bridging Two Worlds: Colloidal versus Epitaxial Quantum Dots / M. Bayer // Ann. Phys. – 2019. – Vol. 531. – № 6. – P. 1–25. – DOI: 10.1002/andp.201900039.
8. Progress in non-Cd quantum dot development for lighting applications / M.J. Anc, N.L. Pickett, N.C. Gresty, J.A. Harris, K.C. Mishra // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2013. – Vol. 2. – № 2. – P. R3071–R3082. – DOI: 10.1149/2.016302jss.
9. Heath J.R. Covalency in semiconductor quantum dots / J.R. Heath, J.J. Shiang // Chem. Soc. Rev. – 1998. – Vol. 27. – № 1. – P. 65–71. – DOI: 10.1039/a827065z.
10. InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots: in vitro and in vivo toxicity assessment / V. Brunetti, H. Chibli, R. Fiammengo, A. Galeone, M.A. Malvindi, G. Vecchio, R. Cingolani, J.L. Nadeau, P.P. Pompa // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5. – № 1. – P. 307–317. – DOI: 10.1039/C2NR33024E.
11. Cytotoxicity of InP/ZnS quantum dots related to reactive oxygen species generation / H. Chibli, L. Carlini, S. Park, N.M. Dimitrijevic, J.L. Nadeau // Nanoscale. – 2011. – Vol. 3. – № 6. – P. 2552. – DOI: 10.1039/c1nr10131e.
12. Thermometry at the nanoscale / C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – № 16. – P. 4799–4829. – DOI: 10.1039/c2nr30663h.
13. Jaque D. Luminescence nanothermometry / D. Jaque, F. Vetrone // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – № 15. – P. 4301–4326. – DOI: 10.1039/c2nr30764b.

14. Chen B. InP Quantum Dots: Synthesis and Lighting Applications / B. Chen, D. Li, F. Wang // *Small*. – 2020. – Vol. 16. – № 32. – P. 2002454. – DOI: 10.1002/sml.202002454.
15. Temperature-Dependent Exciton and Trap-Related Photoluminescence of CdTe Quantum Dots Embedded in a NaCl Matrix: Implication in Thermometry / S. Kalytchuk, O. Zhovtiuk, S. V. Kershaw, R. Zbořil, A.L. Rogach // *Small*. – 2016. – Vol. 12. – № 4. – P. 466–476. – DOI: 10.1002/sml.201501984.
16. Xie R. Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared / R. Xie, D. Battaglia, X. Peng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – № 50. – P. 15432–15433. – DOI: 10.1021/ja076363h.
17. Reiss P. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals / P. Reiss, M. Protière, L. Li // *Small*. – 2009. – Vol. 5. – № 2. – P. 154–168. – DOI: 10.1002/sml.200800841.
18. Amine-derived synthetic approach to color-tunable InP/ZnS quantum dots with high fluorescent qualities / W.-S. Song, H.-S. Lee, J.C. Lee, D.S. Jang, Y. Choi, M. Choi, H. Yang // *J. Nanoparticle Res.* – 2013. – Vol. 15. – № 6. – P. 1750. – DOI: 10.1007/s11051-013-1750-y.
19. Бричкин С.Б. Синтез и свойства коллоидных квантовых точек фосфида индия / С.Б. Бричкин // *Коллоидный Журнал*. – 2015. – Т. 77. – № 4. – P. 407–418. – DOI: 10.7868/S0023291215040047.
20. Biadala L. Band-Edge Exciton Fine Structure and Recombination Dynamics in InP/ZnS Colloidal Nanocrystals / L. Biadala, B. Siebers, Y. Beyazit, M.D. Tessier, D. Dupont, Z. Hens, D.R. Yakovlev, M. Bayer // *ACS Nano*. – 2016. – Vol. 10. – № 3. – P. 3356–3364. – DOI: 10.1021/acsnano.5b07065.
21. Narayanaswamy A. Temperature Dependence of the Photoluminescence of InP/ZnS Quantum Dots / A. Narayanaswamy, L.F. Feiner, P.J. van der Zaag // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – № 17. – P. 6775–6780. – DOI: 10.1021/jp800339m.
22. The Effect of Temperature and Dot Size on the Spectral Properties of Colloidal InP/ZnS Core–Shell Quantum Dots / A. Narayanaswamy, L.F. Feiner, A. Meijerink, P.J. van der Zaag // *ACS Nano*. – 2009. – Vol. 3. – № 9. – P. 2539–2546. – DOI: 10.1021/nn9004507.
23. Time-resolved photoluminescence measurements of InP/ZnS quantum dots / P.T. Thuy, U.T.D. Thuy, T.T.K. Chi, L.Q. Phuong, N.Q. Liem, L. Li, P. Reiss // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2009. – Vol. 187. – P. 1–5. – DOI: 10.1088/1742-6596/187/1/012014.
24. Pham T.T. Temperature-dependent photoluminescence study of InP/ZnS quantum dots / T.T. Pham, T.K. Chi Tran, Q.L. Nguyen // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* – 2011. – Vol. 2. – № 2. – P. 025001. – DOI: 10.1088/2043-6262/2/2/025001.

25. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots / M.D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, Z. Hens // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27. – № 13. – P. 4893–4898. – DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02138.
26. Blue photoluminescence of sponge-like highly porous alumina synthesized in hydrofluoric acid based electrolytes / D.O. Ilin, A.S. Vokhmintsev, N.A. Martemyanov, I.A. Weinstein // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2017. – Vol. 917. – № 6. – P. 062061. – DOI: 10.1088/1742-6596/917/6/062061.
27. Li Z. Blue luminescence in porous anodic alumina films / Z. Li, K. Huang // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19. – № 21. – P. 216203. – DOI: 10.1088/0953-8984/19/21/216203.
28. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles / L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – Vol. 109. – № 19. – P. 5649–5655. – DOI: 10.1021/ja00253a015.
29. Engineering InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>/InP/ZnSe III-V alloyed core/shell quantum dots for the near-infrared / S.W. Kim, J.P. Zimmer, S. Ohnishi, J.B. Tracy, J. V. Frangioni, M.G. Bawendi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – № 30. – P. 10526–10532. – DOI: 10.1021/ja0434331.
30. Tuning the Lattice Parameter of In<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>P for Highly Luminescent Lattice-Matched Core/Shell Quantum Dots / F. Pietra, L. De Trizio, A.W. Hoekstra, N. Renaud, M. Prato, F.C. Grozema, P.J. Baesjou, R. Koole, L. Manna, A.J. Houtepen // *ACS Nano.* – 2016. – Vol. 10. – № 4. – P. 4754–4762. – DOI: 10.1021/acsnano.6b01266.
31. Vasudevan D. Core-shell quantum dots: Properties and applications / D. Vasudevan, R.R. Gaddam, A. Trinchi, I. Cole // *J. Alloys Compd.* – Vol. 636. – P. 395–404. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.102.
32. (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites / B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M.G. Bawendi // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – № 46. – P. 9463–9475. – DOI: 10.1021/jp971091y.
33. Hines M.A. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals / M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – № 2. – P. 468–471. – DOI: 10.1021/jp9530562.
34. Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility / X. Peng, M.C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A.P. Alivisatos // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 119. – № 30. – P. 7019–7029. – DOI: 10.1021/ja970754m.
35. Preparation, characterization, and photophysics of the quantum dot quantum well system cadmium sulfide/mercury sulfide/cadmium sulfide / A. Mews, A. Eychmueller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – № 3. – P. 934–941. – DOI: 10.1021/j100054a032.

36. Colloidal Two-Dimensional Systems: CdSe Quantum Shells and Wells / D. Battaglia, J.J. Li, Y. Wang, X. Peng // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2003. – Vol. 42. – № 41. – P. 5035–5039. – DOI: 10.1002/anie.200352120.
37. High-Quality Violet- to Red-Emitting ZnSe/CdSe Core/Shell Nanocrystals / X. Zhong, R. Xie, Y. Zhang, T. Basché, W. Knoll // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – № 16. – P. 4038–4042. – DOI: 10.1021/cm050948y.
38. Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures / S. Kim, B. Fisher, H.-J. Eisler, M. Bawendi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – № 38. – P. 11466–11467. – DOI: 10.1021/ja0361749.
39. Core/shell nanoparticles in biomedical applications / K. Chatterjee, S. Sarkar, K. Jagajjani Rao, S. Paria // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol. 209. – P. 8–39. – DOI: 10.1016/j.cis.2013.12.008.
40. Indium phosphide-based semiconductor nanocrystals and their applications / P. Mushonga, M.O. Onani, A.M. Madiehe, M. Meyer // *J. Nanomater.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 869284. – DOI: 10.1155/2012/869284.
41. An In Vitro Investigation of Cytotoxic Effects of InP/Zns Quantum Dots with Different Surface Chemistries / D. Ayupova, G. Dobhal, G. Laufersky, T. Nann, R. Goreham // *Nanomaterials.* – 2019. – Vol. 9. – № 2. – P. 135. – DOI: 10.3390/nano9020135.
42. Aptamer Conjugated Indium Phosphide Quantum Dots with a Zinc Sulphide Shell as Photoluminescent Labels for *Acinetobacter baumannii* / Z. Ayed, S. Malhotra, G. Dobhal, R. V. Goreham // *Nanomaterials.* – 2021. – Vol. 11. – № 12. – P. 3317. – DOI: 10.3390/nano11123317.
43. Imaging pancreatic cancer using bioconjugated InP quantum dots / K.T. Yong, H. Ding, I. Roy, W.C. Law, E.J. Bergey, A. Maitra, P.N. Prasad // *ACS Nano.* – 2009. – Vol. 3. – № 3. – P. 502–510. – DOI: 10.1021/nn8008933.
44. Massadeh S. InP/ZnS nanocrystals as fluorescent probes for the detection of ATP / S. Massadeh, T. Nann // *Nanomater. Nanotechnol.* – 2014. – Vol. 4. – № 1. – P. 1–8. – DOI: 10.5772/58523.
45. A sensitive fluorescence-visualized sensor based on an InP/ZnS quantum dots-sodium rhodizonate system for monitoring fish freshness / J. Zhang, Y. Wang, Z. Xu, C. Shi, X. Yang // *Food Chem.* – Vol. 384. – № October 2021. – P. 132521. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132521.
46. Continuous-Wave and Time-Resolved Optically Detected Magnetic Resonance Studies of Nonetched/Etched InP Nanocrystals / L. Langof, E. Ehrenfreund, E. Lifshitz, O.I. Micic, A.J. Nozik // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. – № 7. – P. 1606–1612. – DOI: 10.1021/jp013720g.
47. Synthesis and Characterization of InP Quantum Dots / O.I. Micic, C.J. Curtis, K.M. Jones, J.R. Sprague, A.J. Nozik // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – № 19. – P. 4966–4969. – DOI: 10.1021/j100070a004.

48. Synthesis and Characterization of InP, GaP, and GaInP<sub>2</sub> Quantum Dots / O.I. Micic, J.R. Sprague, C.J. Curtis, K.M. Jones, J.L. Machol, A.J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – № 19. – P. 7754–7759. – DOI: 10.1021/j100019a063.
49. Mičić O.I. Synthesis and characterization of binary and ternary III–V quantum dots / O.I. Mičić, A.J. Nozik // *J. Lumin.* – 1996. – Vol. 70. – № 1–6. – P. 95–107. – DOI: 10.1016/0022-2313(96)00047-6.
50. Highly efficient band-edge emission from InP quantum dots / O.I. Mičić, J. Sprague, Z. Lu, A.J. Nozik // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 68. – № 22. – P. 3150–3152. – DOI: 10.1063/1.115807.
51. Size-dependent spectroscopy of InP quantum dots / O.I. Mičić, H.M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J.R. Sprague, A. Mascarenhas, A.J. Nozik // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – № 25. – P. 4904–4912. – DOI: 10.1021/jp9704731.
52. Monodispersed InP Quantum Dots Prepared by Colloidal Chemistry in a Noncoordinating Solvent / D.W. Lucey, D.J. MacRae, M. Furis, Y. Sahoo, A.N. Cartwright, P.N. Prasad // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – № 14. – P. 3754–3762. – DOI: 10.1021/cm050110a.
53. Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals / A.A. Guzelian, J.E.B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A.P. Alivisatos, R.H. Wolters, C.C. Arnold, J.R. Heath // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – № 17. – P. 7212–7219. – DOI: 10.1021/jp953719f.
54. Etching of Colloidal InP Nanocrystals with Fluorides: Photochemical Nature of the Process Resulting in High Photoluminescence Efficiency / D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A.L. Rogach, M. Haase, H. Weller // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. – № 49. – P. 12659–12663. – DOI: 10.1021/jp026380n.
55. Li C. Facile Preparation of Highly Luminescent InP Nanocrystals by a Solvothermal Route / C. Li, M. Ando, N. Murase // *Chem. Lett.* – 2008. – Vol. 37. – № 8. – P. 856–857. – DOI: 10.1246/cl.2008.856.
56. Battaglia D. Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent / D. Battaglia, X. Peng // *Nano Lett.* – 2002. – Vol. 2. – № 9. – P. 1027–1030. – DOI: 10.1021/nl025687v.
57. Xu S. Rapid Synthesis of High-Quality InP Nanocrystals / S. Xu, S. Kumar, T. Nann // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128. – № 4. – P. 1054–1055. – DOI: 10.1021/ja057676k.
58. Byun H.-J. Solvothermal synthesis of InP quantum dots and their enhanced luminescent efficiency by post-synthetic treatments / H.-J. Byun, J.C. Lee, H. Yang // *J. Colloid Interface Sci.* – Vol. 355. – № 1. – P. 35–41. – DOI: 10.1016/j.jcis.2010.12.013.

59. Gary D.C. Investigation of indium phosphide quantum dot nucleation and growth utilizing triarylsilylphosphine precursors / D.C. Gary, B.A. Glassy, B.M. Cossairt // *Chem. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – № 4. – P. 1734–1744. – DOI: 10.1021/cm500102q.
60. Matsumoto T. Organometallic Synthesis of InP Quantum Dots Using Tris(dimethylamino)phosphine as a Phosphorus Source / T. Matsumoto, S. Maenosono, Y. Yamaguchi // *Chem. Lett.* – 2004. – Vol. 33. – № 11. – P. 1492–1493. – DOI: 10.1246/cl.2004.1492.
61. Low temperature synthesis of InP nanocrystals / U.T.D. Thuy, T.T.T. Huyen, N.Q. Liem, P. Reiss // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 112. – № 3. – P. 1120–1123. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.051.
62. Li L. Economic synthesis of high quality InP nanocrystals using calcium phosphide as the phosphorus precursor / L. Li, M. Protière, P. Reiss // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – № 8. – P. 2621–2623. – DOI: 10.1021/cm7035579.
63. Mičić O.I. Synthesis of extremely small InP quantum dots and electronic coupling in their disordered solid films / O.I. Mičić, S.P. Ahrenkiel, A.J. Nozik // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 78. – № 25. – P. 4022–4024. – DOI: 10.1063/1.1379990.
64. Strongly Luminescent InP/ZnS Core-Shell Nanoparticles / S. Haubold, M. Haase, A. Kornowski, H. Weller // *ChemPhysChem.* – 2001. – Vol. 2. – № 5. – P. 331–334. – DOI: 10.1002/1439-7641(20010518)2:5<331::AID-CPHC331>3.0.CO;2-0.
65. Li L. One-pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection / L. Li, P. Reiss // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – № 35. – P. 11588–11589. – DOI: 10.1021/ja803687e.
66. InP@ZnSeS, Core@Composition Gradient Shell Quantum Dots with Enhanced Stability / J. Lim, W.K. Bae, D. Lee, M.K. Nam, J. Jung, C. Lee, K. Char, S. Lee // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – № 20. – P. 4459–4463. – DOI: 10.1021/cm201550w.
67. Highly Luminescent Water-Soluble InP/ZnS Nanocrystals Prepared via Reactive Phase Transfer and Photochemical Processing / C. Li, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – № 51. – P. 20190–20199. – DOI: 10.1021/jp805491b.
68. Xu S. Rapid synthesis of highly luminescent InP and InP/ZnS nanocrystals / S. Xu, J. Ziegler, T. Nann // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – № 23. – P. 2653. – DOI: 10.1039/b803263g.
69. Step-Wise Synthesis of InP/ZnS Core-Shell Quantum Dots and the Role of Zinc Acetate / E. Ryu, S. Kim, E. Jang, S. Jun, H. Jang, B. Kim, S. Kim // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – № 4. – P. 573–575. – DOI: 10.1021/cm803084p.
70. Zan F. Gas-liquid phase synthesis of highly luminescent InP/ZnS core/shell quantum dots using zinc phosphide as a new phosphorus source / F. Zan, J. Ren // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – № 5. – P. 1794–1799. – DOI: 10.1039/C1JM13982G.

71. One-Pot Fabrication of High-Quality InP/ZnS (Core/Shell) Quantum Dots and Their Application to Cellular Imaging / S. Hussain, N. Won, J. Nam, J. Bang, H. Chung, S. Kim // *ChemPhysChem*. – 2009. – Vol. 10. – № 9–10. – P. 1466–1470. – DOI: 10.1002/cphc.200900159.
72. Synthesis, characterization and applications of carboxylated and polyethylene-glycolated bifunctionalized InP/ZnS quantum dots in cellular internalization mediated by cell-penetrating peptides / B.R. Liu, J.G. Winiarz, J.-S. Moon, S.-Y. Lo, Y.-W. Huang, R.S. Aronstam, H.-J. Lee // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. – Vol. 111. – P. 162–170. – DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.05.038.
73. Formation of Size-Tunable and Nearly Monodisperse InP Nanocrystals: Chemical Reactions and Controlled Synthesis / Z. Xu, Y. Li, J. Li, C. Pu, J. Zhou, L. Lv, X. Peng // *Chem. Mater.* – 2019. – Vol. 31. – № 14. – P. 5331–5341. – DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02292.
74. Synthesis of super bright indium phosphide colloidal quantum dots through thermal diffusion / M.T. Clarke, F.N. Viscomi, T.W. Chamberlain, N. Hondow, A.M. Adawi, J. Sturge, S.C. Erwin, J.-S.G. Bouillard, S. Tamang, G.J. Stasiuk // *Commun. Chem.* – Vol. 2. – № 1. – DOI: 10.1038/s42004-019-0138-z.
75. Influence of photoactivation on luminescent properties of colloidal InP@ZnS quantum dots / M.G. Spirin, S.B. Brichkin, V.Y. Gak, V.F. Razumov // *J. Lumin.* – Vol. 226. – № April. – P. 117297. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117297.
76. Coreduction colloidal synthesis of III-V nanocrystals: the case of InP / Z. Liu, A. Kumbhar, D. Xu, J. Zhang, Z. Sun, J. Fang // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – № 19. – P. 3540–3542. – DOI: 10.1002/anie.200800281.
77. Varshni Y.P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / Y.P. Varshni // *Physica*. – 1967. – Vol. 34. – № 1. – P. 149–154. – DOI: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
78. O'Donnell K.P. Temperature dependence of semiconductor band gaps / K.P. O'Donnell, X. Chen // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 58. – № 25. – P. 2924–2926. – DOI: 10.1063/1.104723.
79. Phonon dispersion curves in indium phosphide / P.H. Borchers, G.F. Alfrey, A.D.B. Woods, D.H. Saunderson // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1975. – Vol. 8. – № 13. – P. 2022–2030. – DOI: 10.1088/0022-3719/8/13/011.
80. Koteles E.S. Two-phonon absorption in InP and GaP / E.S. Koteles, W.R. Datars // *Solid State Commun.* – 1976. – Vol. 19. – № 3. – P. 221–225. – DOI: 10.1016/0038-1098(76)90854-1.
81. Thuy U.T.D. Luminescence properties of In(Zn)P alloy core/ZnS shell quantum dots / U.T.D. Thuy, P. Reiss, N.Q. Liem // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – № 19. – P. 1–4. – DOI: 10.1063/1.3515417.
82. Comparative photoluminescence study of close-packed and colloidal InP/ZnS quantum dots / U.T.D. Thuy, P.T. Thuy, N.Q. Liem, L. Li, P. Reiss // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96. – № 7. – P. 1–4. – DOI: 10.1063/1.3291049.

83. Spectrally Resolved Dynamics of Energy Transfer in Quantum-Dot Assemblies: Towards Engineered Energy Flows in Artificial Materials / S.A. Crooker, J.A. Hollingsworth, S. Tretiak, V.I. Klimov // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 89. – № 18. – P. 186802. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.186802.
84. Picosecond Energy Transfer in Quantum Dot Langmuir–Blodgett Nanoassemblies / M. Achermann, M.A. Petruska, S.A. Crooker, V.I. Klimov // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – Vol. 107. – № 50. – P. 13782–13787. – DOI: 10.1021/jp036497r.
85. Electronic Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Solids / C.R. Kagan, C.B. Murray, M. Nirmal, M.G. Bawendi // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 76. – № 9. – P. 1517–1520. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.1517.
86. Kagan C.R. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids / C.R. Kagan, C.B. Murray, M.G. Bawendi // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – № 12. – P. 8633–8643. – DOI: 10.1103/PhysRevB.54.8633.
87. Temperature-Dependent Energy Transfer in Cadmium Telluride Quantum Dot Solids / S.F. Wuister, R. Koole, C. de Mello Donegá, A. Meijerink // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – № 12. – P. 5504–5508. – DOI: 10.1021/jp0447688.
88. Energy transfer in colloidal CdTe quantum dot nanoclusters / C. Higgins, M. Lunz, A.L. Bradley, V.A. Gerard, S. Byrne, Y.K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik // *Opt. Express.* – 2010. – Vol. 18. – № 24. – P. 24486. – DOI: 10.1364/OE.18.024486.
89. Structural tuning of color chromaticity through nonradiative energy transfer by interspacing CdTe nanocrystal monolayers / N. Cicek, S. Nizamoglu, T. Ozel, E. Mutlugun, D.U. Karatay, V. Lesnyak, T. Otto, N. Gaponik, A. Eychmüller, H.V. Demir // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – № 6. – P. 061105. – DOI: 10.1063/1.3079679.
90. Temperature dependent recombination dynamics in InP/ZnS colloidal nanocrystals / R. Shirazi, O. Kopylov, A. Kovaacs, B.E. Kardynał // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101. – № 9. – P. 091910. – DOI: 10.1063/1.4749276.
91. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, M. Bawendi // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – № 7. – P. 4843–4856. – DOI: 10.1103/PhysRevB.54.4843.
92. Observation of the “dark exciton” in CdSe quantum dots / M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, M.G. Bawendi, A.L. Efros, M. Rosen // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 75. – № 20. – P. 3728–3731. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.3728.
93. Many-body pseudopotential theory of excitons in InP and CdSe quantum dots / A. Franceschetti, H. Fu, L.W. Wang, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60. – № 3. – P. 1819–1829. – DOI: 10.1103/PhysRevB.60.1819.

94. Origin of Broad Emission Spectra in InP Quantum Dots: Contributions from Structural and Electronic Disorder / E.M. Janke, N.E. Williams, C. She, D. Zherebetsky, M.H. Hudson, L. Wang, D.J. Gosztola, R.D. Schaller, B. Lee, C. Sun, G.S. Engel, D. V. Talapin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – Vol. 140. – № 46. – P. 15791–15803. – DOI: 10.1021/jacs.8b08753.
95. Optical Characteristics of the Surface Defects in InP Colloidal Quantum Dots for Highly Efficient Light-Emitting Applications / E. Cho, T. Kim, S. Choi, H. Jang, K. Min, E. Jang // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2018. – Vol. 1. – № 12. – P. 7106–7114. – DOI: 10.1021/acsanm.8b01947.
96. Fu H. InP quantum dots: Electronic structure, surface effects, and the redshifted emission / H. Fu, A. Zunger // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 1997. – Vol. 56. – № 3. – P. 1496–1508. – DOI: 10.1103/PhysRevB.56.1496.
97. Modeling on the size dependent properties of InP quantum dots: a hybrid functional study / E. Cho, H. Jang, J. Lee, E. Jang // *Nanotechnology.* – 2013. – Vol. 24. – № 21. – P. 215201. – DOI: 10.1088/0957-4484/24/21/215201.
98. Determination of the Energy Band Gap Depending on the Oxidized Structures of Quantum Dots / E. Cho, H. Jang, S. Jun, H.A. Kang, J.G. Chung, E. Jang // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – № 21. – P. 11792–11796. – DOI: 10.1021/jp3024217.
99. Quantum dots confined in nanoporous alumina membranes / J. Xu, J. Xia, J. Wang, J. Shinar, Z. Lin // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – № 13. – P. 2004–2007. – DOI: 10.1063/1.2357877.
100. Modulated fluorescence of colloidal quantum dots embedded in a porous alumina membrane / H. Xu, L. Li, O. Manneberg, A. Russom, K.B. Gylfason, H. Brismar, Y. Fu // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – Vol. 117. – № 45. – P. 14151–14156. – DOI: 10.1021/jp409132e.
101. Hobler C. A functional immobilization of semiconductor nanoparticles (quantum dots) on nanoporous aluminium oxide / C. Hobler, U. Bakowsky, M. Keusgen // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* – 2010. – Vol. 207. – № 4. – P. 872–877. – DOI: 10.1002/pssa.200983313.
102. Large-Area (over 50 cm × 50 cm) Freestanding Films of Colloidal InP/ZnS Quantum Dots / E. Mutlugun, P.L. Hernandez-Martinez, C. Eroglu, Y. Coskun, T. Erdem, V.K. Sharma, E. Unal, S.K. Panda, S.G. Hickey, N. Gaponik, A. Eychmüller, H.V. Demir // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12. – № 8. – P. 3986–3993. – DOI: 10.1021/nl301198k.
103. One-pot synthesis of polythiol ligand for highly bright and stable hydrophilic quantum dots toward bioconjugate formation / S. V. Dezhurov, D. V. Krylsky, A. V. Rybakova, S.A. Ibragimova, P.P. Gladyshev, A.A. Vasiliev, O.S. Morenkov // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* – Vol. 9. – № 1. – P. 015002. – DOI: 10.1088/2043-6254/aa9de8.
104. Large-Scale Synthesis of Highly Luminescent InP@ZnS Quantum Dots Using Elemental Phosphorus Precursor / E. Bang, Y. Choi, J. Cho, Y.-H. Suh, H.W. Ban, J.S. Son, J. Park // *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – № 10. – P. 4236–4243. – DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00254.

105. Synthesis of Colloidal Blue-Emitting InP/ZnS Core/Shell Quantum Dots with the Assistance of Copper Cations / F. Huang, C. Bi, R. Guo, C. Zheng, J. Ning, J. Tian // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 10. – № 21. – P. 6720–6726. – DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b02386.

106. Semiconductor Nanocrystals of InP@ZnS: Synthesis and Characterization / J.S. Arias-Ceron, M.P. Gonzalez-Araoz, A. Bautista-Hernandez, J.F. Sanchez Ramirez, J.L. Herrera-Perez, M.-A. J.G. // *Superf. y Vacío.* – 2012. – Vol. 25. – № 2. – P. 134–138.

107. Pelant I. Luminescence Spectroscopy of Semiconductors / I. Pelant, J. Valenta. – Oxford University Press, 2012. – 560 p. – DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199588336.001.0001.

108. Valenta J. Determination of absolute quantum yields of luminescing nanomaterials over a broad spectral range: from the integrating sphere theory to the correct methodology / J. Valenta // *Nanosci. Methods.* – 2014. – Vol. 3. – № 1. – P. 11–27. – DOI: 10.1080/21642311.2014.884288.

109. Eaton D.F. Reference materials for fluorescence measurement / D.F. Eaton // *Pure Appl. Chem.* – 1988. – Vol. 60. – № 7. – P. 1107–1114. – DOI: 10.1351/pac198860071107.

110. Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties / M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller, U. Resch-Genger // *Anal. Chem.* – 2009. – Vol. 81. – № 15. – P. 6285–6294. – DOI: 10.1021/ac900308v.

111. Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals / J. Laverdant, W.D. de Marcillac, C. Barthou, V.D. Chinh, C. Schwob, L. Coolen, P. Benalloul, P.T. Nga, A. Maître // *Materials.* – 2011. – Vol. 4. – № 7. – P. 1182–1193. – DOI: 10.3390/ma4071182.

112. Determination of the absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G with optical and photoacoustic methods - Providing the basis for fluorescence quantum yield standards / C. Würth, M.G. González, R. Niessner, U. Panne, C. Haisch, U.R. Genger // *Talanta.* – Vol. 90. – P. 30–37. – DOI: 10.1016/j.talanta.2011.12.051.

113. Fery-Forgues S. Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products / S. Fery-Forgues, D. Lavabre // *J. Chem. Educ.* – 1999. – Vol. 76. – № 9. – P. 1260–1264. – DOI: 10.1021/ed076p1260.

114. Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy / J. R. Lakowicz. – 3rd edn. – New York : Springer, 2006. – 954 p. – DOI: 10.1006/abio.2000.4850.

115. Brouwer A.M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) / A.M. Brouwer // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – Vol. 83. – № 12. – P. 2213–2228. – DOI: 10.1351/PAC-REP-10-09-31.

116. Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects / F.M. Zehentbauer, C. Moretto, R. Stephen, T. Thevar, J.R. Gilchrist, D. Pokrajac, K.L. Richard, J. Kiefer //

Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2014. – Vol. 121. – № October. – P. 147–151. – DOI: 10.1016/j.saa.2013.10.062.

117. Magde D. Solvent Dependence of the Fluorescence Lifetimes of Xanthene Dyes / D. Magde, G.E. Rojas, P.G. Seybold // Photochem. Photobiol. – 1999. – Vol. 70. – № 5. – P. 737–744. – DOI: 10.1111/j.1751-1097.1999.tb08277.x.

118. Magde D. Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields / D. Magde, R. Wong, P.G. Seybold // Photochem. Photobiol. – 2002. – Vol. 75. – № 4. – P. 327–334. – DOI: 10.1562/0031-8655(2002)075<0327:FQYATR>2.0.CO;2.

119. Penzkofer A. Fluorescence behaviour of highly concentrated rhodamine 6G solutions / A. Penzkofer, W. Leupacher // J. Lumin. – 1987. – Vol. 37. – № 2. – P. 61–72. – DOI: 10.1016/0022-2313(87)90167-0.

120. Comparison of Methods and Achievable Uncertainties for the Relative and Absolute Measurement of Photoluminescence Quantum Yields / C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger // Anal. Chem. – 2011. – Vol. 83. – № 9. – P. 3431–3439. – DOI: 10.1021/ac2000303.

121. Соловьев А.Н. О температурной зависимости квантового выхода флуоресценции родамина 6Ж в этаноле / А.Н. Соловьев, В.И. Южаков // Оптика и спектроскопия. – 1989. – Т. 30. – № 2. – P. 95–97.

122. Linking Fluorometry to Radiometry with Physical and Chemical Transfer Standards: Instrument Characterization and Traceable Fluorescence Measurements / U. Resch-Genger, D. Pfeifer, K. Hoffmann, G. Flachenecker, A. Hoffmann, C. Monte // Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I / ed. U. Resch-Genger. – Berlin, Heidelberg : Springer, 2008. – P. 65–99. – DOI: 10.1007/4243\_2008\_054.

123. Talsky G. Derivative Spectrophotometry: Low and Higher Order / G. Talsky. – Weinheim : VCH, 1994. – 229 p.

124. Kuś S. Derivative UV-VIS spectrophotometry in analytical chemistry / S. Kuś, Z. Marczenko, N. Obarski // Chem. Analityczna. – 1996. – Vol. 41. – № 6. – P. 899–929.

125. Antonov L. Fourth derivative spectroscopy – a critical view / L. Antonov // Anal. Chim. Acta. – 1997. – Vol. 349. – № 1–3. – P. 295–301. – DOI: 10.1016/S0003-2670(97)00210-9.

126. Беккер Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер. – М. : Техносфера, 2009. – 528 с.

127. O'Haver T.C. Signal-to-noise ratio in higher order derivative spectrometry / T.C. O'Haver, T. Begley // Anal. Chem. – 1981. – Vol. 53. – № 12. – P. 1876–1878. – DOI: 10.1021/ac00235a036.

128. Savitzky A. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures / A. Savitzky, M.J.E. Golay // Anal. Chem. – 1964. – Vol. 36. – № 8. – P. 1627–1639. – DOI: 10.1021/ac60214a047.

129. Schafer R. What Is a Savitzky-Golay Filter? / R. Schafer // *IEEE Signal Process. Mag.* – 2011. – Vol. 28. – № 4. – P. 111–117. – DOI: 10.1109/MSP.2011.941097.
130. Фильтрация методом Савицкого-Голея спектральных характеристик чувствительности матричных фотоприемных устройств / А. В. Никонов, Р. В. Давлетшин, Н. И. Яковлева, П. С. Лазарев // *Успехи прикладной физики.* – 2016. – Т. 4. – № 2. – С. 198–205.
131. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа : учеб. для вузов. / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд. – М. : Высшая школа, 2003. – 559 с.
132. Булатов М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – 5-е изд. – Л. : Химия, 1986. – 432 с.
133. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
134. Weller H. Colloidal Semiconductor Q-Particles - Chemistry in the Transition Region Between Solid-State and Molecules / H. Weller // *Angew. Chemie-International Ed. English.* – 1993. – Vol. 32. – № 1. – P. 41–53. – DOI: 10.1002/anie.199300411.
135. Norris D.J. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots / D.J. Norris, M.G. Bawendi // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53. – № 24. – P. 16338–16346. – DOI: 10.1103/PhysRevB.53.16338.
136. Optical, Electronic, and Structural Properties of Uncoupled and Close-Packed Arrays of InP Quantum Dots / O.I. Micić, K.M. Jones, A. Cahill, A.J. Nozik // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102. – № 49. – P. 9791–9796. – DOI: 10.1021/jp981703u.
137. Fu H. Excitons in InP quantum dots / H. Fu, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – № 24. – P. R15064–R15067. – DOI: 10.1103/PhysRevB.57.R15064.
138. Физические величины: Справочник / А.П. Бабищев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
139. Turner W.J. Exciton Absorption and Emission in InP / W.J. Turner, W.E. Reese, G.D. Pettit // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136. – № 5A. – P. 1955–1958. – DOI: 10.1103/PhysRev.136.A1467.
140. Pellegrini G. Finite depth square well model: Applicability and limitations / G. Pellegrini, G. Mattei, P. Mazzoldi // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 97. – № 7. – P. 073706. – DOI: 10.1063/1.1868875.
141. Baskoutas S. Size-dependent band gap of colloidal quantum dots / S. Baskoutas, A.F. Terzis // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – № 1. – P. 1–5. – DOI: 10.1063/1.2158502.

142. Fu H. Applicability of the  $k \cdot p$  method to the electronic structure of quantum dots / H. Fu, L. Wang, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 57. – № 16. – P. 9971–9987. – DOI: 10.1103/PhysRevB.57.9971.
143. Kayanuma Y. Incomplete confinement of electrons and holes in microcrystals / Y. Kayanuma, H. Momiji // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 41. – № 14. – P. 261–263.
144. Baskoutas S. Size dependent exciton energy of various technologically important colloidal quantum dots / S. Baskoutas, A.F. Terzis // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* – 2008. – Vol. 147. – № 2–3. – P. 280–283. – DOI: 10.1016/j.mseb.2007.09.041.
145. A study of quantum confinement effects in ultrathin NiO films performed by experiment and theory / C.S. Garoufalis, A. Barnasas, A. Stamatelatos, V. Karoutsos, S. Grammatikopoulos, P. Pouloupoulos, S. Baskoutas // *Materials.* – 2018. – Vol. 11. – № 6. – P. 1–10. – DOI: 10.3390/ma11060949.
146. Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape / Y. Kayanuma // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 38. – № 14. – P. 9797–9805. – DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9797.
147. Photochemistry of Colloidal Metal Sulfides. 7. Absorption and Fluorescence of Extremely Small ZnS Particles (The World of the Neglected Dimensions) / H. Weller, U. Koch, M. Gutiérrez, A. Henglein // *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie.* – 1984. – Vol. 88. – № 7. – P. 649–656. – DOI: 10.1002/bbpc.19840880715.
148. First-order hyperpolarizability of ZnS nanocrystal quantum dots studied by hyper-Rayleigh scattering / Y. Zhang, M. Ma, X. Wang, D. Fu, N. Gu, J. Liu, Z. Lu, Y. Ma, L. Xu, K. Chen // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2002. – Vol. 63. – № 11. – P. 2115–2118. – DOI: 10.1016/S0022-3697(02)00259-7.
149. Kho R. A simple colloidal synthesis for gram-quantity production of water-soluble ZnS nanocrystal powders / R. Kho, C.L. Torres-Martínez, R.K. Mehra // *J. Colloid Interface Sci.* – 2000. – Vol. 227. – № 2. – P. 561–566. – DOI: 10.1006/jcis.2000.6894.
150. Temperature-Dependent Photoluminescence of CdSe-Core CdS/CdZnS/ZnS-Multishell Quantum Dots / P. Jing, J. Zheng, M. Ikezawa, X. Liu, S. Lv, X. Kong, J. Zhao, Y. Masumoto // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – № 31. – P. 13545–13550. – DOI: 10.1021/jp902080p.
151. Facile synthesis of hollow ZnS nanospheres in block copolymer solutions / Y. Ma, L. Qi, J. Ma, H. Cheng // *Langmuir.* – 2003. – Vol. 19. – № 9. – P. 4040–4042. – DOI: 10.1021/la026997w.
152. Self-Assembled ZnS Nanostructured Spheres: Controllable Crystal Phase and Morphology / H. Tong, Y.-J. Zhu, L.-X. Yang, L. Li, L. Zhang, J. Chang, L.-Q. An, S.-W. Wang // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – № 10. – P. 3893–3900. – DOI: 10.1021/jp0667011.

153. ZnS nanostructures: From synthesis to applications / X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg // *Prog. Mater. Sci.* – Vol. 56. – № 2. – P. 175–287. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2010.10.001.

154. Growth of semiconducting GaN hollow spheres and nanotubes with very thin shells via a controllable liquid gallium-gas interface chemical reaction / L.W. Yin, Y. Bando, M. Sen Li, D. Golberg // *Small.* – 2005. – Vol. 1. – № 11. – P. 1094–1099. – DOI: 10.1002/sml.200500168.

155. Synthesis of Submicrometer-Sized CdS Hollow Spheres in Aqueous Solutions of a Triblock Copolymer / Y. Ma, L. Qi, J. Ma, H. Cheng, W. Shen // *Langmuir.* – 2003. – Vol. 19. – № 21. – P. 9079–9085. – DOI: 10.1021/la034994t.

156. Poghosyan R.G. Impurity absorption in ZnSe/InP/ZnS core/shell/shell spherical quantum dots / R.G. Poghosyan // *J. Contemp. Phys.* – 2014. – Vol. 49. – № 2. – P. 69–73. – DOI: 10.3103/S1068337214020054.

157. Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots / D.J. Norris, A. Sacra, C.B. Murray, M.G. Bawendi // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol. 72. – № 16. – P. 2612–2615. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.72.2612.

158. Li Z.F. Water-oluble Poly(acrylic acid) Grafted Luminescent Silicon Nanoparticles and Their Use as Fluorescent Biological Staining Labels / Z.F. Li, E. Ruckenstein // *Nano Lett.* – 2004. – Vol. 4. – № 8. – P. 1463–1467. – DOI: 10.1021/nl0492436.

159. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties / L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G.K.L. Wong // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76. – № 20. – P. 2901–2903. – DOI: 10.1063/1.126511.

160. Enhanced ultraviolet emission from highly dispersed ZnO quantum dots embedded in poly(vinyl pyrrolidone) electrospun nanofibers / Z. Zhang, C. Shao, F. Gao, X. Li, Y. Liu // *J. Colloid Interface Sci.* – Vol. 347. – № 2. – P. 215–220. – DOI: 10.1016/j.jcis.2010.03.052.

161. Вайнштейн И.А. О применимости эмпирического соотношения Варшни для температурной зависимости ширины запрещенной зоны / И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортков // *Физика твёрдого тела.* – 1999. – Т. 41. – № 6. – P. 994–998.

162. Bardeen J. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals / J. Bardeen, W. Shockley // *Phys. Rev.* – 1950. – Vol. 80. – № 1. – P. 72–80. – DOI: 10.1103/PhysRev.80.72.

163. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots / A. Olkhovets, R.-C. Hsu, A. Lipovskii, F.W. Wise // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81. – № 16. – P. 3539–3542. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.3539.

164. Fan H.Y. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / H.Y. Fan // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 82. – № 6. – P. 900–905. – DOI: 10.1103/PhysRev.82.900.

165. Skettrup T. Urbach's rule derived from thermal fluctuations in the band-gap energy / T. Skettrup // *Phys. Rev. B.* – 1978. – Vol. 18. – № 6. – P. 2622–2631. – DOI: 10.1103/PhysRevB.18.2622.
166. Fan H.Y. Photon-Electron Interaction, Crystals Without Fields / H.Y. Fan // *Light and Matter Ia* / ed. L. Genzel. – Berlin : Springer-Verlag, 1967. – P. 157–233. – DOI: 10.1007/978-3-642-46074-6\_3.
167. Manoogian A. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / A. Manoogian, J.C. Woolley // *Can. J. Phys.* – 1984. – Vol. 62. – № 3. – P. 285–287. – DOI: 10.1139/p84-043.
168. Vina L. Temperature dependence of the dielectric function of germanium / L. Vina, S. Logothetidis, M. Cardona // *Phys. Rev. B.* – 1984. – Vol. 30. – № 4. – P. 1979–1991. – DOI: 10.1103/PhysRevB.30.1979.
169. Temperature dependence of interband transitions in wurtzite InP nanowires / A. Zilli, M. De Luca, D. Tedeschi, H.A. Fonseka, A. Miriametro, H.H. Tan, C. Jagadish, M. Capizzi, A. Polimeni // *ACS Nano.* – 2015. – Vol. 9. – № 4. – P. 4277–4287. – DOI: 10.1021/acsnano.5b00699.
170. Temperature dependence of exciton peak energies in ZnS, ZnSe, and ZnTe epitaxial films / R. Pässler, E. Griehl, H. Riepl, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, W. Gebhardt, B. Buda, D.J. As, D. Schikora, K. Lischka, K. Papagelis, S. Ves // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 86. – № 8. – P. 4403–4411. – DOI: 10.1063/1.371378.
171. Temperature dependence of the band gap of colloidal CdSe/ZnS core/shell nanocrystals embedded into an ultraviolet curable resin / A. Joshi, K.Y. Narsingi, M.O. Manasreh, E.A. Davis, B.D. Weaver // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – № 13. – P. 131907. – DOI: 10.1063/1.2357856.
172. Luminescence of nanocrystalline ZnSe:Mn<sup>2+</sup> / J.F. Suyver, S.F. Wuister, J.J. Kelly, A. Meijerink // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 2. – № 23. – P. 5445–5448. – DOI: 10.1039/b006950g.
173. Optical properties of colloidal InGaP/ZnS core/shell nanocrystals / A. Joshi, M.O. Manasreh, E.A. Davis, B.D. Weaver // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – № 11. – P. 1–4. – DOI: 10.1063/1.2354031.
174. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix / D. Valerini, A. Cretí, M. Lomascolo, L. Manna, R. Cingolani, M. Anni // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – № 23. – P. 235409. – DOI: 10.1103/PhysRevB.71.235409.
175. Highly luminescent CdTe/CdSe colloidal heteronanocrystals with temperature-dependent emission color / P.T.K. Chin, C.D.M. Donegá, S.S. Van Bavel, S.C.J. Meskers, N.A.J.M. Sommerdijk, R.A.J. Janssen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – № 48. – P. 14880–14886. – DOI: 10.1021/ja0738071.

176. Shape and temperature dependence of hot carrier relaxation dynamics in spherical and elongated CdSe quantum dots / L. Chen, H. Bao, T. Tan, O. V. Prezhdo, X. Ruan // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – № 23. – P. 11400–11406. – DOI: 10.1021/jp201408m.

177. Camassel J. Temperature dependence of the fundamental edge of germanium and zinc-blende-type semiconductors / J. Camassel, D. Auvergne // *Phys. Rev. B.* – 1975. – Vol. 12. – № 8. – P. 3258–3267. – DOI: 10.1103/PhysRevB.12.3258.

178. Alfrey G.F. Phonon frequencies from the Raman spectrum of indium phosphide / G.F. Alfrey, P.H. Borchers // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1972. – Vol. 5. – № 20. – P. L275–L278. – DOI: 10.1088/0022-3719/5/20/002.

179. Hou H.-J. Theoretical investigation on the structural, dynamical, and thermodynamic properties of the zinc-blende InX (X = P, As, Sb) / H.-J. Hou, F.-J. Kong // *Phys. status solidi.* – 2011. – Vol. 248. – № 6. – P. 1399–1404. – DOI: 10.1002/pssb.201046479.

180. Exciton-phonon coupling in InP quantum dots with ZnS and (Zn,Cd)Se shells / A. Brodu, M. V. Ballottin, J. Buhot, D. Dupont, M. Tessier, Z. Hens, F.T. Rabouw, P.C.M. Christianen, C. de Mello Donega, D. Vanmaekelbergh // *Phys. Rev. B.* – Vol. 101. – № 12. – P. 125413. – DOI: 10.1103/PhysRevB.101.125413.

181. Schmitt-Rink S. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites / S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller, D.S. Chemla // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 35. – № 15. – P. 8113–8125. – DOI: 10.1103/PhysRevB.35.8113.

182. Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in CdSe nanocrystals / D.M. Mittleman, R.W. Schoenlein, J.J. Shiang, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, C. V. Shank // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 49. – № 20. – P. 14435–14447. – DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14435.

183. Nomura S. Exciton-LA and -TA phonon couplings in a spherical semiconductor microcrystallite / S. Nomura, T. Kobayashi // *Solid State Commun.* – 1992. – Vol. 82. – № 5. – P. 335–340. – DOI: 10.1016/0038-1098(92)90363-E.

184. Takagahara T. Electron-phonon interactions and excitonic dephasing in semiconductor nanocrystals / T. Takagahara // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol. 71. – № 21. – P. 3577–3580. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.3577.

185. Takagahara T. Electron-phonon interactions in semiconductor nanocrystals / T. Takagahara // *J. Lumin.* – 1996. – Vol. 70. – № 1-6 SPEC. ISS. – P. 129–143. – DOI: 10.1016/0022-2313(96)00050-6.

186. Quantum confinement and ultrafast dephasing dynamics in InP nanocrystals / U. Banin, G. Cerullo, A.A. Guzelian, C.J. Bardeen, A.P. Alivisatos, C. V. Shank // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55. – № 11. – P. 7059–7067. – DOI: 10.1103/PhysRevB.55.7059.

187. Woggon U. Homogeneous linewidth and relaxation of excited hole states in II–VI quantum dots / U. Woggon, S. V. Gaponenko, A. Uhrig, W. Langbein, C. Klingshirn // *Adv. Mater. Opt. Electron.* – 1994. – Vol. 3. – № 1–6. – P. 141–150. – DOI: 10.1002/amo.860030121.
188. Lee S.-H. Remote-type, high-color gamut white light-emitting diode based on InP quantum dot color converters / S.-H. Lee, K.-H. Lee, J.-H. Jo, B. Park, Y. Kwon, H.S. Jang, H. Yang // *Opt. Mater. Express.* – 2014. – Vol. 4. – № 7. – P. 1297. – DOI: 10.1364/OME.4.001297.
189. Song W.-S. Fabrication of warm, high CRI white LED using non-cadmium quantum dots / W.-S. Song, S.-H. Lee, H. Yang // *Opt. Mater. Express.* – 2013. – Vol. 3. – № 9. – P. 1468–1473. – DOI: 10.1364/OME.3.001468.
190. Vaganov S.A. Temperature-dependent integral exciton absorption in semiconducting InP crystals / S.A. Vaganov, R.P. Seisyan // *Tech. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 38. – № 2. – P. 121–124. – DOI: 10.1134/S1063785012020174.
191. Colloidal quantum dots InP@ZnS: Inhomogeneous broadening and distribution of luminescence lifetimes / S.B. Brichkin, M.G. Spirin, S.A. Tovstun, V.Y. Gak, E.G. Mart'yanova, V.F. Razumov // *High Energy Chem.* – 2016. – Vol. 50. – № 5. – P. 395–399. – DOI: 10.1134/S0018143916050064.
192. Room temperature excitonic absorption in CdZnTe/ZnTe quantum wells: Contributions to exciton linewidth / D. Lee, A.M. Johnson, J.E. Zucker, R.D. Feldman, R.F. Austin // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 69. – № 9. – P. 6722–6724. – DOI: 10.1063/1.348895.
193. Weinstein I. The phonon-assisted shift of the energy levels of localized electron states in statically disordered solids / I. Weinstein, A. Zatsepin, Y. Shchapova // *Phys. B Condens. Matter.* – 1999. – Vol. 263–264. – P. 167–169. – DOI: 10.1016/S0921-4526(98)01213-7.
194. Weinstein I. A. Modified Urbach's rule and frozen phonons in glasses / I. A. Weinstein, A. F. Zatsepin // *Phys. status solidi.* – 2004. – Vol. 1. – № 11. – P. 2916–2919. – DOI: 10.1002/pssc.200405416.
195. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide / L. Skuja // *J. Non. Cryst. Solids.* – 1998. – Vol. 239. – № 1–3. – P. 16–48. – DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00720-0.
196. Salvador M.R. Exciton-phonon coupling and disorder in the excited states of CdSe colloidal quantum dots / M.R. Salvador, M.W. Graham, G.D. Scholes // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125. – № 18. – P. 184709. – DOI: 10.1063/1.2363190.
197. Rudin S. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors / S. Rudin, T.L. Reinecke, B. Segall // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 42. – № 17. – P. 11218–11231. – DOI: 10.1103/PhysRevB.42.11218.

198. Weinstein I. Effects of structural disorder and Urbach's rule in binary lead silicate glasses / I. Weinstein, A. Zatsepin, V. Kortov // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2001. – Vol. 279. – № 1. – P. 77–87. – DOI: 10.1016/S0022-3093(00)00396-3.
199. Direct probe of spectral inhomogeneity reveals synthetic tunability of single-nanocrystal spectral linewidths / J. Cui, A.P. Beyler, L.F. Marshall, O. Chen, D.K. Harris, D.D. Wanger, X. Brokmann, M.G. Bawendi // *Nat. Chem.* – Vol. 5. – № 7. – P. 602–606. – DOI: 10.1038/nchem.1654.
200. Synthesis and characterization of colloidal InP quantum rods / S.P. Ahrenkiel, O.I. Mičić, A. Miedaner, C.J. Curtis, J.M. Nedeljković, A.J. Nozik // *Nano Lett.* – 2003. – Vol. 3. – № 6. – P. 833–837. – DOI: 10.1021/nl034152e.
201. Murray C.B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites / C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115. – № 19. – P. 8706–8715. – DOI: 10.1021/ja00072a025.
202. Synthesis of Highly Fluorescent InP/ZnS Small-Core/Thick-Shell Tetrahedral-Shaped Quantum Dots for Blue Light-Emitting Diodes / W. Shen, H. Tang, X. Yang, Z. Cao, T. Cheng, X.Y. Wang, Z. Tan, Z. Deng, J. You // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – Vol. 5. – P. 8243–8249. – DOI: 10.1039/C7TC02927F.
203. Photoluminescence Investigation of the InP/ZnS Quantum Dots and Their Coupling with the Au Nanorods / T. Chen, K. Li, H. Mao, Y. Chen, J. Wang, G. Weng // *J. Electron. Mater.* – 2019. – Vol. 48. – № 6. – P. 3497–3503. – DOI: 10.1007/s11664-019-07106-9.
204. Temperature dependence of photoluminescence properties in InP/ZnS core-shell quantum dots / C. Wang, Q. Wang, Z. Zhou, W. Wu, Z. Chai, Y. Gao, D. Kong // *J. Lumin.* – 2020. – Vol. 225. – № May. – P. 117354. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117354.
205. Tunable, Bright, and Narrow-Band Luminescence from Colloidal Indium Phosphide Quantum Dots / P. Ramasamy, N. Kim, Y.-S. Kang, O. Ramirez, J.-S. Lee // *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – № 16. – P. 6893–6899. – DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02204.
206. Stein J.L. Luminescent InP Quantum Dots with Tunable Emission by Post-Synthetic Modification with Lewis Acids / J.L. Stein, E.A. Mader, B.M. Cossairt // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 7. – № 7. – P. 1315–1320. – DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b00177.
207. Synthesis of InP nanocrystals using triphenyl phosphite as phosphorus source / D. Lee, S. Koh, D.-E. Yoon, S. Lee, W.D. Kim, D. Kim, W.K. Bae, J. Lim, D.C. Lee // *Korean J. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 36. – № 9. – P. 1518–1526. – DOI: 10.1007/s11814-019-0344-5.
208. A New Luminescence Band Related to Radiation Defects in Ion-Implanted Zinc Sulphide / V.X. Quang, T.K. Anh, N.Q. Liem, K. Maass, B. Selle // *Phys. Status Solidi.* – 1983. – Vol. 79. – № 2. – P. K181–K185. – DOI: 10.1002/pssa.2210790257.

209. Temperature Dependence of Stokes Shifts of Excitons and Biexcitons in Al<sub>0.61</sub>Ga<sub>0.39</sub>N Epitaxial Layer / H. Murotani, K. Ikeda, T. Tsurumaru, R. Fujiwara, S. Kurai, H. Miyake, K. Hiramatsu, Y. Yamada // *Phys. status solidi*. – 2018. – Vol. 255. – № 5. – P. 1700374. – DOI: 10.1002/pssb.201700374.
210. Temperature Dependence of the Stokes Shift in Tensile InGaN/GaN MQWs with Advanced Buffer Layers / D.R. Hang, M.M.C. Chou, M.H. Hsieh, M. Heuken // *J. Korean Phys. Soc.* – 2008. – Vol. 53. – № 3. – P. 1584–1588. – DOI: 10.3938/jkps.53.1584.
211. Temperature dependence of Stokes shift in In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N epitaxial layers / C. Sasaki, H. Naito, M. Iwata, H. Kudo, Y. Yamada, T. Taguchi, T. Jyouichi, H. Okagawa, K. Tadatomo, H. Tanaka // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – № 3. – P. 1642–1646. – DOI: 10.1063/1.1533093.
212. Clustering effects in Ga(AsBi) / S. Imhof, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N.S. Köster, K. Kolata, S. Chatterjee, S.W. Koch, X. Lu, S.R. Johnson, D.A. Beaton, T. Tiedje, O. Rubel // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96. – № 13. – P. 3–6. – DOI: 10.1063/1.3374884.
213. Anomalous Stokes shift in CdSe nanocrystals / T.J. Liptay, L.F. Marshall, P.S. Rao, R.J. Ram, M.G. Bawendi // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76. – № 15. – P. 1–7. – DOI: 10.1103/PhysRevB.76.155314.
214. Influence of carrier localization at the core/shell interface on the temperature dependence of the Stokes shift and the photoluminescence decay time in CdTe/CdS type-II quantum dots / T. Watanabe, K. Takahashi, K. Shimura, D. Kim // *Phys. Rev. B.* – 2017. – Vol. 96. – № 3. – P. 035305. – DOI: 10.1103/PhysRevB.96.035305.
215. Pérez-Conde J. Photoluminescence Stokes shift and exciton fine structure in CdTe nanocrystals / J. Pérez-Conde, A.K. Bhattacharjee, M. Chamarro, P. Lavallard, V.D. Petrikov, A.A. Lipovskii // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64. – № 11. – P. 113303. – DOI: 10.1103/PhysRevB.64.113303.
216. Leroux M. Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN / M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, P. Gibart // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 86. – № 7. – P. 3721–3728. – DOI: 10.1063/1.371242.
217. Dorenbos P. Thermal quenching of Eu<sup>2+</sup> 5d–4f luminescence in inorganic compounds / P. Dorenbos // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2005. – Vol. 17. – № 50. – P. 8103–8111. – DOI: 10.1088/0953-8984/17/50/027.
218. Reshchikov M.A. Mechanisms of Thermal Quenching of Defect-Related Luminescence in Semiconductors / M.A. Reshchikov // *Phys. status solidi*. – 2021. – Vol. 218. – № 1. – P. 2000101. – DOI: 10.1002/pssa.202000101.
219. Thermal quenching of luminescence in nanostructured monoclinic zirconium dioxide / S. V. Nikiforov, V. S. Kortov, D. L. Savushkin, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *Radiat. Meas.* – Vol. 106. – P. 155–160. – DOI: 10.1016/j.radmeas.2017.03.020.

220. Weinstein I. A. The compensation effect during luminescence of anion centers in aluminum oxide / I. A. Weinstein, V. S. Kortov, A. S. Vokhmintsev // *J. Lumin.* – 2007. – Vol. 122–123. – № 1–2. – P. 342–344. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.01.172.

221. Henaish A. M. A. Two-level quenching of photoluminescence in hexagonal boron nitride micropowder / A. M. A. Henaish, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // *AIP Conf. Proc.* – 2016. – Vol. 1717. – № 2016. – P. 040030. – DOI: 10.1063/1.4943473.

222. Energy gap evaluation in microcrystalline m-HfO<sub>2</sub> powder / A.O. Shilov, S.S. Savchenko, A.S. Vokhmintsev, A. V. Chukin, M.S. Karabanalov, M.I. Vlasov, I.A. Weinstein // *J. Sib. Fed. Univ. - Math. Phys.* – 2021. – Vol. 14. – № 2. – P. 224–229. – DOI: 10.17516/1997-1397-2021-14-2-224-229.

223. Carrier transport in PbS and PbSe QD films measured by photoluminescence quenching / J. Zhang, J. Tolentino, E.R. Smith, J. Zhang, M.C. Beard, A.J. Nozik, M. Law, J.C. Johnson // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – № 29. – P. 16228–16235. – DOI: 10.1021/jp504240u.

224. Vokhmintsev A.S. Temperature effects in 3.9 eV photoluminescence of hexagonal boron nitride under band-to-band and subband excitation within 7–1100 K range / A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein // *J. Lumin.* – Vol. 230. – № May 2020. – P. 117623. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117623.

225. The effect of nanocrystal surface structure on the luminescence properties: Photoemission study of HF-etched InP nanocrystals / S. Adam, D. V. Talapin, H. Borchert, A. Lobo, C. McGinley, A.R.B. De Castro, M. Haase, H. Weller, T. Möller // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123. – № 8. – DOI: 10.1063/1.2004901.

226. Temperature anti-quenching of the luminescence from capped CdSe quantum dots / S.F. Wuister, A. Van Houselt, C. De Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – № 23. – P. 3029–3033. – DOI: 10.1002/anie.200353532.

227. Thermal activation of excitons in asymmetric InAs dots-in-a-well In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs structures / T. V. Torchynska, J.L. Casas Espinola, L. V. Borkovska, S. Ostapenko, M. Dybiec, O. Polupan, N.O. Korsunskaya, A. Stintz, P.G. Eliseev, K.J. Malloy // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – № 2. – P. 024323. – DOI: 10.1063/1.2427105.

228. Thermal quenching of luminescence from buried and surface InGaAs self-assembled quantum dots with high sheet density / Z.F. Wei, S.J. Xu, R.F. Duan, Q. Li, J. Wang, Y.P. Zeng, H.C. Liu // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – № 8. – P. 084305. – DOI: 10.1063/1.2112176.

229. Carrier thermal escape and retrapping in self-assembled quantum dots / S. Sanguinetti, M. Henini, M. Grassi Alessi, M. Capizzi, P. Frigeri, S. Franchi // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60. – № 11. – P. 8276–8283. – DOI: 10.1103/PhysRevB.60.8276.

230. Carrier thermal escape in families of InAs/InP self-assembled quantum dots / G. Gélinas, A. Lanacer, R. Leonelli, R.A. Masut, P.J. Poole // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 81. – № 23. – P. 235426. – DOI: 10.1103/PhysRevB.81.235426.

231. Gee C.M. Intrinsic-Defect Photoluminescence in Amorphous SiO<sub>2</sub> / C.M. Gee, M. Kastner // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – Vol. 42. – № 26. – P. 1765–1769. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.42.1765.
232. Collins R.W. Model for the temperature dependence of photoluminescence in Si:H and related materials / R.W. Collins, W. Paul // *Phys. Rev. B.* – 1982. – Vol. 25. – № 8. – P. 5257–5262. – DOI: 10.1103/PhysRevB.25.5257.
233. Vaccaro L. Phonon coupling of non-bridging oxygen hole center with the silica environment: Temperature dependence of the 1.9eV emission spectra / L. Vaccaro, M. Cannas, R. Boscaino // *J. Lumin.* – 2008. – Vol. 128. – № 7. – P. 1132–1136. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2007.11.076.
234. Zatsëpin A.F. The relation between static disorder and photoluminescence quenching law in glasses: A numerical technique / A.F. Zatsëpin, E.A. Buntov, A.L. Ageev // *J. Lumin.* – Vol. 130. – № 10. – P. 1721–1724. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.03.039.
235. Low-temperature luminescence of lead silicate glass / A.F. Zatsëpin, A.I. Kukhareno, E.A. Buntov, V.A. Pustovarov, S.O. Cholakh // *Glas. Phys. Chem.* – 2010. – Vol. 36. – № 2. – P. 166–170. – DOI: 10.1134/S1087659610020033.
236. An intrinsic luminescence in binary lead silicate glasses / A.F. Zatsëpin, I.S. Zhidkov, A.I. Kukhareno, D.A. Zatsëpin, M.P. Andronov, S.O. Cholakh // *Opt. Mater.* – Vol. 34. – № 5. – P. 807–811. – DOI: 10.1016/j.optmat.2011.11.012.
237. Zatsëpin A. Down-conversion of UV radiation in erbium-doped gadolinium oxide nanoparticles / A. Zatsëpin, Y. Kuznetsova // *Appl. Mater. Today.* – Vol. 12. – P. 34–42. – DOI: 10.1016/j.apmt.2018.04.001.
238. Temperature-dependent luminescence of intrinsic defects and excitons in nanocrystalline monoclinic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films / Y.A. Kuznetsova, D.A. Zatsëpin, A.F. Zatsëpin, N. V. Gavrilov // *J. Lumin.* – Vol. 250. – № March. – P. 119102. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119102.
239. Langmuir-Blodgett monolayers of InP quantum dots with short chain ligands / K. Lambert, L. Wittebrood, I. Moreels, D. Deresmes, B. Grandidier, Z. Hens // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 300. – № 2. – P. 597–602. – DOI: 10.1016/j.jcis.2006.04.020.
240. Luminescence and excited state dynamics of Bi<sup>3+</sup> centers in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / V. Babin, K. Chernenko, L. Lipińska, E. Mihokova, M. Nikl, L.S. Schulman, T. Shalapska, A. Suchocki, S. Zazubovich, Y. Zhydachevskii // *J. Lumin.* – 2015. – Vol. 167. – P. 268–277. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.06.029.
241. Carrier relaxation dynamics in InP quantum dots studied by artificial control of nonradiative losses / I. V. Ignatiev, I.E. Kozin, S. V. Nair, H.W. Ren, S. Sugou, Y. Masumoto // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – № 23. – P. 15633–15636. – DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15633.
242. Adachi S. Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors / S. Adachi. – Chichester, UK : John Wiley & Sons, 2005. – 406 p.

243. Jasieniak J. Size-dependent valence and conduction band-edge energies of semiconductor nanocrystals / J. Jasieniak, M. Califano, S.E. Watkins // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – № 7. – P. 5888–5902. – DOI: 10.1021/nn201681s.

244. Lippens P.E. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites / P.E. Lippens, M. Lannoo // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39. – № 15. – P. 10935–10942. – DOI: 10.1103/PhysRevB.39.10935.

245. Chan E.M. Reproducible, high-throughput synthesis of colloidal nanocrystals for optimization in multidimensional parameter space / E.M. Chan, C. Xu, A.W. Mao, G. Han, J.S. Owen, B.E. Cohen, D.J. Milliron // Nano Lett. – 2010. – Vol. 10. – № 5. – P. 1874–1885. – DOI: 10.1021/nl100669s.

246. Vokhmintsev A.S. Afterglow in bulk AlN single crystals under  $\beta$ -irradiation / A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein, D.M. Spiridonov // J. Lumin. – Vol. 132. – № 8. – P. 2109–2113. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.03.066.

247. Kitis G. Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics / G. Kitis, J.M. Gomez-Ros, J.W.N. Tuyn // J. Phys. D. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 31. – № 19. – P. 2636–2641. – DOI: 10.1088/0022-3727/31/19/037.

248. Ilin D.O. Luminescence characteristics of nanoporous anodic alumina annealed at different temperatures / D.O. Ilin, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein // AIP Conf. Proc. – 2016. – Vol. 1767. – № September. – P. 020028. – DOI: 10.1063/1.4962612.

249. Comparative Analysis of Photoluminescence Characteristics of Nanoporous Alumina Anodized in Different Electrolytes / D.O. Ilin, N.A. Martemyanov, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein // Adv. Photonics 2018 (BGPP, IPR, NP, NOMA, Sensors, Networks, SPPCom, SOF). – Washington, D.C.: OSA2018. – Vol. Part F107-. – P. NoW1J.3. – DOI: 10.1364/NOMA.2018.NoW1J.3.

250. Способ получения люминофора на основе губчатого нанопористого оксида алюминия : пат. 2655354 Рос. Федерация : МПК С 09 К 11/64 / Д.О. Ильин, А.С. Вохминцев, И.А. Вайнштейн. – № 2017111101; заявл. 03.04.2017 ; опубл. 25.05.20.

251. ESR study of nanoporous alumina anodized using different electrolytes / D.O. Ilin, D.R. Baitimirov, A.S. Vokhmintsev, I.A. Weinstein // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2015. – № September. – P. 020030. – DOI: 10.1063/1.5055103.

252. Confinement effects of CdSe nanocrystals intercalated into mesoporous silica / S.F. Chen, C.P. Liu, A.A. Eliseev, D.I. Petukhov, S. Dhara // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96. – № 10. – P. 94–97. – DOI: 10.1063/1.3340903.

253. Шуберт Ф. Светодиоды / Ф. Шуберт. – 2-е изд. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 496 с.

254. Домасев М. В. Цвет, управление цветом, цветовые расчёты и измерения / М. В. Домасев, С. П. Гнатюк. – Санкт-Петербург : Питер, 2009. – 224 с.
255. Джадд Д. Цвет в науке и технике / Д. Джадд, Г. Вышецки. – Москва : Мир, 1978. – 592 с.
256. Wyszecki G. Color Science. Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulas / G. Wyszecki, W. Stiles. – New York : Willey, 1967. – 628 p.