Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Buy

САВЧЕНКО Сергей Станиславович

СПЕКТРАЛЬНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ KBAHTOBЫX TOYEK InP/ZnS

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института и в Научно-образовательном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

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

Официальные оппоненты:

Слюсарева Евгения Алексеевна, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, профессор базовой кафедры фотоники и лазерных технологий;

Пустоваров Владимир Алексеевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, профессор кафедры экспериментальной физики;

Амброзевич Сергей Александрович, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук, г. Москва, высококвалифицированный старший научный сотрудник отдела люминесценции им. С.И. Вавилова.

Защита состоится 24 марта 2023 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.02.06 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4400

Автореферат разослан «____» февраля 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Ященко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Исследование низкоразмерных структур является актуальной областью современной физики конденсированного состояния. Коллоидные точки (KT) представляют собой полупроводниковые квантовые которые условиях ограничения нанокристаллы, В ПО трем пространственным измерениям рассматриваются в качестве нульмерных объектов. сильной размерной зависимости параметров энергетической структуры приводит к формированию уникальных свойств, нехарактерных для родственных объемных материалов. Коллоидные КТ синтезируются в жидкой фазе с использованием развитых химических подходов, что позволяет создавать нанокристаллы разнообразной формы и элементного состава. 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 преимущества в виде повышения Дополнительные эффективности люминесценции и устойчивости спектральных параметров к изменению внешних условий открывает синтез систем ядро/оболочка. Коллоидные КТ 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.

С точки зрения оптимизации прикладных характеристик КТ определяющим является диапазон температур вблизи комнатной. В то же время, актуальными представляются низкотемпературные исследования, позволяют глубже **ПОНЯТЬ** фундаментальные протекания процессов оптического поглощения и свечения в KT InP/ZnS. В практическом аспекте понимание указанных закономерностей может быть использовано при разработке новых эффективных люминофоров на основе 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 микро-И наноэлектроники, фотоники и биомедицинских задачах приложений.

Степень разработанности темы исследования

началу работ над диссертацией известные исследования, посвященные полупроводниковым нанокристаллам InP/ZnS, главным сфокусированы на совершенствовании методик были получения. 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. 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. 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 практический интерес представляет также анализ температурного тушения люминесценции в нанокристаллах InP/ZnS, был который представлен В известных работах началу диссертационных исследований. Отсутствие надежных методов синтеза биосовместимых нанокристаллов на основе InP с высоким квантовым выходом люминесценции в синей области спектра ограничивает диапазон получаемых цветовых характеристик функциональных конвертирующих оптических использования системах сред оптоэлектронике, сенсорных устройствах и биомедицинской визуализации. Одним из возможных путей решения является создание композитов на InP/ZnS и наноструктурированного оксида обладающего высокой удельной поверхностью, гидрофильностью, а также собственной синей 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 спектрофотомерии 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 стоксова 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 заключение о возможной общей природе ловушек в исследуемых нанокристаллах различного размера.

6. Синтезированы композиционные нанолюминофоры на основе квантовых точек InP/ZnS и нанопористого оксида алюминия (AAO). 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 установления закономерностей зрения экситон-фононного точки в нанокристаллах ядро/оболочка InP/ZnS, а также взаимодействия 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 o механизмах фотолюминесценции в полупроводниковых температурного тушения нанокристаллах ядро/оболочка І-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 нанолюминофоры InP/ZnS@AAO, 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 K – RT с использованием взаимодополняющих инструментов современной оптической оптическая спектрофотометрия, фотолюминесцентная спектроскопии: спектроскопия и методы термостимулированной люминесценции. Оценки геометрических и структурных характеристик исследуемых образцов просвечивающей растровой выполнены методами И 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 экситонфононным 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 6.5 - 296реализуется точках InP/ZnS диапазоне К рамках термоактивационного выхода электронов из ядра InP в оболочку ZnS. 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 школасеминар 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); ХХХІ Международная школа-симпозиум по голографии, когерентной оптике и фотонике (Екатеринбург, 2019); Smart NanoMaterials 2019: Advances, Innovation and Applications (Париж, 2019); XXIII Всероссийская молодежная конференция полупроводников ПО физике 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_а 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 Вохминцевым А.С. Нанокристаллы InP/ZnS были синтезированы в ФГУП «НИИ прикладной акустики» д.х.н. Крыльским Д.В. сотрудником Дежуровым С.В. Аттестация образцов КТ динамического рассеяния света проведена старшим научным сотрудником ИХТТ УрО РАН, к.х.н. Кузнецовой Ю.В. Получение изображений просвечивающей InP/ZnS методом электронной нанокристаллов 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 исследования изложены в 9 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых Web of Science и Scopus, двух свидетельствах о государственной регистрации программы для ЭВМ, главе в монографии, а также 22 публикациях в сборниках трудов и тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и проанализирована степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, показаны научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость. Сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации результатов работы, личном вкладе автора, публикациях, структуре и объеме диссертации.

В первой главе представлен обзор актуального состояния научных размерно-зависимых исследований области оптических нанокристаллов на основе фосфида индия. Рассмотрены способы повышения эффективности люминесценции, ИХ характеристики получаемых различными методами образцов, а также преимущества системы ядро/оболочка. Приведены известные данные о температурных спектральных закономерностях, И кинетических характеристиках излучательных процессов в InP/ZnS. На основе проведенного литературного обзора определены задачи исследования, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

Во второй главе приведено описание исследуемых образцов, используемых экспериментальных установок, применяемых методик проведения измерений и обработки полученных результатов. Представлены данные характеризации образцов КТ с помощью динамического рассеяния

света, просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии.

Квантовые точки InP/ZnS были синтезированы в ФГУП «НИИ прикладной акустики» согласно методике, основанной на реакции аминофосфина. Образцы представляют галогенида индия и коллоидные растворы нанокристаллов трехслойной структуры: ядро из InP, оболочка - ZnS, стабилизирующее покрытие на основе полиакриловой кислоты (PAA) в случае КТ-1 и КТ-2 или поливинилпирролидона (PTVP) для КТ-3 и КТ-4. Анализ снимков ПЭМ показал, что квантовые точки имеют близкую к сферической (Рисунок 1). Для некоторых КТ разрешаются колонки атомов, свидетельствующие о кристаллической природе образцов. Межплоскостное расстояние находится в диапазоне 0.32-0.34 нм, что соответствует направлению $\langle 111 \rangle$ в структуре сфалерита. Таким образом, КТ фосфида индия имеют ту же кристаллическую решетку, что и объемный материал. Оценка среднего размера нанокристаллов на снимках ПЭМ составляет 3 нм для КТ-1 и 3.7 нм для КТ-3.

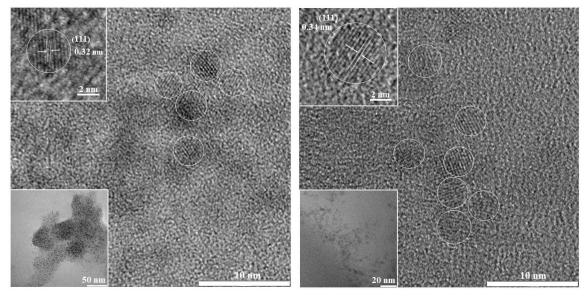


Рисунок 1 — ПЭМ-изображения образцов КТ-1 (слева) и КТ-3 (справа) InP/ZnS при различных масштабах

Регистрация спектров оптического поглощения в диапазоне 190-900 проводилась сканирующего двухлучевого использованием HMспектрофотометра Shimadzu UV-2450. Измерение спектров фотолюминесценции выполнялось на люминесцентном спектрометре PerkinElmer LS55, а также с помощью измерительного комплекса на основе спектрографа Andor Shamrock SR-303i-В с охлаждаемой ПЗС-матрицей Newton^{EM} DU970P-BV-602. Andor Для изучения температурных оптических свойств, а также термостимулированной люминесценции нанокристаллов указанное оборудование комбинировалось с криогенной системой на базе гелиевого криостата замкнутого цикла Janis модели CCS-100/204N с компрессором HC-4E1 (Sumitomo Cryogenics of Атегіса), температурным контроллером Model 335 (Lake Shore Cryotronics) и турбонасосной станцией HiCube 80 Eco (Pfeiffer Vacuum). Температура образцов варьировалась в диапазоне 6.5–340 К. Фотолюминесценция образцов КТ возбуждалась светоизлучающим диодом с максимумом интенсивности свечения на длине волны 372 нм, что обеспечивало зондирование ядра КТ. Спектры ФЛ композиционных нанолюминофоров регистрировались при длине волны возбуждения 270 нм (спектрометр PerkinElmer LS55) и 263 нм (лазер DTL-389QT).

Представлен способ определения квантового выхода люминесценции коллоидных растворов полупроводниковых нанокристаллов с использованием стандарта Родамин 6Ж. Полученные значения составляют 27 (КТ-1), 10 (КТ-2), 6 (КТ-3) и 17 (КТ-4) %. Для определения положения полос в спектрах поглощения квантовых точек использованы подходы производной спектрофотометрии. Для обработки экспериментальных данных выполнен расчет второй производной с помощью фильтра Савицкого—Голея с аппроксимирующим полиномом второй степени.

При комнатной температуре исследованы спектры оптической плотности D для пленок и водных растворов с различными концентрациями InP/ZnS. Путем анализа концентрационных зависимостей ОП для всех образцов КТ рассчитаны спектры удельного коэффициента поглощения в Для 190-900 HM. исследуемых растворов нанокристаллов наблюдается три полосы E_1 , E_2 и E_3 (Рисунок 2). Переходы с энергиями $E_1 = 2.60$ (KT-1), 2.39 (KT-2), 2.70 (KT-3) и 2.16 (KT-4) эВ связаны с первой экситонной полосой поглощения фосфида индия. Существенный синий сдвиг относительно ширины запрещенной зоны $E_g =$ 1.34 эВ для объемного InP обусловлен эффектом сильного квантового ограничения $a \ll a_B$, где a — размер КТ и $a_B = 10.1$ нм — боровский радиус экситона в фосфиде индия. Для исследуемых образцов a = 2.1 (КТ-1), 2.3 (КТ-2), 2.0 (КТ-3) и 2.6 (КТ-4) нм.

Полосы поглощения с энергиями $E_2 = 4.12$ (КТ-1), 4.10 (КТ-2), 3.97 (КТ-3), 3.89 (КТ-4) эВ и $E_3 = 4.70$ (КТ-1) и 4.68 (КТ-2) эВ относятся к оптическим переходам в полупроводниковой оболочке, энергия которых обусловлена ее толщиной и имеет значения выше E_g объемного ZnS вследствие размерных эффектов. Отличие положения полос для растворов и пленок на основе исследуемых структур InP/ZnS может быть связано с различной природой используемых органических покрытий.

Третья глава посвящена анализу температурных закономерностей, наблюдаемых в спектрах поглощения нанокристаллов в диапазоне 6.5–296 К. Рассмотрено смещение и уширение полос оптических переходов. Выполнено моделирование, результаты которого описывают экспериментальные данные и позволяют оценить влияние неоднородностей в ансамбле КТ на величину уширения оптических спектров.

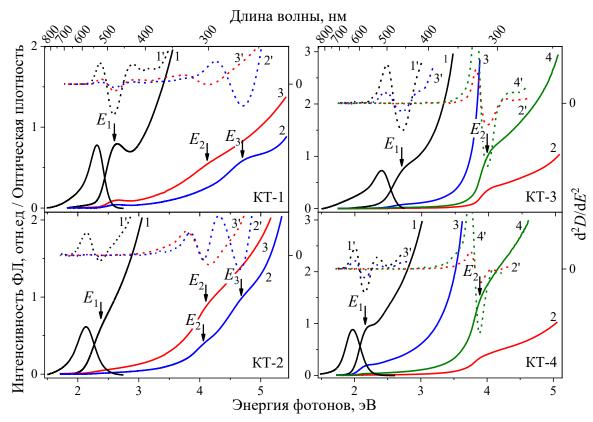


Рисунок 2 – Измеренные спектры ОП (сплошные линии) и их вторые производные (штриховые линии) для растворов (1, 2) и пленок (3, 4) InP/ZnS

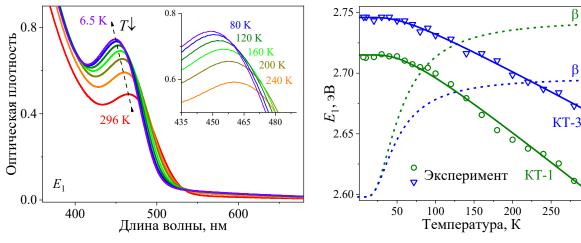


Рисунок 3 – Спектры поглощения КТ-1, измеренные при различных температурах

Рисунок 4 – Аппроксимация температурного смещения E_1 по выр. (1) (сплошные линии) и расчет производных для зависимости $E_{1}(T)$ (штриховые линии)

 β_{∞}

300

Спектры поглощения нанокристаллов были изучены в диапазоне от 6.5 K до комнатной температуры (Рисунок 3). Энергия E_1 во всех образцах возрастает с уменьшением T и демонстрируют поведение, характерное для полупроводниковых объемных кристаллов. Наряду тепловым расширением кристаллической решетки и механическими напряжениями, доминирующим фактором температурно-индуцированных энергии первого экситонного перехода в КТ является экситон-фононное взаимодействие. На рисунке 4 сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных температурных зависимостей с использованием соотношения Фэна:

$$E_{1}(T) = E_{1}(0) - A_{F} \langle n_{s} \rangle, \text{где } \langle n_{s} \rangle = \left[\exp(\hbar \omega / kT) - 1 \right]^{-1}. \tag{1}$$

Здесь $E_1(0)$ — энергия оптического перехода при 0 K, эВ; A_F — параметр Фэна, зависящий от микроскопических свойств материала, эВ; $\langle n_s \rangle$ — фактор Бозе-Эйнштейна для фононов с энергией $\hbar \omega$; k — постоянная Больцмана, эВ/К. Выполнено описание в предположении линейной модели $E_1(T) = E_1(0) - \beta T$ и определены коэффициенты β для соответствующих температурных диапазонов. Рассчитаны зависимости dE_1/dT (штриховые линии на Рисунке 4), а также значения коэффициента $\beta_\infty = kA_F/\hbar \omega$ для высокотемпературного предела (квадратные символы на Рисунке 4). Полученные для КТ значения превосходят аналогичную величину (температурный коэффициент ширины запрещенной зоны) для объемного InP (Таблица 1). На основе сравнительного анализа с независимыми литературными данными по комбинационному и нейтронному рассеянию в объемных и наноразмерных кристаллах InP установлено, что смещение положения первой экситонной полосы поглощения при изменении температуры обусловлено экситонфононным взаимодействием с продольными акустическими колебаниями.

т (1 П			я полос поглощения в КТ
-1 and -1 is -1 and -1 is	іпаметпы темпеі	п атупиого повелени	ія попос поглоніения в к І
таолица т тта	ipamerph remire	рат урного поведени	и полос поглощении в кт

Материал	$E_1(0),$	A_F ,	ħω,	$\beta_{\infty}, 10^{-4}$	Н (6.5 К),	Н (296 К),
	эВ	эВ	мэВ	эВ/К	мэВ	мэВ
КТ-1	2.72	0.09	15	5.13	302	281
KT-2	2.49	0.21	31	6.01	375	360
KT-3	2.75	0.06	14	3.45	325	312
KT-4	2.24	0.11	23	4.09	222	223
Объемный InP*	1.42	0.05	14	3.09	2	12

^{*}Ссылки на литературные источники приведены в диссертационной работе: https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4400

Рисунок 5а на примере КТ-1 демонстрирует температурное поведение полосы E_1 , которое характерно для всех образцов. На вставке спектры смещены по шкале энергий для возможности наглядного сравнения формы спектров. Обнаружено, что для первой экситонной полосы поглощения полуширина H не меняется в исследованном температурном интервале и составляет 291 (КТ-1), 375 (КТ-2), 315 (КТ-3) и 227 (КТ-4) мэВ. Оценки по данным независимых работ показали, что полученные значения типичны для InP/ZnS и, в то же время, на 1-2 порядка превышают аналогичную характеристику для объемных монокристаллов InP (Рисунок 56). Данный факт свидетельствует о неоднородном характере уширения полосы

оптического поглощения в исследуемых КТ, что является следствием распределения нанокристаллов по размеру, форме, стехиометрии, концентрации дефектов, локальному окружению и т.д.

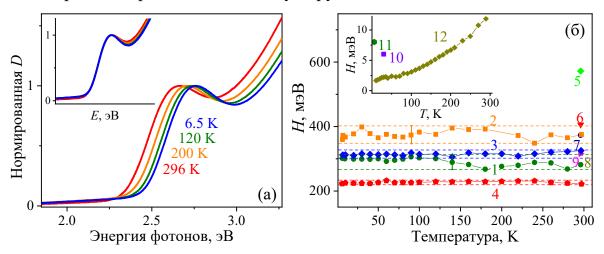


Рисунок 5 — (а) Нормированное поглощение КТ-1 в полосе E_1 при различных T и (б) значения полуширины H для различных модификаций InP. Эксперимент: 1 — КТ-1, 2 — КТ-2, 3 — КТ-3; 4 — КТ-4. Оценки по независимым данным (см. сноску к Таблице 1): 5—9 — КТ InP/ZnS; 10 — нанонити InP; 11,12 — объемный InP

Выполнено моделирование, позволяющее количественно описать температурное поведение первой экситонной полосы поглощения ансамблей КТ InP/ZnS (Рисунок 6), а также проанализировать вклады статического и динамического беспорядка в ее уширение. Численный эксперимент для ансамбля КТ с заданным распределением по размерам включал три этапа. Сначала полоса ОП при нулевой температуре формировалась набором гауссовых компонент, каждая из которых соответствовала подмножеству одинаковых по размеру нанокристаллов в

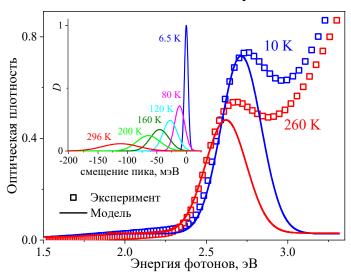


Рисунок 6 — Результаты моделирования полосы экситонного поглощения для КТ-1 в сравнении с экспериментальными данными. На вставке показано изменение с температурой пиков ОП для одиночного модельного нанокристалла

ансамбле. Согласно оценке на основе независимых работ, полуширина компонент составляла 6 мэВ. Затем рассчитывалось поведение отдельного гауссиана повышением c температуры, именно изменялись положение полуширина максимума, (Рисунок площадь вставка). В завершении при фиксированной температуре гауссовы компоненты суммировались И, таким образом, формировалась оптическая полоса экситонного поглощения для ансамбля КТ.

С использованием численного анализа обнаружено, что полуширина экситонной полосы поглощения для исследуемых ансамблей остается в температурном диапазоне 6.5–296 К несмотря постоянной значительное (до 73 мэВ) однородное уширение спектральных компонент для отдельных нанокристаллов. Проанализировано влияние на процессы уширения оптических полос статического структурного связанного с относительной шириной $\delta = \Delta a/a_m \cdot 100\%$ распределения f(a) (Рисунок 7a), где Δa – полуширина, a_m – мода. Показано, что при переходе от монодисперсного ансамбля нанокристаллов к распределению с $\delta = 11.1\%$, которое соответствует образцу KT-1, вклад динамического беспорядка в уширение полосы оптического поглощения уменьшается от 90 до 3%. Другие образцы КТ характеризуются еще большим значением в (Рисунок 76). Предложенный подход позволяет анализировать низкоразмерные системы, оптические характеристики которых чувствительны к распределению структурных параметров.

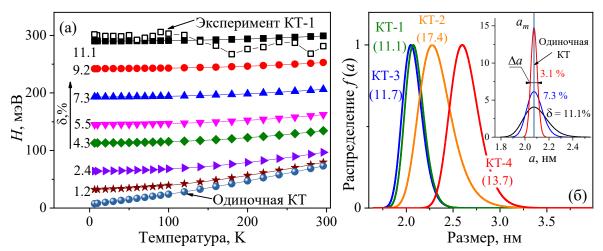


Рисунок 7 — (а) Расчетные температурные зависимости полуширины экситонной полосы ОП для модельных ансамблей КТ с различным распределением f(a) (цветные символы). (б) Расчетные распределения по размерам для исследуемых образцов, в скобках приведена оценка параметра δ . На вставке показаны размерные распределения с различными δ для модельных ансамблей КТ

Четвертая глава посвящена изучению температурных эффектов в процессах фотолюминесценции нанокристаллов InP/ZnS. Проанализированы возможная природа центров свечения, влияние разброса параметров КТ в ансамбле на механизмы температурного тушения наблюдаемых излучательных процессов.

Анализ измеренных спектров ФЛ позволяет заключить, что наблюдаемое свечение формируется двумя полосами E_x и E_d , которые обусловлены переходами с участием экситонных и дефектных состояний, соответственно (Рисунок 8а). На основе анализа независимых литературных данных 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 и другим структурным параметрам. Проанализировано температурное смещение экситонной полосы E_x в спектрах люминесценции (Рисунок 8б). Эффективная энергия фононов, ответственных за указанные процессы, составляет 9–16 мэВ, что согласуется со значением энергии продольных акустических колебаний в InP. Обнаружена температурная зависимость стоксова сдвига, которая может быть обусловлена проявлением тонкой структуры экситонных уровней (Рисунок 8б, вставка).

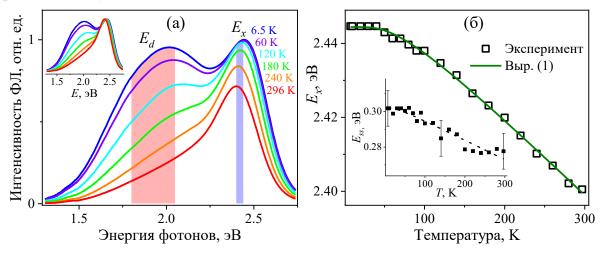


Рисунок 8 — (а) Спектры свечения КТ-3 для различных температур, измеренные при возбуждении фотонами 3.33 эВ. На вставке показаны изменения формы спектров. (б) Анализ температурных зависимостей $E_x(T)$ для экситонной ФЛ и $E_{ss}(T)$ для стоксова сдвига (вставка)

Интенсивность излучательной рекомбинации для исследуемых КТ существенно зависит от температуры (Рисунок 9, слева). Анализ изменения интенсивности в спектральных областях, соответствующих экситонной и дефект-связанной люминесценции КТ, осуществлялся в рамках модели Мотта с учетом разброса энергий активации тушения исследуемой ФЛ:

$$I(T) = I_0 \int_0^E \left[1 + p \exp\left(-\frac{E_q}{kT}\right) \right]^{-1} f(E_q) dE_q,$$

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

где I_0 — интенсивность свечения при $T\to 0$ K, отн.ед.; p — безразмерный предэкспоненциальный множитель, характеризующий отношение скоростей безызлучательного и излучательного процессов; $f(E_q)$ — плотность нормального распределения для энергии активации тушения, эВ; E_{qm} и H_q — параметры максимума и полуширины нормального распределения, соответственно.

Схематичное изображение энергетических уровней, вовлеченных в механизмы исследуемой люминесценции, представлено на Рисунке 10а. Известно, что взаимное расположение границ энергетических зон в InP и ZnS приводит к формированию квантовых точек ядро/оболочка I типа. При этом в ходе синтеза в ядре InP могут появиться дефекты замещения Zn_{In}, а на интерфейсе ядро/оболочка за счет неполной пассивации возникают оборванные связи индия DB_{In} и фосфора DB_{P} , которые создают соответствующие донорные акцепторные уровни. И Описанная совокупность уровней характерна для отдельного нанокристалла. В то же время исследуемые образцы представляют собой ансамбли КТ с разбросом различных структурных параметров, что приводит распределению указанных уровней по энергии и при анализе тушения ФЛ учитывалось с использованием эквивалентных зонных схем, изображенных на Рисунке 10б,в.

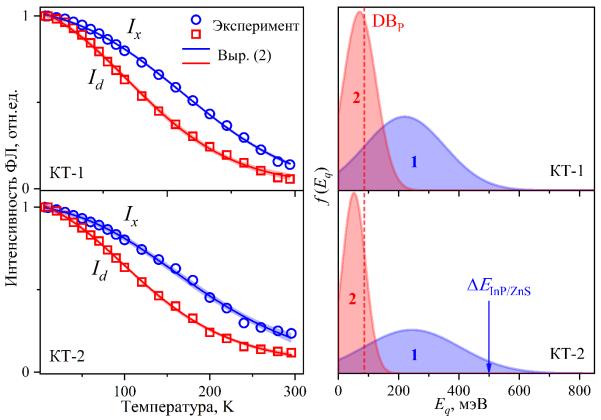


Рисунок 9 — Температурные зависимости интенсивности ФЛ для исследуемых КТ (слева) и модельные функции распределения энергии активации тушения для механизмов экситонного (1) и дефект-связанного (2) свечения (справа). Штриховая красная линия — известная теоретическая оценка 86 мэВ для энергетического барьера, соответствующего уровням оборванных связей фосфора

Полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных параметры модели (2) представлены в Таблице 2. Тушение экситонной люминесценции в исследуемых КТ реализуется за счет выхода электрона из ядра InP в оболочку ZnS в результате термической активации барьера $\Delta E_{\rm InP/ZnS}$, энергия которого в объемном случае составляет 500 мэВ и

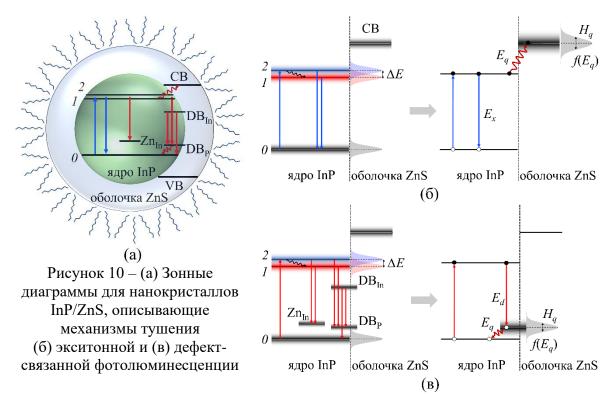


Таблица 2 – Модельные параметры температурного тушения для экситонной и дефектсвязанной люминесценции в InP/ZnS

Образец	Свечение	E_{qm} , мэ ${ m B}$	H_q , мэ B	δ, %
KT-1	E_x	220	310	12.1 тушение 9.8 свечение
	E_d	69	120	10.7 поглощение 11.1 размер
KT-2	E_x	244	376	15.6 тушение 14.6 свечение
	E_d	52	90	15.1 поглощение 17.4 размер
KT-3	E_d	61	98	11.7 размер
KT-4	E_d	52	72	13.7 размер

снижается в КТ под влиянием размерных эффектов, см. Рисунок 9 (справа). Значения относительной ширины δ для оптических полос (ОП и ФЛ) и для распределения энергии активации тушения экситонного свечения согласуются с величиной параметра δ для распределения КТ по размерам. Максимумы $f(E_q)$ для эмиссии E_d вполне соответствуют независимой теоретической оценке 86 мэВ для расстояния между основным (уровень 0) и дефектным (уровень 0) энергетическими состояниями в частично пассивированном кластере $(InP)_{34}(ZnS)_{46}$. Указанные дефекты могут выступать в роли центров рекомбинации в нанокристаллах InP/ZnS, что было нами подтверждено методом термостимулированной люминесценции со спектральным разрешением в диапазоне 7—340 K. Наблюдаемый TCЛ

отклик характеризуется максимумом в области 140 К и полушириной 95 К, а его спектральный состав хорошо согласуется с полосой E_d в спектрах ФЛ (Рисунок 11). ТСЛ спектры с высокой точностью описываются двумя полосами гауссовой формы, положение которых соответствует теоретическим расчетам для энергий переходов в нанокристаллах на основе InP с участием оборванных связей атомов индия DB_{In} и фосфора DB_P . Кроме того, в области низких температур наблюдалось длительное послесвечение образцов, спектральный состав которого аналогичен ТСЛ отклику, а кинетика затухания указывает на наличие двух оптически активных центров.

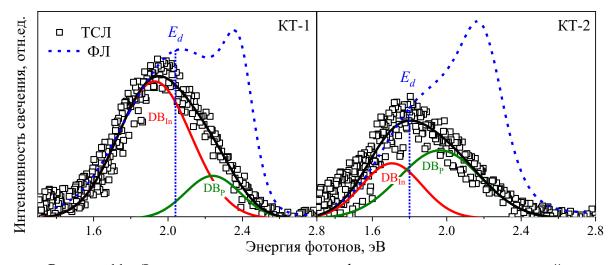


Рисунок 11 — Экспериментальные спектры фото- и термостимулированной люминесценции для InP/ZnS. Сплошная черная линия — результирующая аппроксимации спектра ТСЛ двумя компонентами гауссовой формы (сплошные цветные линии)

В пятой главе представлены результаты, посвященные синтезу нанолюминофоров на основе квантовых точек ядро/оболочка и наноструктурированного оксида алюминия. Проанализирован спектральный состав люминесценции полученных структур и рассчитаны их цветовые характеристики.

Создание композиционных нанолюминофоров проводилось путем иммобилизации КТ из растворов с различной концентрацией c на поверхности матриц оксида алюминия с нанопористой и губчатой морфологией. Синтез подложек осуществлялся двухэлектродной В электрохимической ячейке с термостатированием методом анодирования алюминия. Оксидные матрицы характеризуются доминирующей длиной волны излучения \(\lambda' \) в синей области, тогда как КТ обладают зеленым или желтым свечением с высокой чистотой цвета СР (Рисунок 12). Полученные позволяют настраивать цветность излучения структуры варьирования размера и концентрации осаждаемых нанокристаллов, а также условий синтеза оксидных матриц, создавая таким образом твердотельные эмиттеры для широкого диапазона длин волн от 320 до 830 нм. Показано, что на основе композиционных структур InP/ZnS@AAO можно изготавливать источники белого излучения различных оттенков с коррелированными цветовыми температурами T_C от 2850 до 9120 К (Таблица 3).

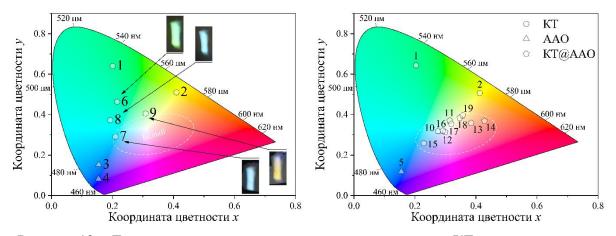


Рисунок 12 – Диаграммы цветности нанокомпозитов на основе КТ и нанопористого (слева) или губчатого (справа) оксида алюминия. Описание образцов в Таблице 3

Таблица 3 – Цветовые характеристики образцов InP/ZnS@AAO

Образец	КТ		Подложка AAO $(T { m ot} { m wura}, { m ^oC})$	λ', нм	<i>CP</i> , %
1	KT-1		_	528	64
2	KT-2		_	569	77
3	_		нанопористая (500)	477	78
4	_		нанопористая (700)	467	88
5	_		губчатая (без отжига)	473	82
Образец	КТ	с, Подложка AAO мг/мл (Т отжига, °C)		λ', нм	<i>CP</i> , %
6	KT-1	40	нанопористая (500)	507	36
7	KT-2	48	нанопористая (500)	487	45
8	KT-1	40	нанопористая (700)	495	45
15	KT-2	10	губчатая (без отжига)	482	42
Образец	КТ	<i>c</i> , мг/мл	Подложка ААО (<i>T</i> отжига, °C)		, K
9	KT-2	48	нанопористая (700)	6217	
10		4		9123	
11		8		6206	
12	KT-1	10		7512	
13		20	py 6 years a	3745	
14		40	губчатая (без отжига)	2847	
16	KT-2	20	(осз отжига)	7922	
17		30		6071	
18		40		5029	
19		48		4785	

- **В заключении** сформулированы 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 $\beta = 3.45 - 6.01 \cdot 10^{-4}$ 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 монокристаллах InP. поглощения В объемных Установлено, 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 δ 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.
- процессов Ha основе анализа температурного тушения наблюдаемой ФЛ предложены зонные схемы и механизмы тушения дефект-связанного свечения гауссова В рамках распределения $f(E_a)$ 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_P . 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.
- квантовых Путем осаждения точек InP/ZnS нанопористого синтезированы нанолюминофоры оксида алюминия InP/ZnS@AAO. Полученные структуры позволяют настраивать цветность излучения в видимом диапазоне путем варьирования размера концентрации осаждаемых нанокристаллов, а также условий синтеза оксидных матриц. Показано, что на основе структур InP/ZnS@AAO могут перспективные источники белого излучения коррелированной цветовой температурой от 2850 до 9120 К.

дальнейшей разработки Перспективы 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 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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

- 1. 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.-1,36 п.л./0,45 п.л. (Web of Science, Scopus).
- 2. 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.-No.1.-P.012015.-0,29 п.л./0,10 п.л. (Scopus).
- 3. 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. Р. 716. 1,07 п.л./0,54 п.л. (Web of Science, Scopus).
- 4. 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.-0,46 п.л./0,15 п.л. (Web of Science, Scopus).
- 5. 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.-N 1. -P.012003.-0,39 п.л./0,13 п.л. (Web of Science, Scopus).
- 6. 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. 0,58 п.л./0,19 п.л (Web of Science, Scopus).
- 7. 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.-T.43.-№ 6.-C.39-47.-0,37 п.л./0,12 п.л. [Savchenko S. S. Temperature dependence of the optical absorption spectra of InP/ZnS quantum dots / S. S. Savchenko, A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein // Technical Physics Letters. -2017.-V.43.-№ 3.-P.297-300 (Web of Science, Scopus)].
- 8. 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.-N 1. -P.012151.-0.36 п.л./0.12 п.л. (Web of Science, Scopus).
- 9. 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.-0,24 п.л./0,08 п.л (Web of Science, Scopus).

Свидетельства о государственной регистрации программ для электронных вычислительных машин:

- 10. 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.
- 11. Виртуальный прибор для управления температурным режимом работы гелиевого криостата «VI CrioCon» : 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:

12. 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. – 1,97 п.л./0,66 п.л.

Кроме того, имеются 22 публикации в сборниках трудов и тезисов докладов международных и всероссийских конференций.