

**Магарян Константин Арутюнович**

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
НАНОКОМПОЗИТОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdSe,  
ВЫРАЩЕННЫХ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ  
АЛКАНОАТА КАДМИЯ**

Специальность 01.04.05 – Оптика

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук  
Васильева Ирина Александровна

**Научный консультант:**

доктор физико-математических наук  
Наумов Андрей Витальевич

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>Глава 1. Квантовые точки: специфические свойства, способы синтеза и методы исследования (обзор литературы)</b> .....	<b>11</b>
1.1 Квантоворазмерный эффект .....	11
1.1.1 Размерный эффект в полупроводниковых наноструктурах .....	12
1.1.2 Оптические свойства полупроводниковых наноструктур .....	15
1.1.3 Эффект мерцания люминесценции квантовых точек .....	22
1.2 Синтез полупроводниковых квантовых точек .....	25
1.2.1 Методики получения полупроводниковых нанокристаллов .....	25
1.2.2 Создание квантовых точек различной конфигурации .....	29
1.2.3 Квантовые точки в матрицах .....	32
1.3 Методы исследования квантовых точек .....	38
1.3.1 Микроскопия как метод исследования квантовых точек .....	38
1.3.2 Оптическая спектроскопия квантовых точек .....	40
1.3.3 Люминесцентная наноскопия одиночных квантовых объектов .....	43
1.4 Выводы к главе 1 .....	44
<b>Глава 2. Экспериментальные методы и объекты исследования</b> .....	<b>46</b>
2.1 Объекты исследования .....	46
2.1.1 Синтез квантовых точек .....	46
2.1.2 Поликристаллический порошок с квантовыми точками .....	48
2.1.3 Застеклованный композит с квантовыми точками .....	50
2.2 Оптическая спектроскопия с квазимонохроматическим возбуждением .....	50
2.3 Криогенная лазерная люминесцентная спектроскопия .....	52
2.4 Сканирующая конфокальная люминесцентная микроскопия .....	54
2.5 Конфокальная спектромикроскопия одиночных квантовых излучателей и малых агломератов .....	56
2.6 Просвечивающая электронная микроскопия .....	59
2.7 Выводы к главе 2 .....	59
<b>Глава 3. Макроскопические спектральные характеристики наноконпозиитов с квантовыми точками</b> .....	<b>60</b>
3.1 Спектры поглощения и люминесценции при комнатной температуре .....	60
3.1.1 Спектры поглощения .....	60

3.1.2	Спектры люминесценции .....	63
3.2	Спектральные измерения при криогенных температурах .....	67
3.2.1	Спектры люминесценции .....	67
3.2.2	Спектры поглощения и возбуждения флуоресценции .....	69
3.3	Теоретическая модель .....	71
3.4	Выводы к главе 3.....	74
<b>Глава 4.</b>	<b>Неоднородности в структуре стеклованного нанокompозита с нанокристаллами CdSe в мезо- и микроскопическом масштабе.....</b>	<b>76</b>
4.1	Люминесцентная спектроскопия в мезомасштабе.....	76
4.1.1	Спектроскопия при комнатной температуре .....	76
4.1.2	Температурные зависимости спектров люминесценции.....	80
4.2	Теоретическое описание спектров .....	84
4.2.1	Электрон-фононное взаимодействие.....	84
4.2.2	Энергетическая диаграмма и кинетические уравнения.....	85
4.2.3	Особенности экситонных полос поглощения при разных температурах	87
4.3	Спектрально селективное микротомографирование .....	88
4.4	Выводы к главе 4.....	92
<b>Глава 5.</b>	<b>Микроскопическая природа неоднородного уширения спектров люминесценции нанокompозита .....</b>	<b>93</b>
5.1	Электронная микроскопия .....	93
5.2	Люминесцентная наноскопия квантовых точек и их малых агломератов .....	96
5.3	Спектральная динамика .....	100
5.3.1	Мерцающая люминесценция.....	100
5.3.2	Спектральная диффузия.....	102
5.4	Люминесцентная спектроскопия наноразмерных областей.....	104
5.5	Выводы к главе 5.....	108
<b>Заключение .....</b>	<b>109</b>	
<b>Список обозначений.....</b>	<b>110</b>	
<b>Публикации автора по теме диссертационного исследования .....</b>	<b>111</b>	
<b>Литература.....</b>	<b>115</b>	
<b>Список иллюстраций.....</b>	<b>122</b>	

## Введение

Полупроводниковые нанокристаллы или квантовые точки (КТ, Quantum Dots, QDs) – одни из самых интересных и перспективных объектов для исследования в разных отраслях наук от материаловедения до медицины. Полупроводниковые нанокристаллы и композиты на их основе находят применение в фотовольтаике, в оптоэлектронике для создания нового поколения светодиодов [1], в качестве основы активных сред для лазерной генерации [2]. Они имеют на порядок более высокое по сравнению с красителями значение коэффициента молярной экстинкции, большую фотостабильность, сохраняющуюся при высоких плотностях мощности возбуждения, что позволяет использовать квантовые точки в качестве высокоэффективных люминесцентных меток. Таким образом, во многих случаях квантовые точки успешно заменяют органические люминофоры [3]. Поскольку уникальные свойства квантовых точек обусловлены эффектом размерного квантования, появляется возможность управляемого синтеза таких объектов с заданными свойствами. Простота в управлении размерами нанокристаллов и их яркая люминесценция являются хорошей платформой для использования в прикладных науках. Кроме того, квантовые точки, будучи внедренными в твердые среды, широко используются в качестве модельных объектов для изучения квантоворазмерных эффектов в полупроводниковых квазиуменьмерных системах.

При всем многообразии полупроводниковых наночастиц, на основе которых уже создано большое количество компонентов для электронных устройств, постоянно происходит поиск материалов с улучшенными характеристиками. В индустрии быстро нарастают темпы использования наноматериалов, что в свою очередь стимулирует развитие методов синтеза для создания новых объектов. Создание новых квантово-размерных структур требует ясного понимания внутреннего устройства протекающих квантово-механических процессов. Очень важно правильно подобрать условия синтеза и среду для роста для того, чтобы сократить количество внутренних дефектов. Несмотря на большие усилия направленные на развитие разных методик синтеза, точные механизмы роста нанокристаллов по-прежнему плохо изучены. Оптимизация процесса

создания квантовых точек на всех этапах будет определять скорость развития прикладных наук использующих квантоворазмерные объекты.

Перспективным направлением получения наноразмерных материалов является использование структурированных сред-матриц. К ним относятся цеолиты, молекулярные сита, мицеллы/микроэмульсии, гели, полимеры, стекла и жидкие кристаллы. При этом одновременно с разработкой методов синтеза квантовых точек решается важнейшая актуальная задача управляемого (контролируемого) внедрения наночастиц в разные среды для создания новых композитных материалов.

Среди большого разнообразия квантовых точек одним из наиболее исследованных и популярных объектов являются нанокристаллы на основе халькогенидов металлов, в частности квантовых точек с излучающим ядром CdSe. Основными преимуществами таких объектов являются их высокие оптическая и химическая стабильность. К настоящему времени при производстве подобных квантовых точек используются различные методики: эпитаксиальный рост, коллоидный синтез, темплатный синтез в наноструктурированных матрицах и пористых материалах. При этом производство квантовых точек встречает ряд сложностей, связанных с неидеальностью характеристик созданных нанокристаллов: наличие внутренних и поверхностных дефектов, дисперсия размеров и формы КТ, агломерирование отдельных квантовых точек в комплексы и т.п.

Среди методов характеристики синтезированных квантовых точек особое место занимают спектроскопические методики, поскольку внутри и межмолекулярные взаимодействия в квантовых точках, их ансамблях и композитах на основе квантовых точек будут приводить к изменению их спектрально-люминесцентных характеристик. В частности, наличие узкого пика в спектре люминесценции и его положение позволяет характеризовать экситонные возбуждения в исследуемых средах, дисперсия размеров нанокристаллов будет приводить к дополнительному уширению спектра люминесценции ансамбля квантовых точек; наличие дефектов в структуре квантовых точек приводит к появлению рекомбинационной полосы в спектре люминесценции ансамбля квантовых точек, к уменьшению эффективного квантового выхода, а также к наличию эффекта мерцания в спектрах одиночных квантовых точек. Таким образом, спектроскопические методики дают возможность оценки эффективности того или иного

метода синтеза квантовых точек, характеристики синтезированных объектов и выработки рекомендаций по совершенствованию методики синтеза.

Одним из современных методов синтеза квантовых точек является метод темплатного синтеза внутри ионных термотропных жидкокристаллических матриц алканоатов металлов [4]. Наноконпозиты, кристаллизованные из жидкокристаллической фазы ионных алканоатов металлов представляют собой оптически анизотропные стекла с застабилизованными квантовыми точками. Ожидается, что данная методика позволит контролируемым образом выращивать квантовые точки с малой дисперсией размеров [5]. Здесь термотропная фаза жидкого кристалла выступает в роли нанореактора, внутри которого происходит синтез, стабилизация и самоорганизация наночастиц, благодаря тому, что синтез происходит в многоуровневой смектической матрице. Управляя процессом роста квантовых точек в такой матрице, можно синтезировать материалы высокого качества с необходимой ориентацией наночастиц. Методы темплатного синтеза, становясь все более популярными в различных приложениях, требуют наличия «обратной связи» в виде характеристики синтезированных материалов методами люминесцентной спектроскопии. Все выше сказанное определяет **актуальность** настоящего диссертационного исследования.

**Цель данного исследования** – установление спектрально-люминесцентных свойств наноконпозитов с квантовыми точками селенида кадмия CdSe, синтезированных в жидкокристаллической мезофазе алканоата кадмия.

#### **Основные задачи работы:**

1. Получить спектры люминесценции наноконпозитов на основе квантовых точек CdSe в стеклованных матрицах Cd-алканоатов широком диапазоне температур и исследовать температурные зависимости спектрально-люминесцентных свойств исследуемых объектов.
2. Определить структурные особенности исследуемых материалов в мезоскопическом (~мкм) масштабе, выявить закономерности, определяющие влияние структурных дефектов на спектрально-люминесцентные свойства наноконпозита.
3. Исследовать распределение нанокристаллов в свободных от дефектов областях наноконпозита в зависимости от условий синтеза исследуемых объектов.

4. Выявить микроскопическую природу формирования спектров люминесценции нанокompозитов на уровне отдельных излучающих наночастиц (квантовых точек).

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Данные о спектрально-люминесцентных свойствах нанокompозитов с квантовыми точками CdSe в матрицах Cd-алканоата свидетельствуют о наличии независимой от температуры рекомбинационной и температурно зависимой экситонной люминесценции, при этом температурная зависимость положения экситонного максимума в спектрах описывается в рамках моделей, учитывающей электрон-фононное взаимодействие в нанокристаллах.
2. Температура синтеза нанокристаллов CdSe в жидкокристаллической фазе Cd-алканоата определяет не только их характерный размер, но и пространственное распределение / агломерирование квантовых точек в мезоскопической структуре матрицы, а также количество собственных дефектов в квантовых точках, являющихся причиной увеличения относительного вклада рекомбинационной люминесценции в спектре композита.
3. Спектры люминесценции нанокompозитов на основе застеклованных Cd-алканоатов с нанокристаллами CdSe уширены неоднородно, при этом спектры отдельных квантовых точек CdSe распределены в широком диапазоне длин волн и подвержены процессам спектральной диффузии.

**Научная новизна работы:**

1. Впервые зарегистрированы спектры поглощения и люминесценции стеклованных нанокompозитов с квантовыми точками CdSe размерами 1, 1.8 и 2.3 нм при  $T = 300, 77, 4.2$  К в макроскопическом масштабе.
2. Предложена новая кинетическая модель, способная количественным образом описать зарегистрированные спектры люминесценции.
3. Впервые получены спектрально-люминесцентные данные о структурировании композитов CdSe/Cd-алканоат в мезоскопическом масштабе, пространственном распределении и агломерировании квантовых точек в структуре матрицы.

4. Впервые прояснена роль зависящих от температуры синтеза неоднородностей структуры нанокompозита в макро-, мезо- и наномасштабах в наблюдаемом соотношении рекомбинационной и экситонной люминесценции образца.
5. Впервые получены данные о спектрально-люминесцентных характеристиках изолированных квантовых точек в исследованных нанокompозитах и их динамике, что позволило выявить неоднородную природу уширения спектров нанокompозитов.

#### **Практическая значимость работы:**

Основными преимуществами для потенциального прикладного применения исследованных полупроводниковых нанокристаллов и композитов на их основе является возможность управляемого синтеза новых материалов с заданными спектрально-люминесцентными и структурно-пространственными характеристиками. Синтезируемые таким образом материалы (квантовые точки в застеклованных жидкокристаллических матрицах) представляют интерес для создания новых оптоэлектронных устройств, эффективных фотовольтаических элементов, маркерных наночастиц для задач люминесцентной наноскопии, источников неклассического света, в качестве рабочей среды в твердотельных лазерах нового поколения.

#### **Достоверность** полученных результатов обеспечивается:

Современным уровнем используемого оборудования и высокой точностью спектральных измерений.

Согласием результатов полученных в ходе исследований с экспериментальными результатами других авторов, опубликованными в научной литературе.

**Апробация работы.** Результаты диссертации прошли апробацию на международных и российских конференциях:

1. Международная конференция *XXI Galina Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*. Крым, Украина, 22–29 сентября 2013 г.
2. Всероссийская конференция *XVII Всероссийская молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия»*. Казань, Россия, 14–16 октября 2013 г.



3. Всероссийская конференция *XIV Всероссийская научная школа-семинар «Волновые явления в неоднородных средах»*. Можайск, Россия 26–31 мая 2014 г.
4. *17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014) 17-ая Международная конференция по люминесценции и оптической спектроскопии конденсированного состояния*. Wrocław, Poland, 13–18 июля 2014 г.
5. Международная конференция *XVIII Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия»*. Казань, Россия, 27–29 октября 2014 г.
6. Всероссийская конференция *XV Всероссийская научная школа-семинар «Физика и применение микроволн»*. Можайск, Россия, 1–6 июня 2015 г.
7. Международная конференция *IV Международная конференция «Теоретическая физика и ее приложения»*. Москва, Россия, 3–6 июля 2015 г.
8. Международная конференция *Международная молодежная научная школа «XII Международные чтения по квантовой оптике» (IWQO-2015)*. Троицк, Москва, Россия, 11–16 августа 2015 г.
9. Всероссийская конференция *XIII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике*. Самара, Россия, 11–14 ноября 2015 г.
10. Всероссийская конференция *XXV Съезд по спектроскопии*. Троицк, Москва, Россия, 3–7 октября, 2016 г.
11. Международная конференция *XX Юбилейная Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия»*. Казань, Россия, 18–20 октября 2016 г.
12. Международная конференция *XI Международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2017)*. Светлогорск Калининградской обл. 16–21 сентября 2017 г.
13. Международная конференция *XXI Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия»*. Казань, Россия, 17–19 октября 2017 г.

Представленные по материалам диссертации доклады были **отмечены наградами:**

Грамота за лучший доклад на школе-семинаре "Физика и применение микроволн" имени профессора А.П. Сухорукова ("ВОЛНЫ-2015").

Диплом 3 степени на конкурсе научных работ молодых ученых Молодежной научной школы Актуальные проблемы квантовой оптики 2015.

Диплом за 1 место на молодежном самарском конкурсе-конференции научных работ по оптике и лазерной физике 2015.

#### **Личный вклад автора.**

Все представленные в диссертации экспериментальные результаты были получены лично или при непосредственном участии автора. Автором была произведена их обработка и анализ, подготовка материалов к публикации.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. В.В. Федянину и к.ф.-м.н. М.А. Михайлову за помощь в разработке теоретических моделей, представленных в главах 3 и 4 диссертации, а также к.ф.-м.н. К.Р. Каримуллину и к.ф.-м.н. И.Ю. Еремчеву за помощь в проведении сложных экспериментов, описанных в главе 2 диссертации, и переданный ценный опыт и знания.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в **20** печатных работах, **9** из которых – статьи в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и индексируются в базах WOS и SCOPUS, **11** работ – статьи в журналах и тезисы докладов в сборниках трудов международных и всероссийских научных конференций. Соответствующие списки работ приведены в конце автореферата.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка обозначений, списка иллюстраций и списка цитируемой литературы.

Работа изложена на 125 страницах текста, содержит 43 рисунка и список литературы из 117 наименований.

## **Глава 1. Квантовые точки: специфические свойства, способы синтеза и методы исследования (обзор литературы)**

### **1.1 Квантоворазмерный эффект**

На сегодняшний день исследование материалов, размеры которых не превышают хотя бы по одному из своих направлений 100 нм, принято относить к области нанотехнологий. С середины прошлого века изучение углеродных материалов, а затем металлических и полупроводниковых, привело к выводам о том, что известные материалы, взятые в микроскопических объемах, меняют свои физические, химические, функциональные свойства [6]. Исследование новых свойств необходимо как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Последнее десятилетие XX века отмечено интенсивным ростом числа работ в области нанотехнологий. Этому в значительной мере способствовало развитие материально-прикладной базы для проведения исследований физических явлений в наноразмерном масштабе. Полученные результаты показали, что многие свойства, например, оптические, электронные, магнитные, у объемных материалов сильно отличаются от этого же материала, взятого в микрообъеме [7, 8]. Дальнейшее развитие исследований в области нанотехнологий возможно только при параллельной модернизации методов синтеза наноструктур сопряженной с развитием методологии исследований. Развитие способов синтеза позволяет улучшить характеристики существующих наноразмерных структур, а также создавать новые гибридные материалы. Подобные гибридные структуры уже используются в прикладных коммерческих разработках ведущими международными компаниями. Принципиально важно при этом развивать методики синтеза наноструктур, для получения объектов сложной заданной формы, т.к. развитая структура на атомарном уровне также вносит свой вклад в свойства материала. Усовершенствование методологической и экспериментальной базы сделает возможным изучить процессы, происходящие на уровне единичных молекул и атомов, что в свою очередь внесет огромный вклад в фундаментальную область физических знаний.

Квантово-размерному эффекту характерно не только ограничение поперечных размеров. Он также проявляет себя в изменении свойств материала при приложении внешних полей или внедрение химических примесей. Также возможно и внутреннее влияние квантово-размерного эффекта при возникновении отличных от объемного материала сил электронного взаимодействия (в т.ч. локальных полей), кристаллической структуры и т.п. Поэтому представляет интерес рассмотреть квантово-размерный эффект применительно к полупроводниковым структурам.

### **1.1.1 Размерный эффект в полупроводниковых наноструктурах**

Начиная с 1981 года, с работы Л.И.Екимова, А.А.Онущенко [9], являющейся основополагающей в области исследований, посвященных полупроводниковым структурам с размерами десятки ангстрем, количество работ по исследованию микро- и наноразмерных структур постоянно увеличивается. Вскоре, на основе исследований наноразмерных полупроводников был сделан вывод о модификации электронных уровней вещества при переходе от объемного материала к нанокристаллам [10-12]. Позже это явление получило название квантово-размерного эффекта [6]. Квантово-размерный эффект проявляется при понижении хотя бы одного из геометрических размеров вещества до размеров десятков нанометров. В этих условиях электронная подсистема становится дискретной. Еще позже стало понятно, что степень дискретности можно управлять при помощи химических методов, меняя размеры и форму структур. Благодаря этому эффекту полупроводниковые нанокристаллы размером от единиц до нескольких десятков нанометров способны перекрыть своим излучением всю видимую и ближние ультрафиолетовые (УФ) и инфракрасные (ИК) области [13].

Вариации полупроводниковых квантовых структур сводятся к трем основным группам, отличающимся размером области локализации свободных носителей заряда: структуры ограниченные собственными размерами в трех измерениях – т.н. квантовые точки (КТ) или 0D структуры; ограниченные в двух плоскостях – квантовые нити или проволоки или 1D структуры, ограниченные только по одному измерению – квантовые

ямы (2D структуры) [14] (Рис. 1.1). Внутри каждой группы можно обнаружить множество гетероструктур, отличных друг от друга как по конфигурации, так и по функциональным качествам. К примеру, квантовые ямы могут быть закручены в спирали [15], квантовые проволоки могут иметь разную ширину запрещенной зоны в зависимости от радиуса цилиндра, а КТ могут представлять собой не только классические сферы, но и тетраподы [16].

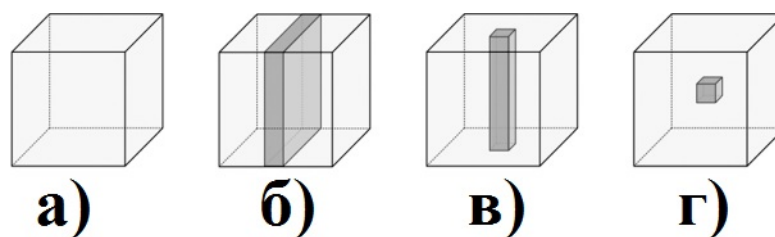


Рис. 1.1. Схематическое изображение наноструктур ограниченных в пространстве своими размерами: а) объемный полупроводник, б) квантовая яма, в) квантовая проволока, г) квантовая точка.

Для объемных полупроводников характерна квадратичная зависимость плотности электронных состояний от энергии. В полупроводниковом объемном кристалле энергетический спектр представляет собой непрерывную зонную структуру. Большое количество атомов кристалла полупроводника, каждый со своими энергетическими уровнями вкуче создают непрерывный энергетический спектр. При уменьшении линейных размеров нанокристалла квазинепрерывные энергетические состояния объемного материала становятся дискретными. Для нанокристаллов энергетический спектр электронов ограничен в трех измерениях, для квантовых ям движение электронов становится двумерным, для проволок – одномерным (Рис. 1.2). Электроны, приобретая дискретные значения энергии, начинают вести себя так, как если бы они принадлежали одиночному атому, а не находятся в объемной толще полупроводника. По этой причине КТ называют искусственными атомами, т.к. их энергетический спектр подобно атомам представляет собой набор расщепленных состояний (уровней), отделенных друг от друга зонами запрещенных состояний.

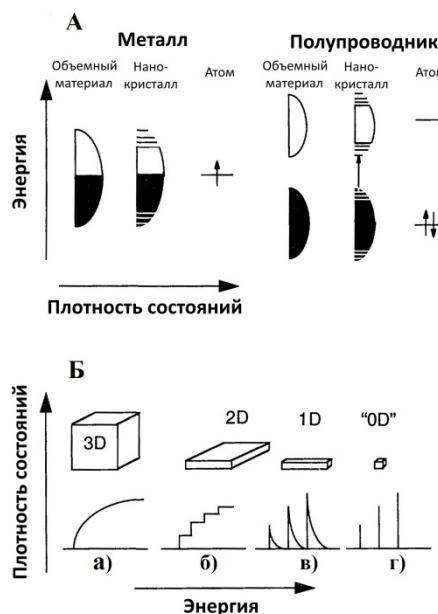


Рис. 1.2. Снизу на схеме изображена плотность состояний различных квантовых объектов, как функция энергии: а) объемный полупроводник, б) квантовая проволока, в) квантовая нить, г) квантовая точка. Взято для иллюстрации (с переводом на русский язык) из [6].

Уравнение, описывающее величину энергии влияния квантоворазмерного эффекта:

$$E_{confinement} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} \quad (1.1)$$

В формуле (1.1)  $m_e$  - эффективная масса электрона,  $m_h$  - эффективная масса дырки,  $\mu$  - приведенная масса электрон-дырочной пары,  $a$  - радиус нанокристалла.

По формуле (1.2) можно определить влияние квантоворазмерного эффекта на величину запрещенной зоны по соотношению размера нанокристалла и величины

$$a_b^* = a_b \epsilon_r \left( \frac{m}{\mu} \right) \quad (1.2)$$

экситона Бора для данного материала:

$a_b^*$  - радиус экситона Бора,  $a_b$  - радиус экситона (около 0.53 Å),  $\epsilon_r$  - диэлектрическая постоянная для данного вида полупроводника.

Радиус экситона Бора - это расстояние между электроном в валентной зоне, в которую он перешел, получив внешнюю энергию, и вакансией - «дыркой», оставленной им в зоне проводимости как связанной пары - экситона. Если размер КТ и размер экситона Бора одного порядка, то квантоворазмерный эффект проявляется слабо. В

режиме сильного проявления квантоворазмерного эффекта радиус экситона Бора должен превышать радиус КТ на порядок.

$$E_{exciton} = -\frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{\mu}{m_e} R_y \quad (1.3)$$

Здесь  $R_y$  – постоянная Ридберга. Дополнительный энергетический вклад вносит энергия Кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой.

Суммарная энергия фотона, возникающего вследствие распада электрон дырочной пары:

$$E_{total} = E_{bandgap} + E_{confinement} + E_{exciton} = E_{bandgap} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{\mu}{m_e} R_y \quad (1.4)$$

Где  $E_{bandgap}$  – ширина запрещенной зоны.

Собственные размеры полупроводниковых наноструктур определяют силу действия квантово-размерного эффекта, который в свою очередь связан с радиусом экситона Бора для конкретного материала. В зависимости от величины этого радиуса можно говорить о сильном или слабом проявлении эффекта квантового ограничения для того или иного размера нанокристалла. Так, к примеру, для сульфида кадмия (CdS) радиус экситона Бора составляет 3.2 нм и для частиц размером от 2 до 10 нм эффект ограничения будет средним или сильным [17], для селенида кадмия (CdSe) радиус равен 5.6 нм [18], для нанокристаллов меньшего размера эффект ограничения будет сильным.

Управляя размером нанокристалла при помощи методов синтеза, можно управлять эффективной шириной запрещенной зоны, а значит – можно управлять и энергией излучающихся фотонов. Благодаря этой особенности, нанокристаллы стали исключительно перспективным материалом в фотонике и квантовой оптике.

### 1.1.2 Оптические свойства полупроводниковых наноструктур

Нанокристаллы обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными эффектом размерного квантования. Уменьшение нанокристалла до размеров, сопоставимых с областью локализации электрон-дырочной пары, влияет на его оптические характеристики. Чем сильнее ограничена своими поперечными

размерами область для свободного движения носителей заряда в нанокристалле, тем сильнее проявляется эффект пространственного ограничения. Это, в свою очередь, ведет к увеличению запрещенной зоны в наноразмерном полупроводнике [10, 11]. Эффект пространственного ограничения приводит к квантованию электронных уровней в самом простом случае, когда размер наночастицы становится сравнимым с размером радиуса экситона Бора для данного полупроводника. Радиус экситона индивидуален для каждого типа полупроводника. Поскольку в объемном полупроводнике нет определенных состояний энергии – образовавшийся в таких условиях экситон является свободным и может передвигаться во всем объеме полупроводника, размер которого во много раз больше размера экситона. В случае квантового ограничения размеры полупроводника сравниваются с размерами экситона. Так происходит из-за количества атомов, из которых состоит полупроводник. Если для объемного материала количество атомов в составе кристалла не влияет на величину запрещенной зоны, то в нанокристалле, атомов – счетное количество. Каждый из атомов вносит действительный вклад в энергетическую структуру нанокристалла. Уменьшение или увеличение радиуса нанополупроводника даже на 1 Å вносит поправку в зонную структуру, что в свою очередь сказывается на оптических свойствах. Как правило, в КТ радиус экситона Бора находится в пределах от 1 до 10 нм, что на порядок превышает постоянную кристаллической решетки для соответствующего объемного полупроводника. За счет такой разницы для описания подобной квантовой системы можно использовать приближение эффективной массы. При таком рассмотрении экситонные подуровни будут рассчитываться как электронные орбитали водородоподобного атома. В случае, когда размер КТ меньше 1 нм, необходимо переходить к другим методам: метод функционала плотности, приближение линейной комбинации атомных орбиталей.

Величина запрещенной зоны в полупроводниковом нанокристалле связана с количеством атомов, из которых состоит нанокристалл. Чем меньше атомов в составе – тем меньше радиус наночастицы, тем сложнее перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости. По этой причине энергия аннигилирующей электрон-дырочной пары связана с размером КТ. Так различают проявление сильного и слабого эффекта пространственного ограничения. В первом приближении энергия запрещенной зоны обратно пропорциональна радиусу КТ (Рис. 1.3).



Квантоворазмерный эффект влияет на оптические характеристики нанокристаллов в двух направлениях. Во-первых, о чем уже было сказано, сильное проявление этого эффекта модифицирует зонную структуру наночастицы. Во-вторых, при понижении размеров нанокристалла менее размеров радиуса экситона Бора – начинают проявляться поверхностные эффекты, возникающие на интерфейсе (оболочке) наноструктуры [19, 20].

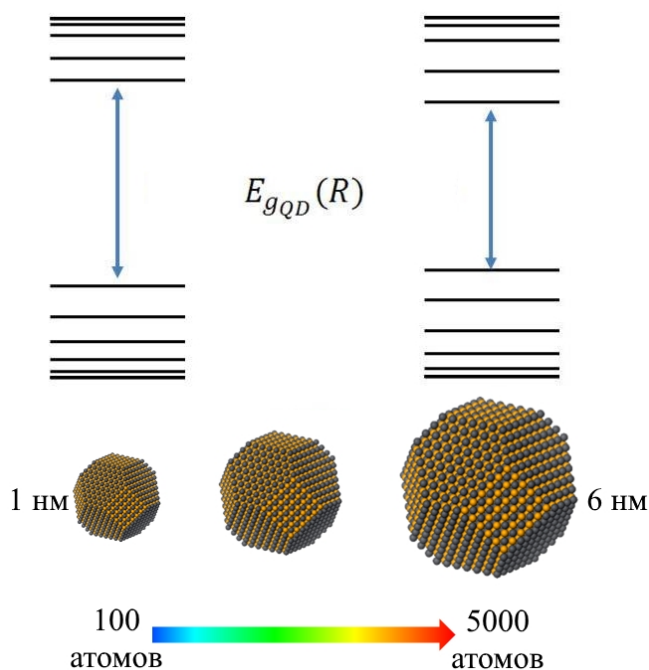


Рис. 1.3. Схема, иллюстрирующая связь между шириной запрещенной зоны ( $E_{g_{QD}}$ ) и размером нанокристалла.

Эффект квантового ограничения, появляющийся вследствие изменения размера полупроводниковой частицы, приводит к сдвигу в высокоэнергетическую коротковолновую область спектры поглощения и связанные с ними спектры люминесценции. В случае увеличения размеров нанокристалла энергия движения носителей заряда уменьшается, что приводит к сдвигу спектров в длинноволновую область. В этом заключается уникальное свойство КТ, позволяющее получать линии в спектре люминесценции с длиной волны, которой можно управлять, меняя размеры частиц. По мере увеличения размеров, сопоставимых с длиной волны Де-Бройля, дискретные состояния энергии сливаются в непрерывные области, характерные для объемных полупроводников.

На Рис. 1.4 приведены типичные спектры поглощения и фотолюминесценции полупроводниковых нанокристаллов.

В длинноволновой части спектра поглощения, как правило, можно наблюдать максимум (т.н. первый экситонный пик), относящийся к переходу электронов, занимающих наивысшее положение в валентной зоне, на нижний уровень в зоне проводимости. При уменьшении длины волны возбуждающего излучения эффективность поглощения, обычно возрастает, при этом в ряде случаев в спектре удается идентифицировать пики (максимумы), соответствующие следующим уровням квантования. При дальнейшем увеличении энергии фотонов возбуждающего излучения электроны будут занимать высокоэнергетические уровни в зоне проводимости. Излучение же в идеальном нанокристалле будет происходить только с самого низкоэнергетического экситонного уровня (переход нанокристалла из более высокоэнергетических состояний на нижний уровень происходит по безызлучательным каналам), по этой причине в спектре люминесценции идеального нанокристалла будет наблюдаться только один узкий экситонный пик, соответствующий энергии экситона.

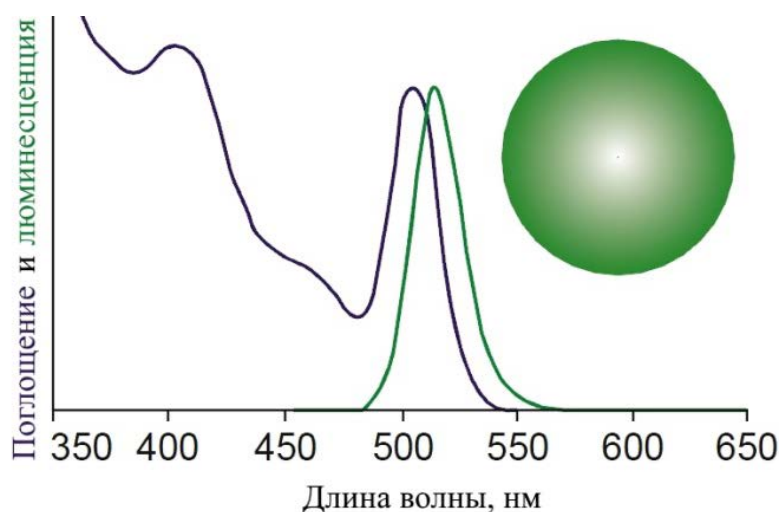


Рис. 1.4. Характерные спектры поглощения (синяя кривая) и люминесценции (зеленая кривая) полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек). Взято из [21].

Как видно из характерного («идеального») спектра поглощения нанокристаллов на Рис. 1.4 кривая поглощения имеет в длинноволновой области спектра максимум, ответственный за образование связанной пары, соответствующей размеру нанокристалла. Данная полоса похожа на максимум в спектре люминесценции, как по форме, так и по своей ширине. По данным спектрам можно судить о количественном составе излучающих центров, их среднем размере и концентрации. Кривая поглощения продолжается до ультрафиолетовой области, где располагается еще один максимум.

Этот максимум появляется в спектре вследствие перехода электрона на более высокие уровни в зоне проводимости.

В подобном соотношении спектров поглощения и люминесценции заключается главное преимущество полупроводниковых КТ по отношению к молекулам органических красителей, которым присущи зеркально симметричные (в значительной мере) сопряженные спектры, что в свое время было отмечено в правиле Левшина. В связи с особенностями спектров органических флуорофоров их использование в качестве люминесцентных меток вызывает значительные трудности (подбор источников света для возбуждения люминесценции, селекция по спектральному составу излучения и т.п.). Этому недостатка лишены КТ, имеющие возрастающие в сторону УФ области спектра широкие полосы спектры поглощения. Используя единственный источник возбуждающего излучения с энергией равной или большей размеру запрещенной зоны нанокристалла с наименьшим размером, можно будет перевести в возбужденное состояние все КТ бóльшего радиуса. Сравнительно узкие спектры флуоресценции практически исключают перекрывание при одновременной регистрации сигнала от разных источников [22].

Спектр люминесценции состоит, как правило, из узкого симметричного пика, возникающего вследствие аннигиляции экситона, возбужденного во время поглощения фотона. Безызлучательная релаксация также возможна, но происходит между энергетическими уровнями в зоне проводимости при поглощении электроном энергии больше, чем размер запрещенной зоны нанокристалла. Т.к. часть энергии всегда теряется на безызлучательные процессы, энергия излучаемого фотона всегда меньше поглощенной энергии. Следствием этого является стоксов сдвиг люминесценции относительно максимума поглощения. Этот сдвиг обычно равен 5–10 нм, что позволяет в эксперименте хорошо выделить люминесцентный сигнал от возбуждающего излучения при помощи специально подобранных полосовых фильтров.

Безызлучательная релаксация электрона с высших энергетических уровней валентной зоны в низшее возбужденное состояние, с которого происходит излучательная рекомбинация, и возврат системы в основное состояние происходит в пикосекундном временном интервале. Излучение фотона при рекомбинации происходит в наносекундном режиме. Помимо данных процессов возможен захват электрона на глубокие ловушечные состояния, энергия таких уровней меньше величины запрещенной

зоны. Электрон может быть захвачен такой ловушкой, затем рекомбинировать из этого состояния в основное также с излучением фотона. Такая люминесценция называется в литературе ловушечной [20] (в различных литературных источниках могут быть использованы также термины рекомбинационная или дефектная) [23, 24]. Как правило, дефектная люминесценция появляется в излучении от КТ с большим количеством ловушек, образовавшихся на интерфейсе нанокристалла. Спектр подобного излучения сильно неоднородно уширен, сдвинут в красную область спектра. Благодаря исследованиям кинетики такого излучения [20, 24] мы знаем, что время жизни дефектной люминесценции может на два-три порядка превосходить время рекомбинации электрон-дырочной пары.

На основе экспериментальных данных можно анализировать зависимость оптических свойств от электронной структуры, размера и формы нанокристалла, его химических составляющих и метода синтеза. По положению оптических спектров на шкале электромагнитных волн можно судить о размере КТ, по ширине линии – о количественном составе КТ одинакового размера. Так, на Рис. 1.5 приведена зависимость положения первого экситонного максимума в спектре поглощения квантовых точек CdSe от их размера.

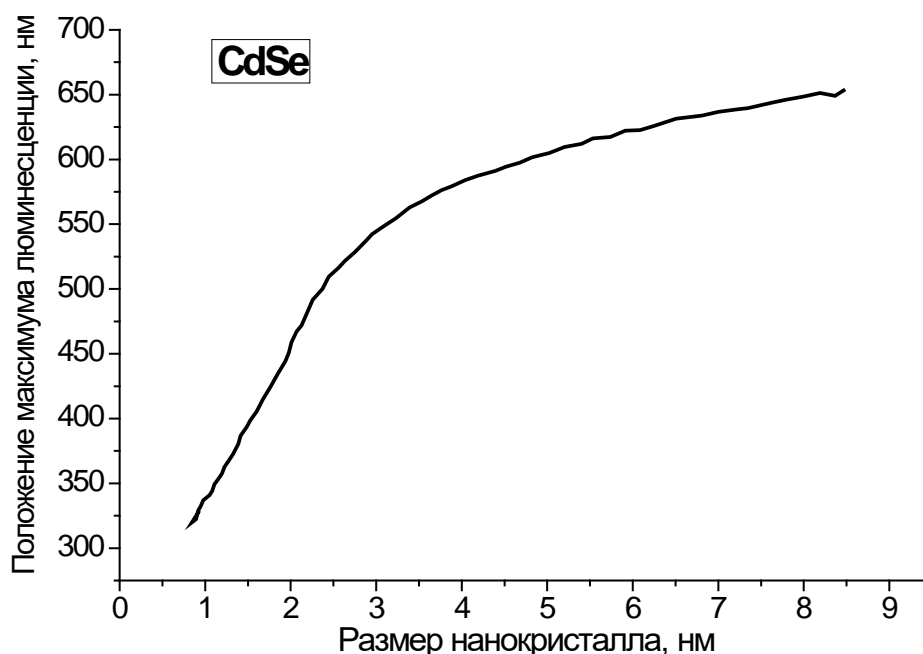


Рис. 1.5. Зависимость положения первого экситонного максимума в спектре поглощения КТ CdSe от их размера. Получено из данных, опубликованных в [25].

Также, анализируя спектры люминесценции и поглощения квантовых точек, можно сделать выводы о наличии дефектных электронных состояний, в которые могут попасть носители заряда при возбуждении. Следствием этого будет возникновение в спектре дополнительных линий (полос).

В связи с отличительными особенностями спектров люминесценции и поглощения полупроводниковых нанокристаллов открываются перспективы их использования в качестве биомаркеров [26, 27]. В отличие от органических красителей, имеющих широкие и бесструктурные спектры излучения, нанокристаллы могут использоваться для одновременного мультиспектрального анализа, исключая перекрывание спектров люминесценции от нанокристаллов разного радиуса в близких спектральных диапазонах (Рис. 1.6). Помимо данного преимущества, КТ отличаются своей фотостабильностью. Если органические красители фотообесцвечиваются в течение нескольких минут экспозиции, квантовый выход полупроводниковых нанокристаллов заметно уменьшается только по истечении нескольких часов. Данное обстоятельство позволяет использовать нанокристаллы для трековых биосенсоров и продолжительных исследований [28]. Используя органические материалы в качестве (лигандных) оболочек для полупроводникового излучающего центра, можно расширить применение нанокристаллов в тех исследованиях, в которых токсичность неорганических материалов делает невозможным пробоподготовку.

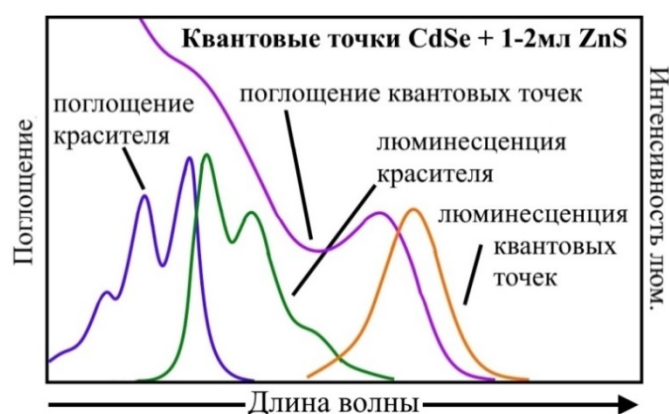


Рис. 1.6. Иллюстрация соотношения между спектром поглощения и люминесценции для органического красителя и КТ. Адаптировано из [26].

### 1.1.3 Эффект мерцания люминесценции квантовых точек

Полупроводниковые нанокристаллы долгое время рассматривались как превосходная замена органическим флуоресцентным маркерам в силу присущим нанокристаллам высокой фотостабильности и квантовому выходу. Данные исследования проводились с ансамблем частиц, однако, первый эксперимент по исследованию счетного количества КТ показал, что флуоресценция одиночного нанокристалла имеет мерцающий характер [29, 30]. В дальнейшем данное явление было подтверждено огромным количеством аналогичных исследований. Непрерывное стохастическое мерцание уменьшает квантовый выход люминесценции, что наложило некоторые ограничения на их применение. В частности, использование полупроводниковых КТ в качестве трековых маркеров и биологических сенсоров становится затруднительным из-за непрерывной флуктуации интенсивности эмиссии. Особенно сильно данное явление мешает использованию КТ в качестве основы стабильных источников неклассического света (однофотонных, бифотонных состояний).

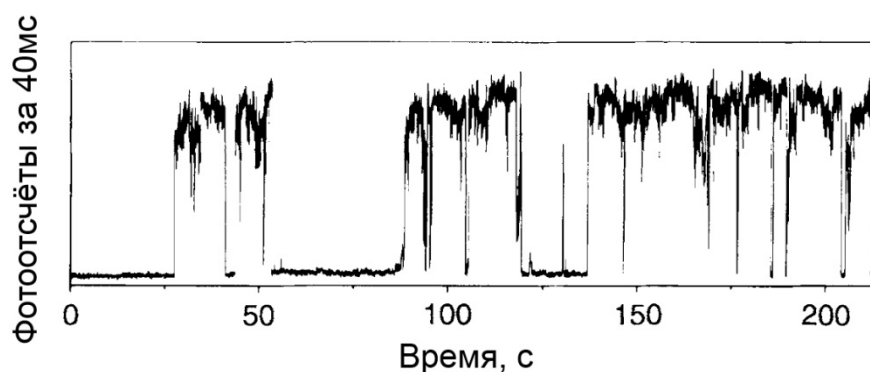


Рис. 1.7. Трек флуоресценции одиночной КТ CdSe без оболочки [29]. Радиус КТ 2.1 нм, мощность накачки  $0.52 \text{ кВт см}^{-2}$ .

Исследование люминесцентного трека от одиночной КТ CdSe показало, что при непрерывном возбуждении излучение от объекта (т.н. On-интервалы) чередуются с интервалами со слабой люминесценцией (Off-интервалы) (Рис. 1.7). Данное чередование «светлых» и «темных» интервалов случайное и может быть описано степенным законом распределения  $1/t^{1+m}$ . Исследования мерцающей люминесценции привели к следующим выводам: характер мерцания зависит от размера КТ, материала и наличия оболочки; существование «серых» состояний – промежуточных состояний, в которых интенсивность люминесценции больше, чем в off-состояниях и меньше, чем в

оп-состояниях; влияние интенсивности накачки и температуры на длительность светлых состояний и др. [30]. Природа мерцающего характера люминесценции одиночных нанокристаллов не объяснена, но активно изучается и к настоящему моменту может трактоваться на основании нескольких существующих моделей.

Первая модель была представлена Эфросом и Розеном и получила название «зарядовой» [31]. В рамках этой модели оп-состояние связывается с высвечиванием нейтрального ядра нанокристалла, а переход в off-состояния связано с наличием заряда в нанокристалле. При непрерывном облучении КТ происходит спонтанное чередование ионизации и последующей нейтрализации её ядра. Механизм спонтанного чередования заключается в следующем: КТ поглощает фотон, образуя электрон-дырочную пару (экситон). Затем происходит излучательная рекомбинация этой пары с высвечиванием фотона люминесценции. В случае, когда после аннигиляции экситона в ядре остается избыточный заряд, он переходит другому электрону или дырке. Запускается процесс безызлучательной оже-рекомбинации, в результате которого электрон или дырка, получившие энергию распавшегося экситона, вылетают за пределы ядра нанокристалла, на интерфейс или в оболочку, где попадают в ловушку. Время пребывания заряда в ловушке превосходит время жизни электрон-дырочной пары на порядки, вследствие чего рекомбинационная люминесценция исчезает, а ядро оказывается заряженным, несмотря на продолжающееся непрерывное возбуждение светом. После туннелирования электрона (дырки) из ловушки в ядро КТ, нейтральность ядра восстанавливается, и процесс рекомбинационной люминесценции снова происходит. С помощью данной модели не удастся описать степенной закон распределения оп и off интервалов, наличие которого подтверждено многими независимыми экспериментами [32]. Данная проблема была решена в следующих моделях.

Модель множественных рекомбинационных центров (МРЦ), разработанная П. Французовым [33], обходится без предположения о существовании долгоживущих ловушечных состояний. В основе данной модели лежит предположение о существовании флуктуаций безызлучательных переходов – причины перехода в off-состояние. Изменение интенсивности люминесценции может быть вызвано флуктуацией скорости как излучательных процессов, так и безызлучательных процессов. Природа мерцания в рамках данной модели связывается со скоростью изменения безызлучательных процессов, реализующихся через множество

рекомбинационных центров, существующих в нанокристаллах. Механизм в данной модели заключается в захвате дырки одним рекомбинационным центром. Количество существующих рекомбинационных центров пропорционально связано с количеством структурных дефектов на интерфейсе нанокристалла. Далее происходит безызлучательный обмен энергии электрона с захваченной дыркой в течение макроскопического интервала времени. После этого данный рекомбинационный центр не способен захватывать дырку т.к. переходит в неактивную конформационную фазу. Процесс эмиссии может снова происходить до очередного захвата дырки рекомбинационным центром в активной фазе.

Необходимость в разработке новых (отличных от зарядовой модели) теоретических подходов к описанию мерцающей люминесценции одиночных КТ обусловлена также тем, что во многих экспериментах в люминесцентной траектории отсутствуют четко определенные «светлые» и «темные» состояния – наряду с ними КТ проходит через множество промежуточных «серых» состояний. В этом случае также становится неприемлемой характеристика мерцания путем анализа статистики длительностей “on-”/”off-” интервалов. Путь к решению данной проблемы был найден в исследовании статистики фотонов люминесценции [30].

Именно такой подход к анализу мерцания по статистике фотонов люминесценции позволил построить комбинированную модель [34], которая рассматривает два микроскопических механизма мерцания люминесценции КТ. Скачкообразные переходы из on-состояния в off-состояние связываются с процессами Оже-ионизации и последующей Оже-нейтрализации и/или тунеллированию заряда обратно в ядро, подобно тому, как это представлено в зарядовой модели. Существующие в обоих состояниях (on и off) скачки с малой амплитудой объясняются исходя из аналогии с моделью двухуровневых систем (ДУС). Такие скачки обусловлены флуктуацией вероятности безызлучательных переходов, которые связывают с динамикой атомов на поверхности ядра нанокристалла (что, в обобщенном смысле похоже на динамику в модели МРЦ).

Эффект мерцания люминесценции характерен только для одиночных КТ, что было подтверждено в большом количестве экспериментов. У индивидуальных нанокристаллов длительность темных и светлых состояний различается, поэтому процессы флуктуации интенсивности от одиночных частиц суммируются, и в



люминесценции ансамбля нанокристаллов мерцание не наблюдается. По этой причине данный эффект может быть использован как условный критерий «одиночности» при исследовании полупроводниковой наночастицы, т.к. частота флуктуации on/off состояний для одиночной КТ будет заметно отличаться от флуктуации скопления нескольких частиц.

## 1.2 Синтез полупроводниковых квантовых точек

### 1.2.1 Методики получения полупроводниковых нанокристаллов

Полупроводниковые нанокристаллы состоят из различных комбинаций элементов химических групп  $A^I B^{VII}$  (NaF, KBr, LiF, AgCl),  $A^{II} B^{VI}$  (ZnO, CdTe, PbSe),  $A^{III} B^V$  (GaN, GaAs, InP, InSb),  $A^{IV} B^{VI}$  (PbTe, CdTe). Кроме двойных соединений встречаются также и тройные, например, широкоизвестные AlGaAs и GaInP, а также типа  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  ( $CuInS_2 - CuInSe_2$ ). В настоящей работе рассмотрены методы синтеза наиболее исследованных нанокристаллов CdX (X = Se, S, Te), поскольку за последние десятилетия данная система стала своего рода моделью среди наноразмерных гетероструктур. Уникальная способность регулировать в процессе синтеза размер КТ с высокой точностью позволила создать большое количество систем на основе данных материалов, люминесценция которых перекрывает всю видимую спектральную область.

К настоящему моменту появилось большое количество разнообразных методов синтеза. Их можно разделить на две основные группы: физические (называемые рост «сверху вниз») и химические (называемые рост «снизу вверх») методы.

Физический метод, получивший большое распространение – это молекулярно-лучевая эпитаксия [35]. С помощью данного метода можно выращивать нанокристаллы на подложках, регулируя с высокой точностью (до одного монослоя) толщину наносимого атомного слоя. Хорошая точность достигается благодаря создаваемому вакууму в синтезируемой камере и высокой разрешающей способности литографии. На подготовленную полупроводниковую подложку наносятся атомные слои другого

полупроводника. Осаждаемые атомы вследствие рассогласованности с кристаллической структурой атомов подложки начинают объединяться в кластеры [36]. Качествоготавливаемых наноструктур ограничено глубиной вакуума, создаваемого в рабочем объеме. Контроль качества может производиться такими методами как электронная дифрактометрия, рентгеновская или фотоэлектронная спектроскопия, позволяющих в реальном времени *in situ* анализировать количество и состав напыляемых структур [37].

Альтернативой молекулярно-лучевой эпитаксии выступает мосгидридная газофазная эпитаксия. Метод также позволяет создавать высокоточные монослойные гетероструктуры. Процесс эпитаксии протекает в реакторе, куда поступает смесь газов, которая содержит разлагаемое соединение. Реакция происходит в создаваемой высокотемпературной зоне около подложки, на которую и происходит осаждение вещества. Скоростью легирования подложки металлоорганическими компонентами можно управлять, благодаря чему с помощью данного метода можно создавать резкие концентрационные гетеропереходы [38, 39]. Для синтеза соединений  $A^{III}B^V$  источником элементов III группы выступают металлоорганические соединения. Для синтеза GaAs наноструктур, например, используется триметилгаллий. Для синтеза InP или InGaP – триметилиндий. В качестве источников элементов V группы служат токсичные газы – фосфин и арсин, использование которых можно считать недостатком данного метода.

Еще одним методом синтеза наноструктур, который можно отнести к классу физических, является лазерная абляция [40]. Способ основан на использовании мощного лазерного импульса для удаления с поверхности гетероструктуры наноразмерного фрагмента. При правильном подборе коэффициента поглощения среды и мощности лазерного импульса можно удалить частицы с поверхности материала, размер которых не будет превышать десятка нанометров. После абляции удаленные фрагменты материала стремятся к состоянию с наименьшей собственной энергией – так образуются наноразмерные кластеры. В качестве среды для абляции материала используют жидкости, т.к. длина свободного пробега атомов в жидкостях уменьшается. В момент лазерного импульса вокруг мишени образуется высокое давление паров жидкости, которые также получили энергию излучения лазера. Это давление увеличивает скорость кластеризации и влияет на распределение по размерам [41, 42]. К примеру, при абляции золотой мишени в воде лазером с длиной волны 5106 Å с длительностью импульса 20 нс

и скважностью 10 кГц через несколько минут синтезируется коллоидный раствор с максимумом плазмонного резонанса на длине волны 520 нм [41, 43].

Основным химическим методом создания КТ является метод коллоидного синтеза [44] – самый дешевый и наименее токсичный метод, основанный на выращивании наночастиц в реакционном растворе. С его помощью можно получать наноструктуры практически любой формы, состава и количества [45]. Увеличивая концентрацию прекурсоров, можно увеличить размер частиц; увеличивая температуру – повышать скорость их образования; при варьировании компонентами и скоростью их подачи в реакционную смесь можно вырастить нанокристаллы различной формы и химического состава [46]. Выбор температуры также зависит от используемого типа растворителя: у полярных (вода, этанол) точка кипения низкая, в отличие от неполярных, наиболее популярным из которых является триоктилфосфин, позволяющий подбирать температуру до точки кипения 201.5 °С.

Для коллоидного синтеза очень важен правильный подбор металлоорганических прекурсоров. Их подбирают таким образом, чтобы они быстро вступали в реакцию, образовывали атомные кластеры при необходимой температуре. Вторым важным шагом является правильный подбор поверхностно-активного вещества (ПАВ), т.к. от стабилизатора оболочки образующихся нанокристаллов будут зависеть их оптические свойства [47].

Для создания нанокристаллов методом коллоидного синтеза требуется в общем случае три компонента: растворитель, внутри которого будет происходить синтез, прекурсоры будущих нанокристаллов и ПАВ, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз (интерфейс, англ. Interface), тем самым препятствующие агрегации частиц. Процесс роста протекает в несколько этапов. На первом этапе реакционная среда нагревается до достаточно высокой температуры (около 300 °С) и при интенсивном перемешивании в нее вводятся прекурсоры. В локальной области создается пересыщенный раствор, внутри которого из прекурсоров создаются мономеры – атомные и молекулярные фрагменты, вследствие быстрой химической реакции. Данное метастабильное состояние быстро ведет к процессу нуклеации – образованию зародышей новой фазы. При достижении максимальной концентрации мономеров в растворе создается слабое пресыщение, ведущее к образованию нанокристаллов. В этот момент цвет раствора начинает меняться от светло желтого до коричневого по мере

увеличения диаметра нанокристаллов. Добавление ПАВ предотвращает агрегацию, стабилизирует нанокристаллы, делает их водорастворимыми. Рост нанокристаллов протекает по схеме спонтанного созревания Оствальда, во время которого крупные наночастицы образуются после поглощения мелких [48]. В качестве катализатора реакции синтеза может использоваться ультразвуковое излучение. Создаваемые ультразвуковые кавитации стимулируют образование пузырьков в реакционной жидкости. После имплозии, они создают вокруг себя области с повышенной температурой и давлением. В этих областях резко повышается скорость роста наночастиц [49].

Из реакционной смеси, как правило, извлекают небольшой объем для измерения спектров фотолюминесценции, по которым судят о размере образовавшихся частиц. При необходимости процесс синтеза продолжают, до получения частиц желаемого размера. Также в реакционную смесь могут вносить новые металлоорганические компоненты, чтобы они вступали в реакцию с уже образовавшимися центрами роста. Новые прекурсоры будут выступать в качестве оболочки для имеющихся ядер, тогда в результате удастся получить КТ вида «ядро-оболочка». Примером может выступать использование широкозонного ZnS в качестве оболочки для узкозонного CdSe [16, 22].

Использование широкозонных полупроводников для пассивации ядер из узкозонных материалов обусловлено несколькими причинами. Первая причина – это механическая защита ядра от окружающей среды. Вторая – изоляция ядра состоящего из токсичных материалов при использовании КТ в качестве биологических маркеров. Третья причина заключается в стабилизации ядра, происходящая в процессе синтеза. При уменьшении поперечных размеров частицы увеличивается доля атомов находящихся у приповерхностных слоев в сравнении с объемным материалом, где все атомы сконцентрированы внутри объема. Из-за того, что количество атомов на оболочке ядра возрастает – увеличивается их вклад в оптические свойства всей частицы. Т.к. внешняя среда взаимодействует в первую очередь с поверхностью частицы, увеличивается количество дефектов на поверхности – образуются оборванные атомные связи, ведущие к модификации спектра люминесценции нанокристалла и к изменению его оптических качеств в целом. Для преодоления этой проблемы покрывают ядро широкозонным полупроводником-оболочкой, создающей потенциальный барьер для узкозонного ядра. Таким образом, дефекты, образующиеся на поверхности внешнего

слоя, приводят к возникновению рекомбинационной люминесценции в УФ или глубокой ИК области спектра и не перекрываются со спектром люминесценции ядра.

Несмотря на низкую стоимость метода по сравнению с физическими методами и возможность синтезировать нанокристаллы в большом объеме выращивание в коллоидном растворе обладает недостатками, связанными в первую очередь в нестабильном управлении размером наночастиц и эмпирическим подбором параметров роста. Не всегда удается получать нанокристаллы высокого качества, т.к. в процессе синтеза на поверхности наночастиц образуется большое количество дефектов меняющих излучательные характеристики. Без пассивации ядра нанокристалла стабилизирующей оболочкой невозможно синтезировать материал с высокой фотостабильностью.

### **1.2.2 Создание квантовых точек различной конфигурации**

Одним из важнейших факторов, влияющих на качество выращиваемых КТ, является правильный подбор параметров синтеза, выбор подходящих металлоорганических прекурсоров. После массового появления исследований монодисперсных нанокристаллов встал вопрос об их применении в качестве биологических меток. Первые исследовательские группы столкнулись с главной проблемой наличия у нанокристаллов высокой токсичности и гидрофобности. Поэтому появилась необходимость пассивации нанокристалла оболочкой, которая будет защищать полупроводниковый люминесцентный маркер от внешней среды [50, 51]. В качестве оболочки первыми материалами были использованы полупроводники с большей шириной запрещенной зоны. Оболочка из полупроводникового материала толщиной в несколько атомных слоев привела к значительному увеличению квантового выхода люминесценции ядра [22].

На сегодняшний день огромный пласт работ посвящен наиболее распространенному типу КТ – состоящих из ядра и оболочки [16]. Одни из самых коммерчески доступных оболочечных нанокристаллов представляет собой объект, состоящий из полупроводникового CdSe ядра и оболочки выполненной из ZnS. Размер

структуры варьируется от 2 до 10 нм. Оболочка, выполняется, как правило, из полупроводникового материала с размером запрещенной зоны отличающейся от материала ядра и выполняет ряд функций. Во-первых, наличие оболочки уменьшает вклад безызлучательных процессов, связанных с поверхностными дефектами, таким образом, способствуя увеличению квантового выхода люминесценции. Во-вторых, оболочка защищает излучающее ядро от внешних воздействий (окисления, механические и т.п.). Наконец, оболочка позволяет растворять синтезированные КТ не только в органических, но и в водных растворах с помощью пассивации олеиновой кислотой.

Величина излучаемой энергии зависит от разных модификаций ядро-оболочка. Так при сочетании ядра с меньшей запрещенной зоной по сравнению с оболочкой, так называемые оболочечные КТ первого типа, в которых валентная зона и зона проводимости ядра находятся внутри запрещенной зоны оболочки, фотогенирируемая пара электрон-дырка будет ограничиваться размерами ядра [16, 52]. Такие нанокристаллы более устойчивы к фотодеградации, имеют эффективную фото- и электролюминесценцию, однако для синтеза подобных КТ требуются высокотехнологичные химические процедуры, что увеличивает их себестоимость.

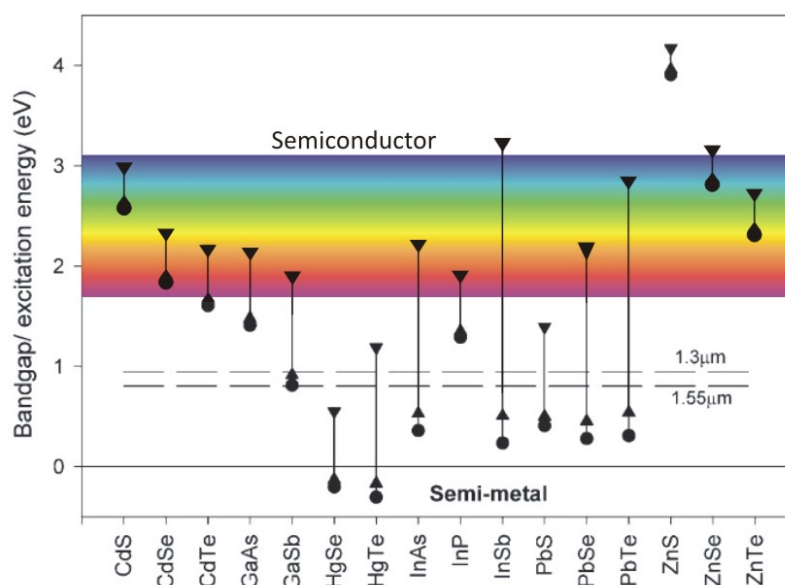


Рис. 1.8. Величина запрещенной зоны для полупроводников различного типа. Точка отображает величину запрещенной зоны для объемного материала. Треугольники вершиной вверх и вниз отображают величины запрещенных зон полупроводниковых нанокристаллов с размерами 10 нм и 3 нм, соответственно. На рисунке также отображены диапазон длин волн видимого излучения (горизонтальная радужная полоса) и телекоммуникационный диапазон (штриховые линии) [53].

Одной из первых работ по пассивации ядра КТ оболочкой была работа [22], авторы которой приготовили КТ CdSe покрытые оболочкой из ZnS четырёх размеров от 2.3 нм до 5.5 нм. Таким образом удалось достичь значения квантового выхода 30-50%. Спектры поглощения КТ с оболочкой и без нее изменялись, в то время как спектры люминесценции увеличивали свою интенсивность для покрытых оболочкой КТ в три раза. Более того, применение широкозонного полупроводника в качестве оболочки позволило заполнить вакансии и глубокие ловушки, возникшие на поверхности ядра, что увеличило долю межзонной рекомбинации.

В зависимости от выбранных материалов для создания ядра и оболочки можно получить нанокристаллы, которые будут отличаться спектральными и оптическими характеристиками. В качестве материалов используют элементы с рассогласованными величинами энергетических зон (Рис. 1.8). Эмпирический подбор параметров основывается на стремлении снизить количество ловушек, возникающих на границе раздела двух полупроводников, и тем самым повысить квантовый выход люминесценции, а также увеличить время излучения благодаря пространственному разделению зарядов. Наиболее распространенными двумя типами нанокристаллов «ядро-оболочка» являются гетероструктуры, в которых запрещенная зона оболочки шире запрещенной зоны ядра – первый тип. Ко второму типу относят гетероструктуру, у которой запрещенная зона сдвинута относительно уровня энергии ферми ядра (Рис. 1.9).

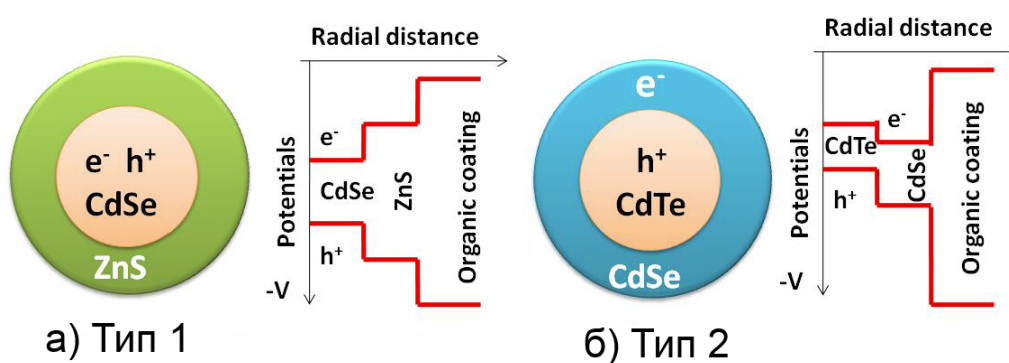


Рис. 1.9. Пример двух типов гетероструктур вида «ядро-оболочка». а) ядро – CdSe, оболочка – ZnS, носители заряда «заперты» в потенциальной яме, находящейся на ядре; б) ядро – CdTe, оболочка – CdSe, потенциальный барьер находится на поверхности оболочки, излучательная рекомбинация электрона и дырки происходит через интерфейс [54].

В случае с КТ второго типа разделение носителей заряда на двух типах полупроводников приводит к увеличению времени рекомбинации и, соответственно,

времени излучения. Из-за увеличения пространственного расстояния, носители заряда оказываются хуже связаны, что приводит к модификации оптических свойств [55].

Еще одной причиной для выбора того или иного типа оболочек является необходимость использовать различные материалы для дальнейшей пассивации поверхности. На поверхности КТ диаметром 4 нм можно расположить около 50 небольших молекул, способных образовывать ковалентную связь с атомами оболочки [56]. В зависимости от выбранного типа оболочки подбираются специфические ПАВ. Применяя неорганическое ядро с органической оболочкой (или серию оболочек), можно создать КТ устойчивую к внешней агрессивной и фотоокислительной среде. Также можно создать водорастворимую амфифильную КТ способную соединяться с биологическими молекулами [57].

### 1.2.3 Квантовые точки в матрицах

Получение высоко монодисперсных КТ является сложной задачей, попытаться решить которую можно, если прибегнуть к использованию различных сред: полимеров, жидкостей, стекол и кристаллов в качестве матриц для синтеза. Известные свойства нанокристаллов могут быть модифицированы благодаря возможности управления характеристиками среды, в которой они выращиваются [58]. Кроме возможности изменения свойств КТ использование матриц позволяет создавать самоорганизующиеся системы. Регулирование пространственным расположением нанокристаллов их формой и ориентацией можно управлять, подбирая индивидуальные параметры состава матрицы.

К первому типу матриц относятся цеолиты – широкий класс микропористых кристаллических алюмосиликатов. Материалы с разнообразной геометрией своей пористой структуры позволяют размещать внутри пор нанобъекты. Одной из начальных работ посвященных исследованиям КТ помещенным в цеолиты является работа [59], авторы которой синтезировали в цеолитах двух разных типов кластеры PbS и CdS. По спектрам поглощения были проведены оценки размерам получившихся



частиц. В результате размер наночастиц соответствовал размерам пор цеолитов, а интенсивность пиков была связана с условиями, при которых протекал синтез.

К преимуществам цеолитов можно отнести их устойчивость к высоким и низким температурам. В первом случае удастся синтезировать КТ внутри пор цеолитов без разрушения матрицы, а во втором случае появляется возможность исследовать физику нанокристаллов при низких температурах [60]. Основная сложность, тем не менее, заключается в контроле размеров и распределения наночастиц внутри пористой структуры цеолитов оптическими методами.

В качестве матриц-нанореакторов также могут выступать фосфатные и силикатные стекла. Для выращивания нанокристаллов на основе халькогенидов свинца применяют фосфатные стекла, имеющие каркасную структуру, состоящую из пустот, которые заполняются синтезируемым веществом. При росте наночастицы ограничиваются размерами этих пустот. Авторам работы [61] удалось вырастить нанокристаллы PbSe размером от 2 до 15 нм в фосфатном стекле. Основная проблема, с которой встретились авторы, заключалась в том, что в допированных стеклах сложно получать высокие концентрации КТ. Этот недостаток связан с низкой растворимостью наночастиц в расплавленных стеклах. Обычно низкую растворимость частиц в стеклянном расплаве преодолевают добавлением в состав стекол оксида бора или оксида цинка, имеющие низкие температуры плавления. Авторам удалось вырастить КТ контролируемого размера с низкой дисперсией диаметров частиц.

С прикладной точки зрения наиболее интересным является инжектирование нанообъектов с требуемыми параметрами в стекла [62, 63]. Создание стеклованных структур с КТ вызывает интерес благодаря возможности применения таких материалов в новых оптоэлектронных устройствах. У исходных стекол край полосы поглощения находится в УФ области спектра. После проведения внутри стекла синтеза КТ, стекло приобретает новый оттенок, а спектр поглощения сдвигается в видимую область.

Еще одним интересным способом синтеза КТ в матрице является метод Ленгмюра-Блоджет (Рис. 1.10). С помощью данного метода можно создавать тонкие пленки не только с полупроводниковыми нанокристаллами, но и с металлическими и органическими частицами. Можно создавать многоуровневые слои с различными типами КТ, для получения пленок обладающих комплексом заданных свойств. Приготовленную пленку можно осадить на любую подложку для дальнейшего

исследования. Благодаря точному контролю за толщиной приповерхностного слоя методом Ленгмюра-Блоджетт можно получать высококачественные пленки [64].

Классический принцип создания пленок заключается в подборе амфифильных молекул, из которых будет состоять будущая пленка. Такие молекулы состоят из гидрофобной части – углеводородной цепочки и гидрофильной части – взаимодействующей с поверхностным слоем растворителя. Площадь пленки ограничивается размером ванны, который регулируется движением тefлонового поршня-барьера. Уменьшая площадь ванны можно создавать пленки с различной плотностью распределения амфифильных молекул по поверхности, благодаря чему можно образовывать разреженный состав молекул или же наоборот – полностью упорядоченный монослой из амфифильных молекул. При вертикальном подъеме подложки из субфазы монослой осаждается на ее поверхность, прилипая к ней своей гидрофильной частью [65].

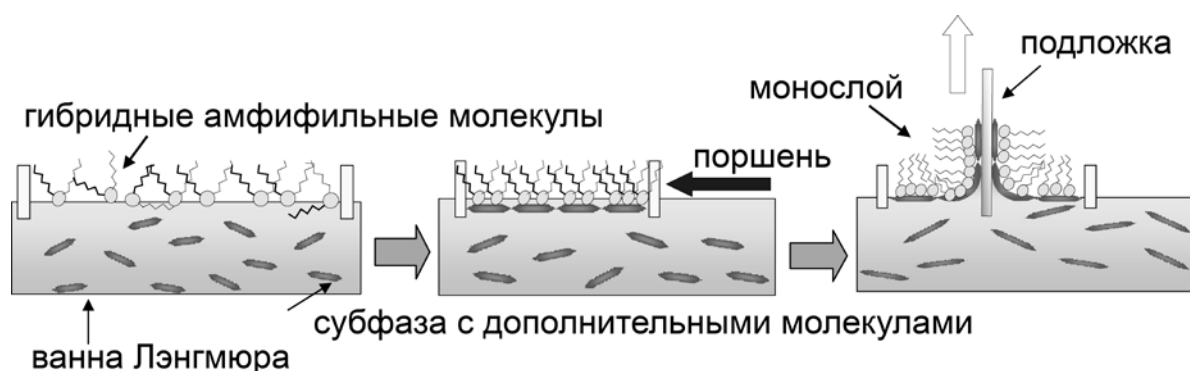


Рис. 1.10. Схема синтеза пленок по методу Ленгмюра-Блоджетт [66].

С помощью метода Ленгмюра-Блоджетт можно создать пленки с полупроводниковыми нанокристаллами. Их размером на этапе синтеза также можно управлять, регулируя температуру и концентрацию прекурсоров. Интересно, что при увеличении вязкости субфазы рост нанокристаллов затормаживается [67]. Дальнейшая адгезия пленки с КТ на поверхность подложки может реализовываться с помощью вертикального лифта или методом Ленгмюра-Шеффера («горизонтальный лифт»).

Самоорганизация нанокристаллов внутри матрицы также является одной из важных задач, и также определяет качество синтезируемых материалов. В качестве одного из возможных путей для самоорганизации наночастиц в качестве матрицы используют ЖК материалы, называемые нанореакторами, т.к. образование наноструктур

происходит внутри них. Подбирая разные ЖК компоненты и используя различные мезофазы, удастся синтезировать КТ контролируемой формы и размера. Еще одним преимуществом ЖК матриц является возможность изолирования частиц друг от друга во время синтеза. Благодаря слоистой структуре ЖК материалов можно добиться организации КТ между слоями, тем самым препятствуя их агломерации.

Для преодоления проблем, связанных с самоорганизацией наночастиц внутри ЖК матриц есть два очевидных подхода. Первый – вырастить КТ апробированной техникой, к примеру – коллоидным методом, чтобы итоговые характеристики получились наилучшими, затем подобрать подходящую ЖК матрицу и поместить внутрь полученные на предыдущем этапе гетероструктуры [68]. Второй – синтезировать нанокристаллы непосредственно в ЖК материале, и, затем на этапе стеклования получать твердую матрицу со стабилизированными наноструктурами внутри.

Поскольку первый метод содержит в себе два последовательных этапа – рост КТ и допирование ими твердой матрицы, вероятность получения конечного продукта с высокими по качеству характеристиками меньше по сравнению со вторым методом, в котором синтез КТ и инкорпорирование в матрицу объединены одной технологией.

Одной из первых работ, показавших возможность создавать самоорганизованные структуры внутри ЖК матрицы является статья [69]. Авторы демонстрируют ориентацию наночастиц в согласии с симметрией лиотропной ЖК (ЛЖК) матрицы. Авторы другой работы [70] показали, что используя различные ориентации – кубические, гексагональные, ламеллярные ЛЖК матрицы, а также сополимер в качестве ПАВ и гексан и формамид в качестве неполярного и полярного растворителей, можно синтезировать ZnSe наночастицы различной морфологии. Используя ЛЖК в качестве нанореактора, авторам удалось получить ZnSe квантовые проволоки и нанодиски.

Т.к. размер нанокристалла связан с температурой, при которой протекает синтез, то увеличивая температуру импульсно, сфокусированным лазерным пучком, можно локализовать центры образования КТ. Селективно увеличивая температуру в требуемых местах, можно получить наночастицы одинакового размера, которые распределены по матрице однородно. Авторам работы [71] удалось взять под контроль процесс роста нанокристаллов, регулируя параметры лазерного пучка. Нагревание микроскопического объема образца проводилось внутри боросиликатного стекла. Глубина нагреваемой области совпадала с длиной Рэлея сфокусированного лазерного излучения.

Одним из интересных направлений развития материаловедения является сборка новых структур из различных полимерных цепочек с разными свойствами – блок-сополимеров. Изменяя соотношение длины полимерных цепочек и их состав в макромолекуле, появляется возможность синтезировать новейшие структуры с уникальными свойствами. Функциональность таких материалов можно усовершенствовать, добавляя в состав таких молекул наночастицы с заданными свойствами. Одной из последних работ, посвященной изучению таких нанокompозитных материалов к настоящему моменту является работа [72], авторы которой использовали компьютерное мезоскопическое моделирование. Задавая параметры изучаемой системы, авторы смогли, проанализировав результаты, разработать молекулярную теорию, предсказывающую строение фаз, которые были образованы наночастицами и молекулами блок-сополимера. В качестве наночастиц авторы использовали наностержни. При помощи созданной модели была получена информация о возможности управлять структурной нанокompозита на этапе синтеза при помощи изменения параметров блок-сополимера и свойств наностержней – жесткости и длины. В работе также показано, что управление этими параметрами позволяет варьировать степень ориентации наночастиц в матрице.

Исследование возможностей синтеза КТ внутри ЖК полимеров вышло на новый уровень за последнее десятилетие благодаря использованию слоистых ЖК матриц для стабилизации и самоорганизации КТ внутри матрицы [73]. Нематические ЖК известны своей отзывчивостью на электрические поля [74], благодаря чему являются перспективными материалами для производства ЖК-дисплеев. С фундаментальной точки зрения использования ЖК полимеров в качестве матриц интересно в силу неизученности физических эффектов новых нанокompозитов. Авторы статьи [75] показали возможность создания нанокompозитов на основе ЖК нематиков с концентрацией КТ сильно превосходящей предел растворимости в ЖК фазе. Им удалось синтезировать области с однородным распределением нанокристаллов, сохранив ЖК порядок нематической матрицы. Необходимыми для этого условиями являлись механическое перемешивание достаточно вязкой матрицы и сферическая форма КТ. В работах [76, 77] представлены исследования по синтезу КТ CdSe внутри ЖК нематиков смектического типа. Данный ЖК материал выбран авторами благодаря возможности связывать концы мономеров матрицы с поверхностью нанокристаллов. Авторами

обнаружена связь между концентрацией КТ и положением экситонного пика люминесценции, а также с его интенсивностью. Так при увеличении концентрации от 0.1 до 5 мас. % положение максимума смещается с 540 до 560 нм, а его интенсивность достигает максимума при 0.5 мас. % содержания КТ. В силу необходимости преодолеть предел концентрации КТ в нанокompозите и не вызвать при этом разрушение ЖК матрицы, в работе исследовались новые смектические ЖК полимеры с которыми удалось добиться достаточно плотной упаковки наночастиц и изменить оптические свойства нанокompозита. Препятствие, которое встретили авторы при создании нанокompозитов с КТ внутри ЖК матрицы заключается в возникновении дефектных длинноволновых полос в спектрах излучения. Данные полосы увеличивают свою интенсивность при увеличении концентрации КТ внутри матрицы и, по-видимому, возникают в следствие излучательных процессов из локализованных состояний на границе КТ-ЖК матрица.

Композитные системы, рассматриваемые в настоящей работе, изготовлены по методике [4]. В качестве матрицы-основы был использован представитель ионных ЛЖК (ИЛЖК, в англ. литературе LILC) – октаноат кадмия ( $\text{Cd}^{+2}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})^{-2}$  (сокращенно  $\text{CdC}_8$ ). Выбор данного материала обусловлен благодаря его уникальным характеристикам (см. например [78, 79]), в частности – смектической структуре ЖК фазы при высокой температуре. На стадии роста КТ не агломерируются, а располагаются в равноудаленных слоевых плоскостях, благодаря слоистой структуре матрицы. Меняя концентрацию ионов селена, можно управлять количеством центров образования нанокристаллов, а меняя температуру – управлять размером наночастиц [80]. На финальной стадии синтеза ЖК расплав, нагретый до 180–220 °С (в зависимости от требуемого размера нанокристалла), с уже синтезированными КТ в нем, быстро охлаждают, что ведет к его кристаллизации. В получившейся твердой матрице КТ остаются в тех же узлах, где образовались в ЖК доменах на стадии синтеза.

Поскольку нанокристаллы CdSe излучают в видимом диапазоне – основными потенциальными вариантами их использования являются производство солнечных батарей и дисплеев [81, 82]. Для этих прикладных задач кроме описанных выше требований есть еще необходимость получить КТ внутри твердой матрицы [83]. Перспективы развития энергосберегающих систем связаны с необходимостью поиска и исследования новых наноструктур и материалов на их основе. Примером одной из

последних разработок в данной области может служить работа [84], посвященная новым люминесцентным солнечным концентраторам на основе КТ в полимерных матрицах, которые могут стать дополнением к уже существующим полупроводниковым фотоэлементам. Описываемые здесь возможности прикладного использования нанокompозитных структур особенно остро показывают потребность в современных новых материалах, что подчеркивает актуальность данной работы.

### **1.3 Методы исследования квантовых точек**

В данном параграфе приводится обзор современных методов исследования различных объектов, применяющихся, в том числе, для изучения полупроводниковых нанокристаллов. Рассмотренные ниже методы вкпе представляют собой набор экспериментальных инструментов и техник для детального исследования физики малоизученных материалов.

#### **1.3.1 Микроскопия как метод исследования квантовых точек**

Классическая оптическая микроскопия является самым простым, быстрым и недорогим способом охарактеризовать качество любого объекта. В биологии, где необходимо проводить анализ достаточно крупных объектов, следить за динамикой развития объектов оптическая микроскопия является незаменимым инструментом. Данный метод исследования позволяет исследовать мельчайшие детали структуры или следить за протекающими процессами в микрометровом масштабе. В силу наличия у любого оптического прибора предела разрешения, определенного в 1873 году Эрнстом Аббе [85] (см. формулу (1.5)).

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \theta} = \frac{\lambda}{2NA} \quad (1.5)$$

Где  $d$  - расстояние между центрами кружков Эйри для рассматриваемых двух точек;

$n$  - показатель преломления среды между объектом и микрообъективом;

угол  $\theta$  – апертурный угол;

$NA$  – числовая апертура.

Для изучения более наноскопических вещей оптическая микроскопия неприменима, в отличие от ближнеполевых микроскопов. Первый ближнеполевой микроскоп, публикация по которому появилась в 1972г. [86], со временем обрел три основных направления в области субдифракционной микроскопии:

1. Сканирующая туннельная (зондовая) микроскопия (СТМ)
2. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)
3. Ближнеполевая оптическая микроскопия (БОМ)

При помощи данных техник можно строить трехмерные томограммы поверхностей образцов, за счет движения иглы с нанометровым кончиком – кантилевера по поверхности. Если туннельный микроскоп накладывает ограничение на объект исследования, который должен проводить ток для образования потенциала между иглой и образцом, то для АСМ данное требование выполняться не должно, т.к. игла буквально касается поверхности во время сканирования. АСМ позволяет исследовать поверхность объектов с ангстремным разрешением, недостижимым оптическими микроскопами. Разрешение ограничивается качеством изготовления острия кантилевера, а также электронными и тепловыми шумами системы. Работая в качестве профилометра, проводя измерения на эластичность и механические свойства образцов в целом, атомно-силовой микроскоп способен измерять силы, действующие на образец, с точностью до пиконьютона [87]. Техника АСМ играет огромную роль при создании самоорганизованных наноструктур, т.к. позволяет осуществить простой контроль качества в ходе синтеза. АСМ – незаменима в качестве инструмента для контроля за ростом наноструктур, в том числе КТ [88] синтезируемых на подложках методом молекулярно-лучевой эпитаксии [35].

БОМ – поздняя модификация микроскопии, способной преодолеть дифракционный предел разрешения, большой импульс в развитии которой принадлежит Э. Бецигу [89]. Принцип работы ближнеполевых микроскопов заключается в близком расположении объекта и апертуры оптического волокна, диаметр которой сравним с

размером исследуемого нанообъекта. Волновой вектор эванесцентной волны излучаемой объектом не успевает затухнуть в дальнем поле и попадает на апертуру, расположенную на расстоянии гораздо меньшем длины этой волны. Разрешение в БОМ зависит от диаметра отверстия волокна и расстояния до объекта, в чем и заключается уникальность метода, т.к. в видимом диапазоне удается преодолеть дифракционное ограничение на порядок. Также метод требует проведение минимальной работы по подготовке объекта к измерению. С помощью БОМ можно исследовать как морфологию поверхности объекта, так и его оптические свойства, благодаря чему БОМ была успешно совмещена с флуоресцентной микроскопией и КР-спектроскопией [90].

Электронная микроскопия применяется для характеристики наноразмерных объектов на атомарном уровне, благодаря своему ультравысокому разрешению. Применительно к исследованию нанокристаллов метод позволяет собирать исчерпывающие данные о латеральных размерах и внутреннем порядке, формы наночастицы и ее атомном составе. При всей ценности получаемых при помощи электронной микроскопии результатов у нее есть ряд недостатков. Основными недостатками метода являются сложность в подготовке образцов и последующим проведении измерений (необходимость создавать высокий вакуум, сложная настройка фокуса изображения, подбор энергетических характеристик для облучения пучком электронов и т.д.). Серьезная проблема заключается в том, что по исследованной на электронном микроскопе наноразмерной области не всегда удается экстраполировать выводы на весь объем объекта исследования.

### **1.3.2 Оптическая спектроскопия квантовых точек**

Описанные выше методы достижения высокого пространственного разрешения имеют некоторые недостатки. К примеру, электронная микроскопия обладает ультравысоким разрешением, благодаря которому возможно исследовать атомарную структуру вещества, но для работы с живыми клетками она не пригодна из-за своей ионизационной и разрушающей способности, также из-за сильной модификации исходных свойств биологических структур на этапе пробоподготовки. Атомно-силовая



микроскопия позволяет проводить топографирование поверхности объекта, но не способна проникнуть вглубь него более чем на 10–20 нм.

Оптическая микроскопия позволяет в реальном времени, преодолев дифракционный предел, изучить структуру вещества. Множество различных техник, направленных на изучение электронных и оптических свойств наноразмерных объектов могут быть прекрасным образом расширено аппаратной базой по проведению спектральных измерений. Спектральные методы предоставляют существенно иную информацию о строении и свойствах вещества.

Основная сложность расшифровки результатов спектральных исследований, заключается в том, что детектируемые спектры, как правило, сильно однородно и неоднородно уширены. Неоднородное уширение спектрального контура является следствием наличия в своем составе множества однородно уширенных кривых, отличающихся друг от друга различным сдвигом по частоте. Однородное уширение полосы возникает вследствие наличия фазовой рассинхронизации, зависящие от времени жизни одного возбужденного состояния  $T_1$ . Качественные данные о параметрах исследуемого объекта можно получить только из анализа однородных полос. В противном случае, при детектировании уширенных кривых, получаемые данные будут описывать свойства всего локального окружения исследуемого примесного центра. Данную задачу можно решить двумя способами: первый – проведение измерений с высоким спектральным разрешением, второй – с высоким временным разрешением. Основной недостаток первого подхода заключается в том, что для получения высокого спектрального разрешения требуется увеличивать время накопления сигнала, следствием чего является временное усреднение детектируемого сигнала, – а значит, полностью теряется информация о фазовой релаксации. Другими словами, снимая неоднородное уширение благодаря спектральному разрешению, накапливается однородное уширение. Наиболее известной техникой из области время-разрешенной спектроскопии являются эксперименты по фотонному эху (ФЭ) [91].

Эхо-спектроскопия позволяет снимать неоднородное уширение. В основе явления ФЭ лежит тот факт, что в ансамбле когерентно-возбужденных молекул или атомов, не все процессы затухания когерентности являются необратимыми во времени. С помощью метода ФЭ ширина однородного контура может быть получена из данных о времени оптической дефазировки  $T_2$ . Время  $T_2$  определяется из зависимости интенсивности

отклика исследуемой системы от задержки между импульсами возбуждающего излучения так называемая кривая спада сигнала ФЭ. Эксперименты по ФЭ позволяют достичь высокого временного разрешения (до единиц фемтосекунд), благодаря которому удастся исследовать природу быстропротекающих динамических процессов, изучать локальное окружение примесного центра в том числе исследовать динамику матрицы в нанометровом масштабе и т.д. Особенное значение методы эхо спектроскопии приобретают за счет возможности проведения исследований при комнатных температурах.

Среди различных спектральных техник получения информации о ширине однородной спектральной полосы стоит упомянуть метод выжигания стабильных спектральных провалов (ВП) [92] и метод лазерного возбуждения тонкоструктурных спектров люминесценции (ВТС) [93], с помощью которых можно также устранить влияние неоднородного спектрального уширения от ансамбля примесных частиц. Тем не менее, данные методы не позволяют проводить исследование на уровне единичных частиц, усредняя результаты по большому количеству примесных центров. Усреднение по макроскопическому объему исследуемого образца позволяет устранить метод спектроскопии одиночных молекул (СОМ) [93]. Суть метода заключается в том, что измерение электронных спектров проводится на уровне одиночных примесных центров. Такая возможность создается благодаря предварительной подготовке объектов исследования, концентрация которых в матрице понижается до счетного количества частиц. Также сохраняется требование к высокому спектральному, временному и пространственному разрешению. Высокое временное разрешение (десятки МГц) удастся получить при использовании одноканальных детекторов – фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) и лавинных фотодиодов (ЛФД). Использование подобных одноканальных детекторов в купе со спектральным прибором с высокой разрешающей способностью позволяет детектировать индивидуальные электронные спектры одиночных молекул. Единственный недостаток такой связки – невозможность пространственного разделения сигнала при наличии множества примесных центров. Пространственное разрешение достигается благодаря использованию многоканальных детекторов – ПЗС и КМОП камер. С их помощью удастся зарегистрировать люминесцентные изображения от нескольких одиночных молекул. Временное разрешение в современных многоканальных детекторах хуже, чем в одноканальных -

достигает единиц микросекунд, что в большинстве случаев не дает возможности проводить измерения кинетики затухания люминесценции. Однако реализовать временное разделение сигналов удастся и на таких временах, что нашло применение в исследованиях медленных динамических процессов, а также при измерениях люминесценции КТ. Т.к. мерцание люминесценции КТ – медленно-протекающий эффект, использование многоканальных детекторов позволяет различить две одинаковых частицы, находящиеся в поле зрения люминесцентного микроскопа [94].

### 1.3.3 Люминесцентная наноскопия одиночных квантовых объектов

С развитием оптической микроскопии высокого разрешения, появлялись усовершенствованные экспериментальные техники, цель которых заключалась в определении трех координат исследуемого объекта с нанометровой точностью путем улучшения аппаратной функции дальнеполевого микроскопа.

Одним из самых первых методов преодоления дифракционного предела является метод подавления спонтанного излучения STED (STimulated Emission Depletion) [95]. Способ заключается в целенаправленном переводе частиц, которые расположены вне центра возбуждения в состояние, из которого они не будут флуоресцировать, создавая ненужный шум. Подавление эмиссии локального окружения, происходит благодаря подготовке двух лазерных импульсов: первый возбуждает исследуемую молекулу, а второй с энергией, достаточной для перевода молекул из основного состояния  $S_0$  в первое возбужденное состояние  $S_1$ , подготавливается при помощи фазовой маски специальной кольцевой формы. Второй импульс необходим для возбуждения молекул из локального окружения, тем самым уменьшая эффективный радиус зоны возбуждения первым лазером. Только молекулы из центральной области регистрируются детектором.

В основе других двух способов преодоления дифракционного предела: фотоактивируемая локализационная микроскопия - PALM (Photoactivated Localization Microscopy) [96] и микроскопия стохастической оптической реконструкции - STORM (STochastic Optical Reconstruction Microscopy) [97] лежит идея последовательной стохастической активации флуорофоров. Суть методов заключается в постобработке

сигналов флуоресценции от одиночных частиц. Для этого их накачивают слабым лазерным излучением, в результате которого поглощают энергию не все молекулы разом, а только некоторые, которые затем производят фотоны эмиссии, переходя в неизлучающее состояние. При следующем акте возбуждения другие молекулы случайным образом поглощают новую порцию фотонов лазерного излучения и также люминесцируют. Чем больше статистических данных о положениях различных молекул удастся накопить – тем с большей точностью можно определить координаты интересующей молекулы. Для повышения точности определения координат, исследуемые препараты должны быть приготовлены в низкой концентрации, чтобы снизить вероятность нахождения двух молекул близко друг к другу.

Описанные методы использования полупроводниковых КТ в качестве флуоресцентных маркеров создают удобные условия для проведения широкого круга исследований [98]. Так для первого метода большое значение имеет фотостабильность частиц, т.к. от нее зависит качество разрешаемого изображения, для методов второго типа ключевой характеристикой маркеров является возможность непрерывного перехода между излучающим и темным состоянием, что является природной особенностью полупроводниковых нанокристаллов. В последние годы точность данных методов выросла значительно и позволяет определять все три координаты наблюдаемой молекулы с нанометровой точностью. За развитие методов флуоресцентной наноскопии сверхвысокого разрешения в 2014 году была присуждена Нобелевская премия по химии.

## 1.4 Выводы к главе 1

Анализ литературы по теме исследования демонстрирует актуальность проведения исследований новых объектов – полупроводниковых НК. Дальнейшее развитие исследований полупроводниковых наноструктур наиболее эффективным образом возможно по двум направлениям: первый основывается на развитии методов синтеза, позволяющих регулировать пространственную структуру синтезируемых материалов для получения от них необходимой функциональности; второй связан с оптимизацией методов исследований, с помощью которых можно более точным образом

производить описание функций и свойств наноматериалов. Несовершенные методы синтеза наночастиц требуют модернизации, которая возможна при правильном изучении свойств синтезируемых объектов. Детальное описание особенностей исследуемых объектов может быть реализовано исключительно с помощью комбинации различных экспериментальных техник, и что наиболее важно – техник, позволяющих с высоким временным, спектральным и пространственным разрешением изучать свойства объекта в наноскопическом масштабе. Спектромикроскопия одиночных квантовых объектов представляет собой одно из наиболее быстроразвивающихся междисциплинарных направлений в современной науке. При помощи данного метода можно осуществлять диагностику материалов в твердом или жидком состоянии с ультравысоким пространственным разрешением, и одновременно реализовывать высокую спектральную детализацию.

## Глава 2. Экспериментальные методы и объекты исследования

### 2.1 Объекты исследования

#### 2.1.1 Синтез квантовых точек

Описываемые далее нанокompозитные материалы были синтезированы научной группой под руководством д.х.н. проф. Татьяны Альфредовны Мирной (Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского Национальной Академии Наук Украины), и предоставлены для проведения оптических исследований д.ф.-м.н. проф. Климусевой Гертрудой Васильевной (Институт Физики Национальной Академии Наук Украины).

Нанокompозиты с КТ CdSe были синтезированы оригинальным методом темплатного \ шаблонного (в англ. литературе template method of synthesis) синтеза по методике, описанной в обзоре [4]. Методика синтеза образцов заключается в использовании ЖК смектической фазы каприлата кадмия в качестве матрицы. Особенность данной методики в том, что, ЖК матрица является реактором, внутри которого происходит рост полупроводниковых нанокристаллов, параллельно с этим матрица выступает в качестве стабилизатора. Поликристаллический порошок каприлата кадмия не поглощает свет в видимой области спектра [99], что дает возможность изучать непосредственно гетероструктуры на основе КТ и не учитывать вклад матрицы в результаты спектральных исследований.

Способ получения ЖК нанокompозитных материалов с наночастицами полупроводниковых селенидов металлов включает взаимодействие металлосодержащей органической матрицы и селенидного реагента. Нанокompозиты получают на основе ЖК фазы алканоатов металлов, содержащих монодисперсные полупроводниковые наночастицы CdSe, в которых алканоат металла смешивают со спиртовым раствором селеномочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$  и выдерживают в инертной атмосфере [100].

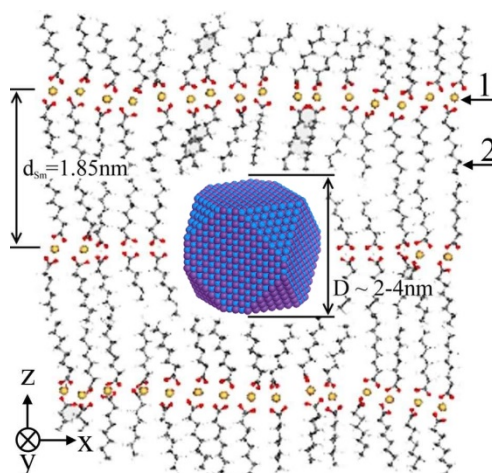


Рис. 2.1. Модель, демонстрирующая поперечный срез нанокompозита. 1 – Катионы кадмия  $\text{Cd}^{2+}$ ; 2 – анионы алканоатов ЖК матрицы.  $d_{sm} = 1.85$  нм – ширина смектического порядка.  $D \approx 2\text{--}4$  нм – диаметр нанокристалла. Модель заимствована из [80].

Алканоаты металлов представлены общей формулой  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-)^{-k/2} \text{M}^{+k}$ , в качестве  $\text{M}^{+k}$  выступает моно- (когда  $k=1$ ), двух- (когда  $k=2$ ), трёх- (когда  $k=3$ ) валентным катионом металла. Для синтеза КТ селенида кадмия был использован двухвалентный кадмий. 0.012 г слабокислого раствора селеномочевины растворяли в 2 мл спиртового раствора. Смачивали раствором 0.999 г порошка каприлата кадмия  $\text{Cd}^{2+}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ . Полученную смесь помещали в вакуумный сушильный шкаф с целью удаления лишнего спирта. Данную смесь переносили в специальную печь, где в аргоновой атмосфере нагревали до  $180^\circ\text{C}$ , до образования ЖК мезофазы и выдерживали при этой температуре 30–40 минут. В течение этого времени в лиотропной ЖК фазе происходил рост нанокристаллов. Схематическое изображение микроструктуры такого синтезированного нанокompозита с одним выращенным нанокристаллом представлено на Рис. 2.1. Содержание нанокристаллов CdSe в композите составляло  $\sim 4$  мол. %.

Далее, при медленном (десятки минут - часы) охлаждении образца до комнатной температуры получали поликристаллический порошок с синтезированными в нем нанокристаллами CdSe (частицы порошка имели размеры от диаметра единичных нанокристаллов CdSe, т.е. единицы нм, до микрокристаллитов с размерами вплоть до нескольких сотен мкм).

Приготовление и хранение образцов проводили в темноте, так как на свету водные растворы селеномочевины неустойчивы и быстро краснеют вследствие выделения селена. В момент приготовления образцы были прозрачными. В течение недели окраска постепенно изменялась от светло-оранжевой до светло-коричневой. При

дальнейшем хранении окраска образцов не изменялась на протяжении значительного времени (вплоть до нескольких месяцев) [101].

### 2.1.2 Поликристаллический порошок с квантовыми точками

Нанокompозит в виде поликристаллического порошка наносился на стеклянную подложку из раствора методом центрифугирования.

Раствор был приготовлен при взвешивании разного количества поликристаллического порошка в химически чистом нейтральном толуоле, оптически прозрачном для рассматриваемых длин волн. Использование толуола в качестве растворителя позволяло также устранять в значительной мере остатки затвердевшей жидкокристаллической матрицы.

Взвесь закупоривалась в виале объемом 2 мл и выдерживалась в течение часа в ультразвуковой ванне при средней температуре 30 °С. После того, как микрокристаллы разрушались под действием ультразвука до размера неразрешимого глазом, раствор приобретал светло-коричневую окраску, что свидетельствовало о коллоидном растворении (высвобождении из матрицы) в толуоле значительного количества квантовых точек CdSe.

Количество порошка подбиралось индивидуально для разных экспериментов. Для регистрации спектров люминесценции при низких температурах было диспергировано 22 мкг порошка в 2 мл толуола (далее, образцы, приготовленный из такого раствора, мы будем называть для краткости **КТ-I**).

Стеклянная подложка толщиной 0.15 мм помещалась на центрифугу, значение скорости которой было установлено около 5000 об/мин, затем на вращающуюся подложку наносился раствор. После стекания излишнего количества раствора и испарения остатков толуола на поверхности образовывалась композитная пленка. Микрофотография такой пленки в белом свете приведена на [Рис. 2.2](#). В структуре пленки четко различимы оптически однородные области с равномерно распределенными квантовыми точками CdSe (как безоболочечными, так и с тонкими оболочками из остатков алканоатной матрицы). В то же время в структуре пленки



наблюдаются многочисленные вкрапления микрометровых размеров – микрокристаллитов Cd-алканоата с застabilизированными в их структуре КТ CdSe.

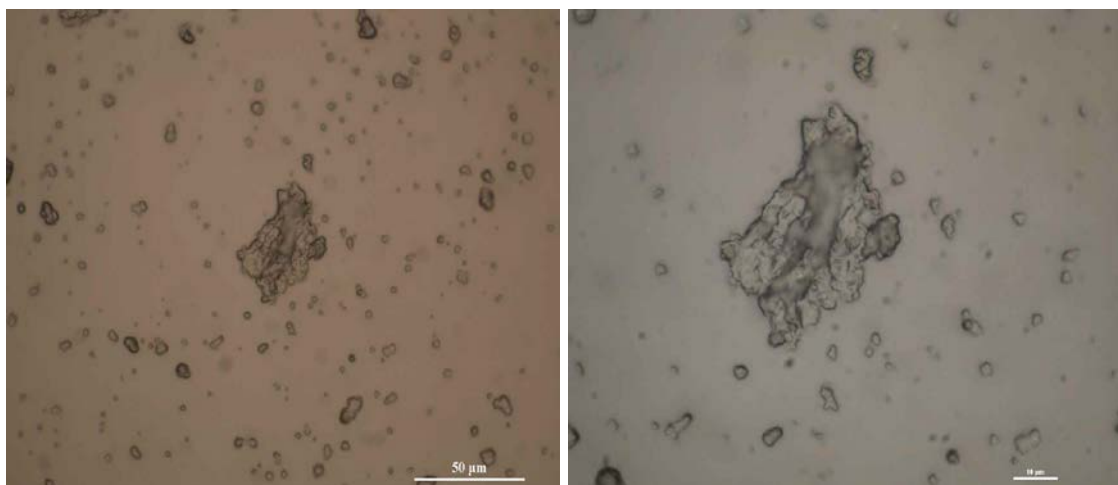


Рис. 2.2. Микроскопические фотографии образца нанокompозита с точками CdSe (2.3 нм), осажденного на стеклянной подложке центрифугированием высококонцентрированного толуольного раствора поликристаллического порошка. Приведены изображения с различным увеличением микроскопа.

Для проведения исследований на уровне одиночных излучателей был приготовлен раствор, содержащий 3 мкг порошка на 10 мл толуола. В этом случае удавалось получить образец с изолированными КТ (и их малыми агломератами) на поверхности стеклянной подложки. Далее, этот образец мы будем называть для краткости **КТ-II**.

Окончательная концентрация КТ в растворе подбиралась экспериментально исходя из плотности излучающих объектов поле зрения широкопольного люминесцентного микроскопа. Необходимо было добиться, чтобы характерное расстояние между люминесцирующими объектами превышало дифракционный предел Аббе (т.е. много больше нескольких сотен нм). В противном случае различить свечение отдельных излучателей было бы невозможно.

При обнаружении крупных (более 10 мкм) микрокристаллов раствор дополнительно выдерживался в ультразвуковой ванне до более сильного растворения кристаллитов.

### 2.1.3 Застеклованный композит с квантовыми точками

Исследованный стеклованный нанокомпозит был синтезирован следующим образом. Синтезированный композитный поликристаллический порошок (см. п. 2.1.1) помещался между двумя кварцевыми покровными стеклами толщиной 1.2 мм. Зазор между стеклами, определяющий толщину будущего образца задавался тефлоновыми полосками (толщиной 10 мкм), которые, кроме того, позволяли избежать неравномерного сдавливания и, как следствие, неравномерной толщины. Далее кварцевые стекла склеивались по периметру, что предотвращало механическую деформацию будущего образца.

Конструкция с порошком нагревалась до температуры перехода в жидкокристаллическую мезофазу Cd-алканоата (модификация смектического порядка) 98 °С. По достижении фазового перехода нагрев останавливали и проводили быстрое (в течение 1–2 минут) охлаждение образца до комнатной температуры, что приводило к его стеклованию [102]. Считается, что при этом в матрице сохраняется ближний порядок, заданный в смектическом ЖК [5].

Покровные стекла затем не могли быть удалены или заменены без разрушения образца.

## 2.2 Оптическая спектроскопия с квазимонохроматическим возбуждением

**Спектры поглощения** исследуемых образцов при комнатной температуре были измерены на двухлучевом спектрофотометре UV-Vis Specord M400. Был выбран максимально возможный для данного прибора спектральный диапазон измерения от 185 до 1100 нм. Ширина щели и скорость сканирования подбирались индивидуально для каждого образца исходя из величины получаемой оптической плотности и полуширины максимумов поглощения. Оптимальным экспериментальными настройками являлись: 1 нм/сек – скорость шага сканирования при минимальной ширине щели – 1 мкм. После

регистрации, спектральные диапазоны в которых сигнал отсутствовал, отрезались программно. По спектрам определялось расположение экситонных пиков поглощения, которое в дальнейшем принималось во внимание при люминесцентных исследованиях.

Для регистрации **спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции** была использована установка (Рис. 2.3) на базе двух монохроматоров МДР-72 устроенных по принципу Черни-Тернера с линейной дисперсией 40 Å/мм. Источником возбуждающего света была Хе-лампа ДКРШ-1000 мощностью 1 кВт, регистрация флуоресценции производилась с помощью ПЗС-камеры (Видеоскан-415) с наибольшей спектральной чувствительностью в видимой области излучения и последующим выводом сигнал на компьютер. Регистрация спектров флуоресценции производилась при возбуждении светом с различными длинами волн, а спектров возбуждения флуоресценции – при различных длинах волн регистрации.

Измерения проводились при комнатной температуре и при низких температурах – 77 и 4.2 К. Диаметр возбуждающего пучка задавался шириной выходной щели монохроматора возбуждения (~3 мм). Используемые в составе установки оптические элементы позволяли осуществлять фокусировку возбуждающего излучения на образце в пятно с диаметром ~0.7–1 мм.

Спектры люминесценции и возбуждения флуоресценции регистрировались с достаточно высоким спектральным разрешением, благодаря которому была возможность зарегистрировать тонкую (квазилинейчатую) структуру спектров.

В то же время необходимо отметить, что существенные пространственные неоднородности нанокompозитов приводили к значительному усреднению спектральных характеристик по объему исследованных образцов.

Тем не менее, данная возможность не помогла изучить спектральный состав исследуемой области из-за высокой неоднородности нанокompозитов. Записанные спектры позволили наблюдать четкий межзонный переход и широкую бесструктурную область в длинноволновой части спектра. Полученные при комнатных температурах спектры представлены в п. 3.1 (Рис. 3.2).

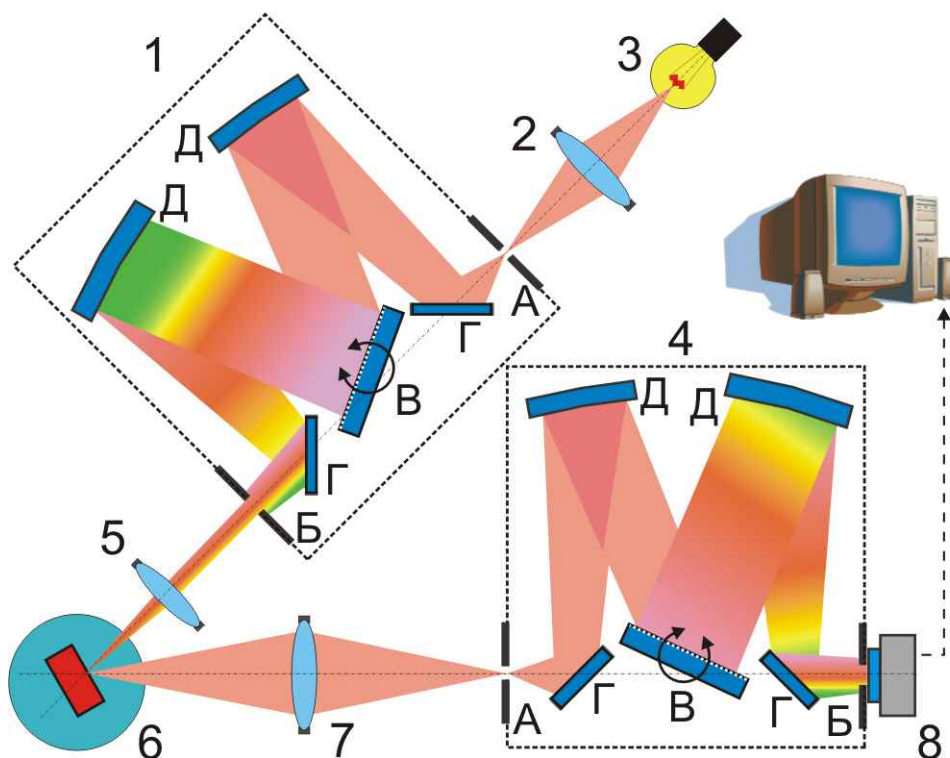


Рис. 2.3. Установка для проведения люминесцентных исследований объемных материалов. 1 – Монохроматор «возбуждения» МДР-72; А – Входная щель; Б – Выходная щель; В – Дифракционная отражательная решетка; Г – Зеркала; Д – Вогнутые сферические зеркала; 2 – Собирающая линза; 3 – Источник непрерывного излучения – Хе-лампа; 4 – Монохроматор «регистрации» МДР-72; 5 – Собирающая линза; 6 – Исследуемый образец; 7 – Оптический коллиматор; 8 – Детектор – ПЗС-камера.

## 2.3 Криогенная лазерная люминесцентная спектроскопия

Поскольку спектральные исследования приобретают большое значение при криогенных температурах, были проведены аналогичные эксперименты при низких температурах. Спектры люминесценции и возбуждения флуоресценции, усредненные по большой площади образца, были получены при помощи использовавшейся ранее схемы Рис. 2.3. В предметный узел данной схемы был помещен оптический заливной He-4 криостат (Институт физики, Киев). Измерения были проведены при температурах кипения хладогентов – азота и гелия.

Для изучения спектров люминесценции, меняющихся в областях со структурными неоднородностями, была использована оптическая схема с боковой засветкой Рис. 2.4. Использование данной техники связано с ограниченной

возможностью использования микрообъектива с коротким передним отрезком для фокусировки лазерного пучка на образце, находящемся в криостате на расстоянии более 3 см от окошка криостата. В данных экспериментах температура образца контролировалась термоконтроллером Lakeshore 330 и повышалась при помощи нагревателя, закрепленного возле образца на штоке и управляемого через компьютер.

В качестве источников возбуждающего излучения были использованы два лазера. DPSS с длиной волны  $\lambda = 405$  нм и азотный лазер ЛГИ-21 (длина волны  $\lambda = 337.1$  нм, частота следования импульсов 50 Гц, длительность импульсов 10 нс). Использование ультрафиолетового лазера обусловлено недостаточной энергии у твердотельного лазера ( $\lambda = 405$  нм) для накачки образца с КТ размером 1 нм.

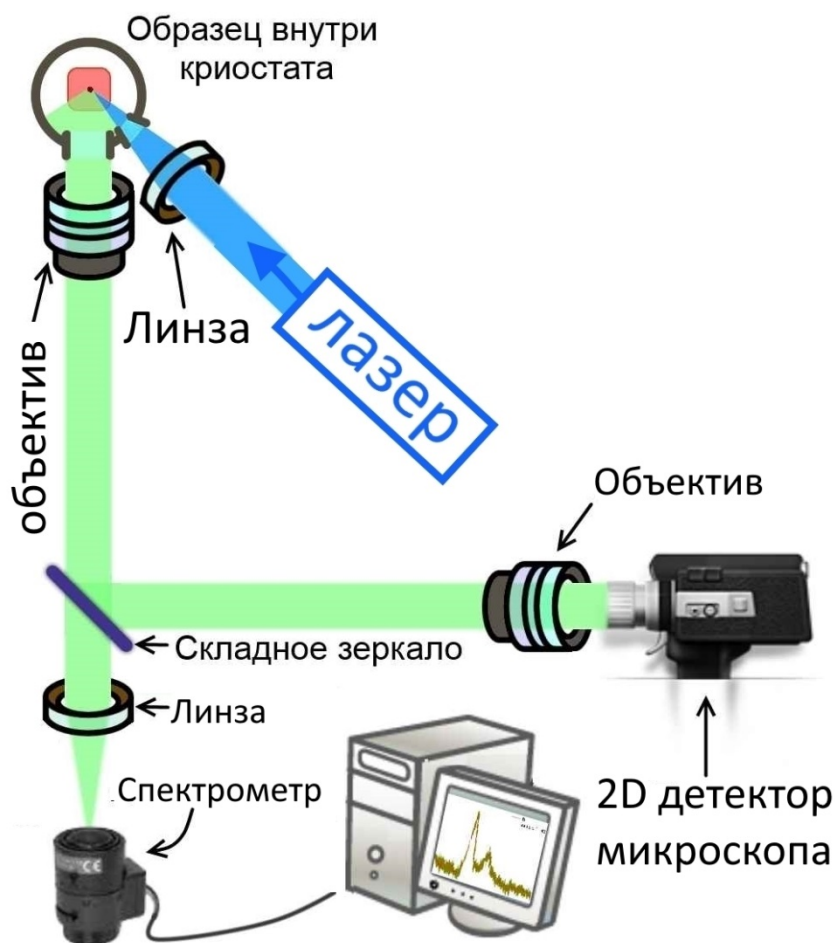


Рис. 2.4. Схема люминесцентного микроскопа, с возможностью проводить измерения в широком диапазоне низких температур.

Детектирование сигнала эмиссии в канале микроскопа происходило при помощи ПЗС камеры, а в канале спектрометра – при помощи эшшеле-спектрометра. Регулировку

и измерение температуры производили при помощи схемы термостабилизации в диапазоне температур от 77 К до комнатной с шагом 5 К.

Использование схемы с визуализацией позволило исследовать зависимость спектров люминесценции от структурных особенностей в условиях низких температур.

## 2.4 Сканирующая конфокальная люминесцентная микроскопия

Для изучения структурных неоднородностей, которые могут приводить к значительному неоднородному уширению в спектрах люминесценции, а также для более детального изучения особенностей новых объектов была использована конфокальная схема регистрации люминесценции [103].

Схема установки для регистрации люминесценции и её спектрального анализа приведена на Рис. 2.5. Возбуждающее лазерное излучение через полупрозрачную пластину и далее через микрообъектив фокусировалось в исследуемую точку на образце. Через этот же микрообъектив происходил сбор люминесценции. Сигнал шел по аналогичному пути, проходя через полупрозрачную пластину, попадал в канал регистрации спектрометра. В ответвленном при помощи складного зеркала канале регистрации находится объектив с детектором (ПЗС камера) для визуализации выбранного участка образца. Такая система дает возможность исследовать зависимость спектров люминесценции от структурных особенностей образца, регистрируя спектр в одном канале и исследуя микроскопическую структуру в другом. Данный метод возбуждения и сбора люминесценции образца характеризуется высокой эффективностью и большим пространственным разрешением.

Объекты возбуждалась твердотельным лазером с диодной накачкой (DPSS) с длиной волны возбуждения  $\lambda = 405$  нм и мощностью 23–25 мВт на возбуждаемое пятно. Освещался образец преимущественно по конфокальному пути, т.е. через тот же объектив, через который происходил сбор люминесценции. При невозможности собрать необходимое количество люминесценции с конфокального участка объекта для регистрации хорошего отношения сигнал / шум в случае нехватки мощности накачки, проводилось дополнительное облучение образца лазером с противоположной стороны.

В таком случае фокус на участке объекта сводился при помощи системы визуализации. Размер перетяжки на микроскопических изображениях был задан эталонной периодической структурой – микроэлектродной контрастной оптической меткой (Рис. 2.6). В данных экспериментах лазерный луч фокусировался в область с линейным размером в несколько десятков мкм. В качестве системы регистрации спектров использовали компактный эшелле-спектрометр. С его помощью удавалось с большой скоростью получать спектральные данные во всем видимом диапазоне сразу.

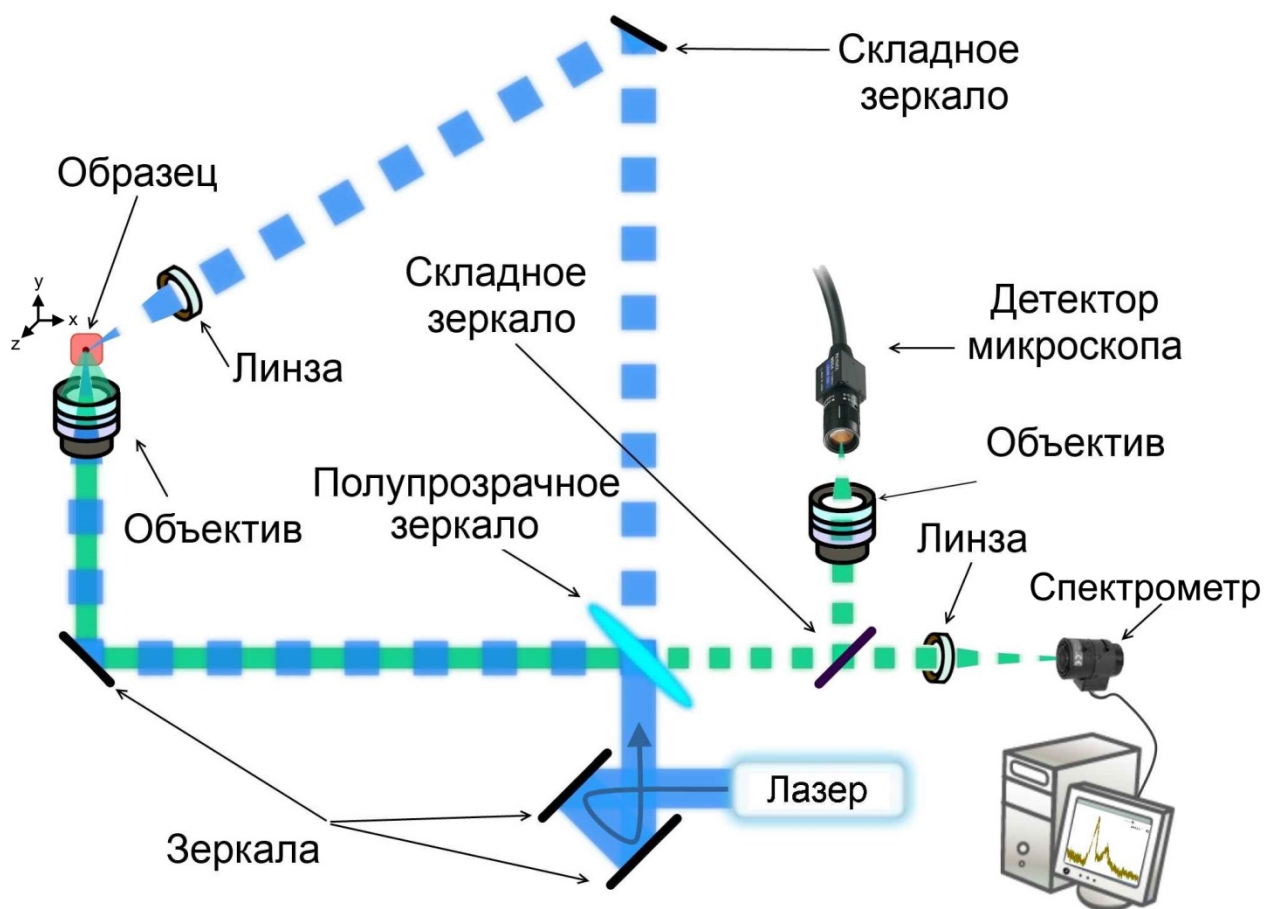


Рис. 2.5. Принципиальная схема установки для измерения спектров люминесценции с привязкой к структуре образца при комнатной температуре.

С помощью конфокального микроскопа, оснащенного системой визуализации, была исследована микроскопическая структура образцов, а также была проанализирована связь между наблюдаемыми участками и их спектральным составом. Мы исследовали области образца без видимых дефектов, но в то же время площадь излучения оставалась относительно обширной. В пределах исследуемой области могут

быть микроскопические дефекты, которые, влияющие на излучения сигнала от нанокристаллов.

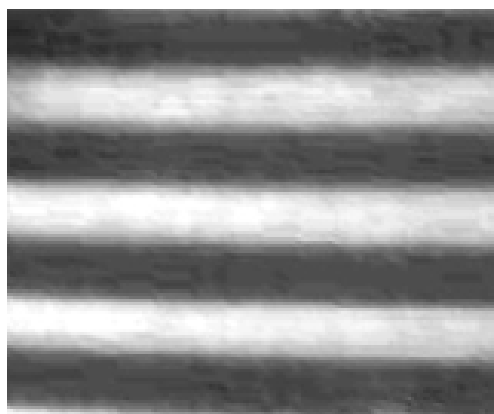


Рис. 2.6. Микроэлектродная контрастная сетка для определения абсолютных размеров в структуре образца. Ширина каждой (светлой/темной) полосы – 10 мкм.

## 2.5 Конфокальная спектроскопия одиночных квантовых излучателей и малых агломератов

Для проведения пространственно-спектрального томографирования (картирования) образцов, а также исследований на уровне одиночных КТ использовалась экспериментальная установка на базе конфокального люминесцентного микроскопа совмещенного с призмным спектрометром (Рис. 2.7).

Образец в виде КТ осажденных на поверхность покровного стекла методом центрифугирования (см. п. 2.1.2) располагался в предметном узле конфокального микроскопа на прецизионной платформе, управляемой пьезокерамическими актюаторами для перемещения образца по трем координатам (НаноСкан Технологии, Россия). С ее помощью было реализовано ступенчатое смещение образца в горизонтальной плоскости и одновременная синхронная запись спектра люминесценции в каждой точке. Шаг смещения варьировался в каждом эксперименте, в зависимости от необходимой точности и площади исследуемой области, наименьший шаг составил 0.5 мкм. Положение образца на сканирующей прецизионной подвижке контролировалось компьютером. Наблюдение за сигналом люминесценции производилось в канале регистрации при помощи EMCCD камеры ANDOR Luca.



В параллельном канале регистрации высокочувствительной EMCCD камерой ANDOR Ixop производилось накопление сигнала люминесценции после разложения его в спектр при помощи призмы. Калибровка спектральных линий проводилась по положению линий в спектре неоновой лампы. Время экспозиции для регистрации спектра составляло 300 мс и варьировалось в небольших пределах для достижения наилучшего соотношения между интенсивностью регистрируемого сигнала, отношением сигнал к шуму и динамическим диапазоном камеры. При помощи полупрозрачной пластины, разделяющей два канала регистрации и фильтра для отсекания лазерного излучения, было возможно получать одновременно люминесцентную картину и регистрировать спектр из выбранной области. Все описываемые ниже эксперименты были проведены при комнатной температуре.

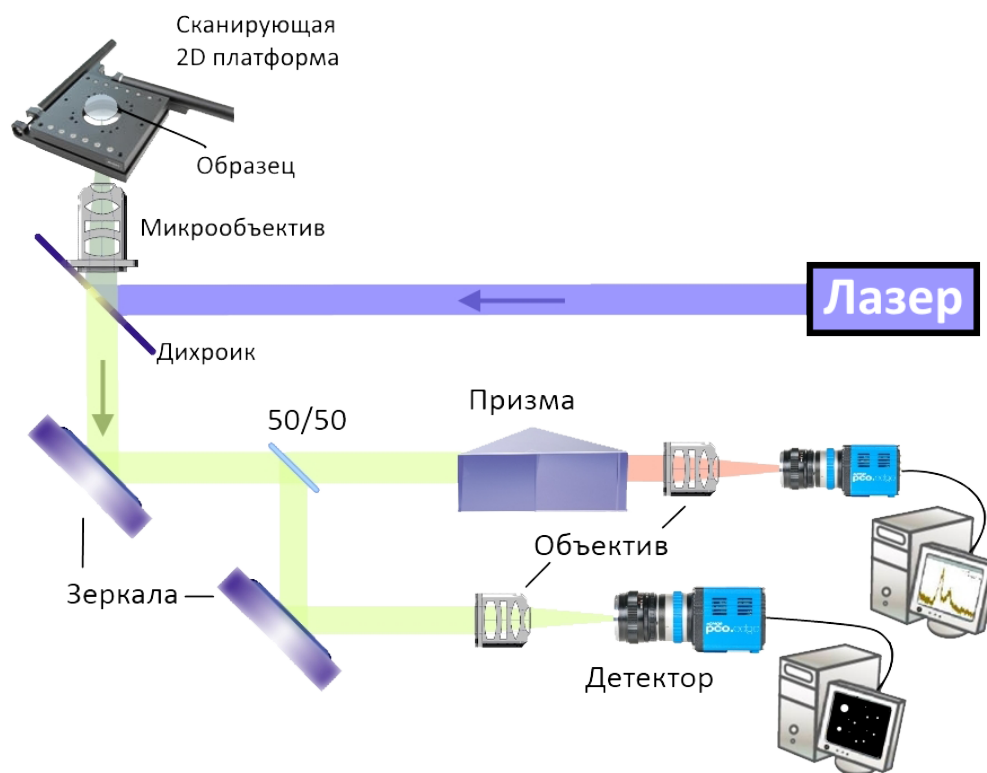


Рис. 2.7. Схема экспериментального измерительного комплекса на базе сканирующего конфокального, люминесцентного микроскопа с призмным спектрометром.

В качестве источников возбуждения люминесценции были использованы несколько лазеров: 1) непрерывный твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны 405 нм; 2) непрерывный твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны 532 нм (Coherent, Verdi V6), который был использован как для возбуждения люминесценции, так и для накачки перестраиваемого лазера; 3) одночастотный лазер на красителе (родамин 6G) с линейным резонатором (Coherent, CR599) с возможностью

перестройки длины волны в диапазоне от 560 до 610 нм. Характерная плотность мощности возбуждающего излучения в экспериментах с одиночными излучателями выбиралась значительно ниже значений, при которых наблюдалось заметная фотодеградация образца, и составляла 86,6 кВт/см<sup>2</sup>.

Для фокусировки возбуждающего излучения на образце в экспериментах использовались два микрообъектива: иммерсионный (Nikon), со 100-кратным увеличением и числовой апертурой 1.25 и воздушный (Nikon), со 100-кратным увеличением и числовой апертурой 0.95. Сигнал флуоресценции собирали в конфокальном режиме при помощи этих же микрообъективов.

Первая серия экспериментов по двумерному томографированию для исследования нанокompозита на наличие микроскопических дефектов была проведена с образцами КТ-I (см. описание в п. 2.1.2). Проводилось сканирование участка размером 150\*150 мкм разбитого на 4 равных квадрата с шагом в 1 мкм, на каждом этапе проводилась запись спектра люминесценции. Выбор участка был не случайным, а определялся по спектру люминесценции всей области целиком и проводились путем сравнения со спектральными данными и микроскопией, полученными ранее. Затем синхронно с перемещением подвижки на заданный шаг, регистрировался спектр люминесценции в каждой точке выбранного участка образца. Пространственно-спектральные томограммы были построены при помощи компьютерной обработки экспериментальных данных.

Для исследования образцов, приготовленных из слабо концентрированного раствора (образец КТ-II, см. описание в п. 2.1.2) для исследования на уровне одиночных квантовых излучателей была использована аналогичная техника. Область исследования составила 25\*25 мкм, перемещение проводилось с шагом в 500 нм.

Поскольку измерения антигруппировки фотонов в данном исследовании не проводились, подтвердить единичный характер найденных квантовых излучателей можно было, установив наличие процессов мерцания и/или спектральной диффузии.

## 2.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Для характеристики единичных нанокристаллов дополнительно были проведены измерения с использованием техники просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Измерения проводились с помощью микроскопа FEI Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоника» Российской академии наук. При помощи ПЭМ получены микрофотографии при различных увеличениях, результаты измерений приведены в п. 5.1.

## 2.7 Выводы к главе 2

В данной главе описаны экспериментальные методики и методы пробоподготовки. Совокупность использованного оборудования позволяет проводить комплексный спектрально-люминесцентный анализ объектов.

В зависимости от поставленных задач (напр., характерных масштабов исследуемых образцов и необходимого пространственного разрешения) могут быть использованы разные экспериментальные техники, а также их комбинации:

- спектрофотометрия при комнатной температуре;
- детектирование спектров люминесценции макроскопических образцов при комнатной и криогенных температурах;
- сканирующая конфокальная люминесцентная микроскопия, в т.ч. с детектированием спектров люминесценции для спектрально-пространственного томографирования тонких пленок;
- просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

## Глава 3. Макроскопические спектральные характеристики нанокompозитов с квантовыми точками

Методами оптической спектроскопии были исследованы макроскопические образцы (стеклованные композиты с КТ с размерами 1 нм, 1.8 и 2.3 нм). Для всех образцов измерены спектры поглощения при комнатной температуре, спектры возбуждения флуоресценции при 77 К, спектры флуоресценции при комнатной температуре, 77 К и 4.2 К.

### 3.1 Спектры поглощения и люминесценции при комнатной температуре

#### 3.1.1 Спектры поглощения

Для застеклованных образцов с использованием спектрофотометра Specord M400 были измерены спектры поглощения при комнатной температуре.

Все спектры поглощения (Рис. 3.1) ясно демонстрируют проявление размерного эффекта. Все представленные кривые поглощения нанокристаллов сдвинуты в область высоких энергий относительно ширины запрещенной зоны объемного полупроводника селенида кадмия, равной  $E_g = 1.7$  эВ [104].

Кривые поглощения состоят из нескольких максимумов, что может быть обусловлено наличием КТ с разным диаметром. Первые максимумы трех кривых сдвинуты друг относительно друга в соответствии с эффектом пространственного ограничения – связи между размером полупроводникового нанокристалла и энергией его запрещенной зоны, проявляющейся в положении полос экситонного поглощения.

Авторы работы [99] объясняют возникновение в спектрах дополнительных пиков, присутствием нескольких уровней квантования у нанокристалла, появляющимся вследствие модификации его формы.

В то же время, структура полученных спектров находится в достаточно хорошем соответствии со спектрами коллоидных КТ CdSe, подробно изученных в [13, 21]. В соответствии с многочисленными исследованиями наличие нескольких максимумов в спектре поглощения приписывается следующим уровням квантования энергии экситонов.

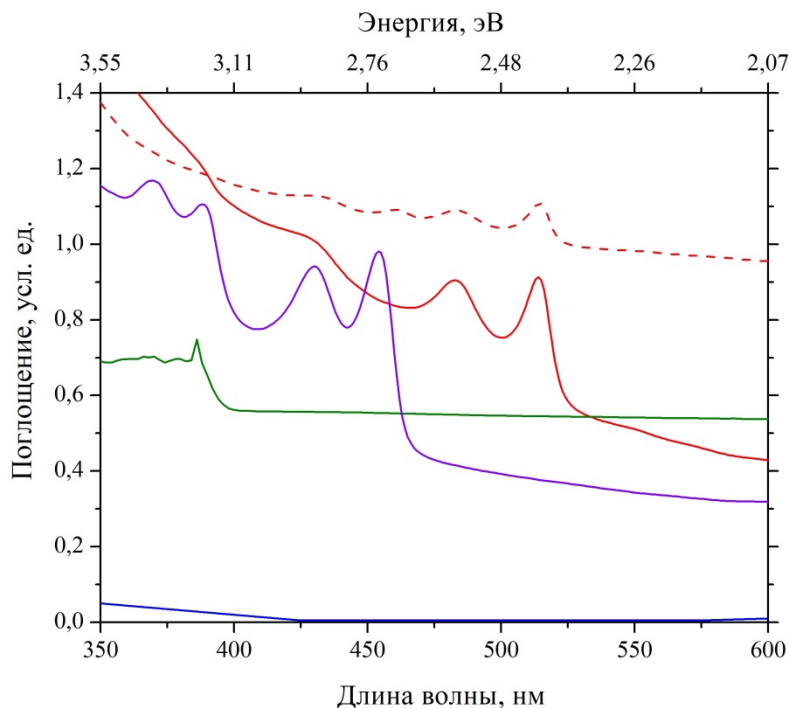


Рис. 3.1. Спектры поглощения нанокompозита с КТ CdSe при комнатной температуре.

Спектр поглощения матрицы алканоата кадмия (синяя кривая); Стеклованный нанокompозит с КТ  $\varnothing 1$  нм (зеленая кривая); стеклованный нанокompозит с КТ  $\varnothing 1.8$  нм (фиолетовая кривая); стеклованный нанокompозит с КТ  $\varnothing 2.3$  нм (красная кривая); поликристаллический порошок с КТ  $\varnothing 2.3$  нм в толуоле (красная пунктирная кривая).

Для интерпретации (идентификации) первого экситонного перехода можно использовать полученную в [25] на основании данных электронной микроскопии эмпирическую формулу, которая связывает характерный диаметр  $D$  (в нм) квантовых точек CdSe с длиной волны  $\lambda$  (в нм), на которой находится максимум первого экситонного пика в спектре поглощения:

$$D = (1.6122 \times 10^{-9} \text{ нм}^{-3})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6} \text{ нм}^{-2})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3} \text{ нм}^{-1})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + (41.57 \text{ нм}) \quad (3.1)$$

Анализ спектров поглощения на Рис. 3.1 с использованием формулы (3.1), позволяет оценить характерные размеры КТ в нанокompозитах, исследованию которых посвящена настоящая диссертационная работа:

- Для образца с заявленным размером КТ 1 нм в спектре поглощения наблюдается единственный пик, расположенный на длине волны  $\lambda = 386$  нм (зеленая кривая на Рис. 3.1), что, согласно формуле (3.1), соответствует диаметру КТ 1.44 нм.

- Для образца с заявленным размером КТ 1.8 нм в спектре поглощения идентифицируется первый экситонный пик на длине волны  $\lambda = 454$  нм (фиолетовая кривая на Рис. 3.1), что, согласно формуле (3.1), соответствует диаметру КТ 1.98 нм. Следующие пики в этом спектре поглощения расположены на длинах волн 431 нм, 389 нм и 370 нм, что находится в достаточно хорошем согласии с данными о последующих уровнях квантования энергии экситонов в КТ CdSe, полученными в [13, 21].

- Для образца с заявленным размером КТ 2.3 нм в спектре поглощения идентифицируется первый экситонный пик на длине волны  $\lambda = 515$  нм (красная кривая на Рис. 3.1), что, согласно формуле (3.1), соответствует диаметру КТ 2.5 нм. Следующие два пика в этом спектре поглощения расположены на длинах волн 482 нм и 430 нм, что находится в хорошем согласии с данными о последующих уровнях квантования энергии экситонов в КТ CdSe, полученными в [13, 21].

Необходимо отметить пренебрежимо малый вклад в спектры поглощения от алканоатной матрицы, которая практически не поглощает видимый свет в интересующей области спектра 400–600 нм (см. изображенный синей линией на Рис. 3.1 спектр поглощения матрицы алканоата кадмия без КТ [99]).

Здесь же на Рис. 3.1, для сравнения, красной пунктирной линией показан спектр поглощения толуольного коллоидного раствора с КТ CdSe с заявленным размером 2.3 нм. Как видно, максимумы пиков на длинах волн 515 нм, 482 нм и 431 нм в спектрах толуольного раствора поликристаллического порошка и стеклованного нанокompозита, с размером КТ 2.3 нм в обоих случаях практически совпадают. В спектре раствора порошка наблюдается также пик на длине волны 460.1 нм, который может свидетельствовать о наличии разброса в размерах синтезированных КТ.

Аналогичное взаимное расположение пиков, соответствующих переходам между различными уровнями квантования было проанализировано в [105] на примере

нанопластинок CdSe. Было показано, что в таких асимметричных КТ переходы электронов в зону проводимости происходят вместе с образованием связанной пары с т.н. «легкими дырками» (англ., light hole, LH) и «тяжелыми дырками» (англ., heavy hole, HH), оставшимися в валентной зоне. По аналогии с этим, характерная форма спектров КТ, синтезированных в алканоатных ЖК, в [99] связывалась со специфической геометрией КТ (в виде таблетки).

### 3.1.2 Спектры люминесценции

Для стеклованных нанокомпозитов, исследованию которых посвящена настоящая диссертация, с использованием спектрометра с квазимонохроматическим возбуждением (см. п. 2.2) были измерены спектры люминесценции при комнатной температуре (приведены на Рис. 3.2. вместе с соответствующими спектрами поглощения). Для композитов с КТ  $\varnothing 1$  нм возбуждение осуществлялось азотным лазером на длине волны 337.1 нм, в случае композитов с КТ  $\varnothing 1.8$  нм и КТ  $\varnothing 2.3$  нм возбуждение осуществлялось полупроводниковым DPSS лазером на длине волны 405 нм.

Как можно видеть из Рис. 3.2, во всех случаях видны резонансные экситонные пики, смещающиеся в длинноволновую область по мере увеличения размера КТ: максимумы первого экситонного пика находятся на длинах волн 388 нм, 458 и 517 нм для композитов с КТ с заявленными диаметрами  $\varnothing 1$  нм,  $\varnothing 1.8$  нм и  $\varnothing 2.3$  нм, соответственно, полуширины полос во всех случаях можно оценить в  $\sim 100$  мЭВ.

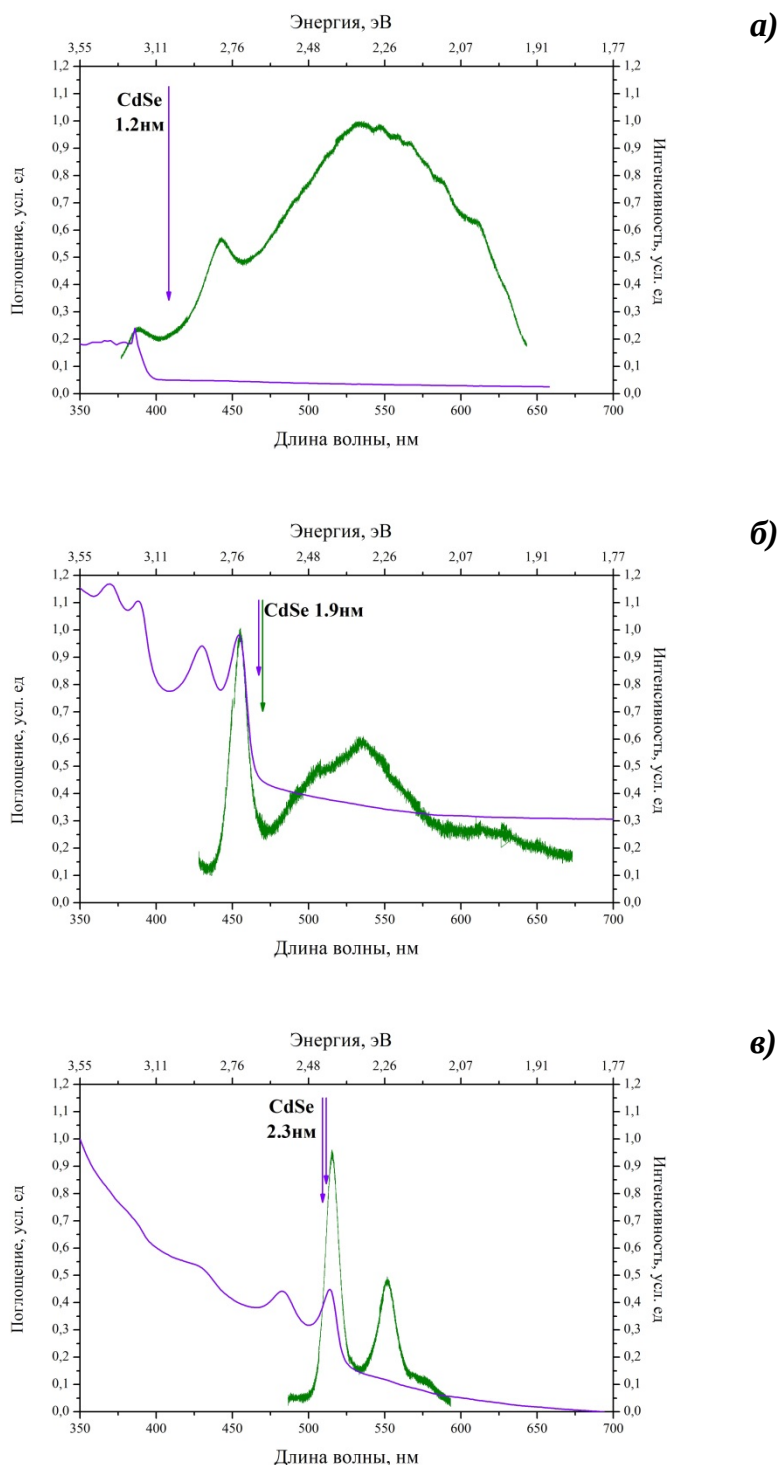


Рис. 3.2. Спектры поглощения (фиолетовая линия) и люминесценции (зеленая линия) нанокомпозитов при комнатной температуре. Пики поглощения, взятые из литературы, изображены фиолетовыми стрелками, пик люминесценции – зеленой стрелкой: а) CdSe  $\varnothing$ 1 нм, б) CdSe  $\varnothing$ 1.8 нм, в) CdSe  $\varnothing$ 2.3 нм

На Рис. 3.2а представлен спектр флуоресценции нанокompозита с нанокристаллами, размер которых заявлен 1 нм. В коротковолновой части этого спектра (~389 нм) наблюдается слабоинтенсивный пик, который по оценке должен



соответствовать первому экситонному максимуму для КТ с таким размером. В пользу такого вывода свидетельствует относительно малый стоксов сдвиг между коротковолновым пиком в спектре флуоресценции и пиком в спектре поглощения ( $\approx 3$  нм). Далее, в спектре флуоресценции наблюдается широкая полоса с четко различимым пиком на длине волны 377 нм. Такая форма спектра может свидетельствовать о большой дисперсии размеров КТ в композите. Кроме того, широкие длинноволновые полосы также часто приписывают рекомбинационным процессам с участием слабосвязанных электрон-дырочных пар в КТ. В этом случае подобная ширина спектра флуоресценции указывает на сильный вклад дефектов в излучательные характеристики КТ. Особенностью данных конкретных нанокристаллов является их малый размер, как следствие малое количество атомов в составе нанокристалла, а это означает высокую долю атомов, оказавшихся на интерфейсе КТ. Таким образом, отношение количества атомов оказавшихся на поверхности частицы к полному количеству атомов, из которых она состоит, резко увеличивается в сравнение с аналогичными КТ бóльшего диаметра. В силу данного обстоятельства сильно возрастает вклад приповерхностных атомов, а также вклад различных эффектов, возникающих на поверхности, в излучательные свойства КТ. По этой причине в спектре люминесценции можно наблюдать широкую высокоинтенсивную область дефектной люминесценции.

Получить спектры люминесценции образца с КТ размером 1 нм с возбуждением светом с разной длиной волны не удалось, т.к. максимум поглощения находится в УФ диапазоне. Данное обстоятельство сильно затруднило дальнейшее исследование нанокompозитов с КТ  $\varnothing 1$  нм.

Помимо основного экситонного пика в спектрах люминесценции для всех образцов наблюдаются широкие длинноволновые полосы, природа возникновения которых требует дополнительного исследования.

Кроме того, в случае КТ  $\varnothing 2.3$  нм в спектре присутствуют коротковолновые полосы, наличие которых может быть обусловлено излучением КТ меньшего диаметра.

На [Рис. 3.2](#) для сравнения приведены также найденные в литературе [13, 106-108] данные о положении экситонных пиков люминесценции (зеленый цвет) и поглощения (фиолетовый цвет) для близких по размеру безоболочечных КТ CdSe. На [Рис. 3.2a](#) и [б](#) стрелки смещены вправо из-за найденных бóльших по диаметру нанокристаллов CdSe. Сравнение с литературными данными по расположению коротковолновых пиков

люминесценции аналогичных КТ показывает возможность регулировать размер наночастиц на стадии синтеза с хорошей точностью.

Для нанокompозитов с КТ  $\varnothing 1.8$  нм и КТ  $\varnothing 2.3$  нм имелась также инструментальная возможность провести исследование зависимости спектров люминесценции от длины волны возбуждения (см. п. 2.2).

На Рис. 3.3 представлены спектры люминесценции при возбуждении излучением с различной длиной волны. Длины волн были выбраны исходя из положения всех максимумов в спектре поглощения.

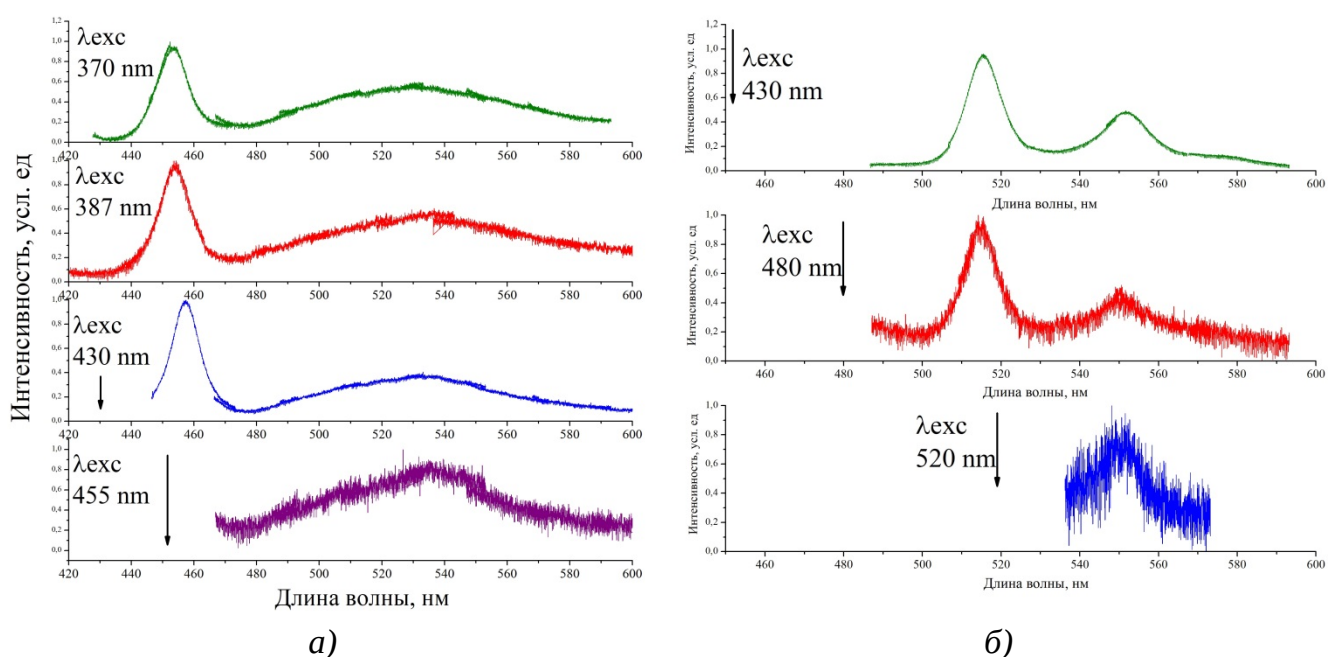


Рис. 3.3. Спектры люминесценции стеклованных нанокompозитов при возбуждении светом с различной длиной волны: а) образец с КТ размером 1.8 нм, б) образец с КТ размером 2.3 нм.

Видно, что изменение частоты возбуждающего света не влечет изменения положения максимумов основных экситонных пиков в спектрах люминесценции.

Кроме того, при возбуждении люминесценции на длинах волн 430 и 455 нм для композита с КТ 1.8 нм и на длине волны 520 нм для композита с КТ 2.3 нм, т.е., фактически, фотонами с энергией меньше ширины запрещенной зоны наблюдаются практически те же длинноволновые полосы в спектре флуоресценции (фиолетовым цветом на Рис. 3.3а и синим цветом на Рис. 3.3б). Это также может свидетельствовать

как о большой дисперсии размеров КТ, так и о существенном вкладе рекомбинационной люминесценции.

## 3.2 Спектральные измерения при криогенных температурах

### 3.2.1 Спектры люминесценции

Для прояснения природы возникновения полос в спектрах поглощения и люминесценции были проведены спектральные исследования при криогенных температурах, обнаружившие интересные особенности рассматриваемых объектов.

При понижении температуры для всех нанокompозитов наблюдалось смещение экситонного пика в спектре люминесценции в коротковолновую область (подробнее см. в п. 4.1.2), что в литературе часто объясняется эффектами электрон-фононного (экситон-фононного) взаимодействия. При этом полагают, что вкладом теплового расширения можно пренебречь [109].

Заметного температурного изменения ширины экситонных пиков полос не наблюдалось, что, по-видимому, связано с большой дисперсией размеров КТ.

Отдельный интерес представляло исследование температурной зависимости широких длинноволновых полос в спектрах люминесценции. Величина отношения интегральной интенсивности первого экситонного пика к интегральной интенсивности широкой длинноволновой полосы при изменении температуры заметно не менялась.

Для демонстрации температурной зависимости спектров для композита с КТ 1 нм на Рис. 3.4 приведены спектры люминесценции при различных температурах: комнатная (300 К), 200 К, 100 К и 10К. С понижением температуры наблюдалось заметное увеличение интегральной интенсивности всего спектра люминесценции, что свидетельствует о зависимости величины квантового выхода люминесценции от температуры в указанном композите. Следует отметить, что указанные измерения были проведены нами в широком диапазоне низких температур от 10 до 300 К с шагом 10 К, что позволило найти температурную зависимость интенсивности. Еще один

любопытный температурный эффект связан с более четкой выраженной многопиковой структурой длинноволновой полосы, при этом значительного температурного смещения ее в целом не наблюдается.

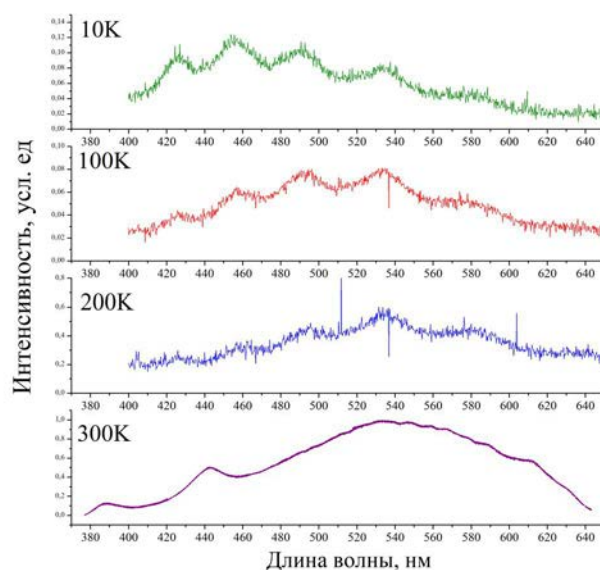


Рис. 3.4. Спектры люминесценции нанокompозита с КТ CdSe 1 нм зарегистрированные в диапазоне температур от 10 К до 300 К с шагом в 10 К. Представлены следующие кривые: комнатная (300 К), 200 К, 100 К и 10К.

Аналогичное температурное поведение спектра люминесценции было зарегистрировано для стеклованного образца с КТ 1.8 нм (Рис. 3.5а).

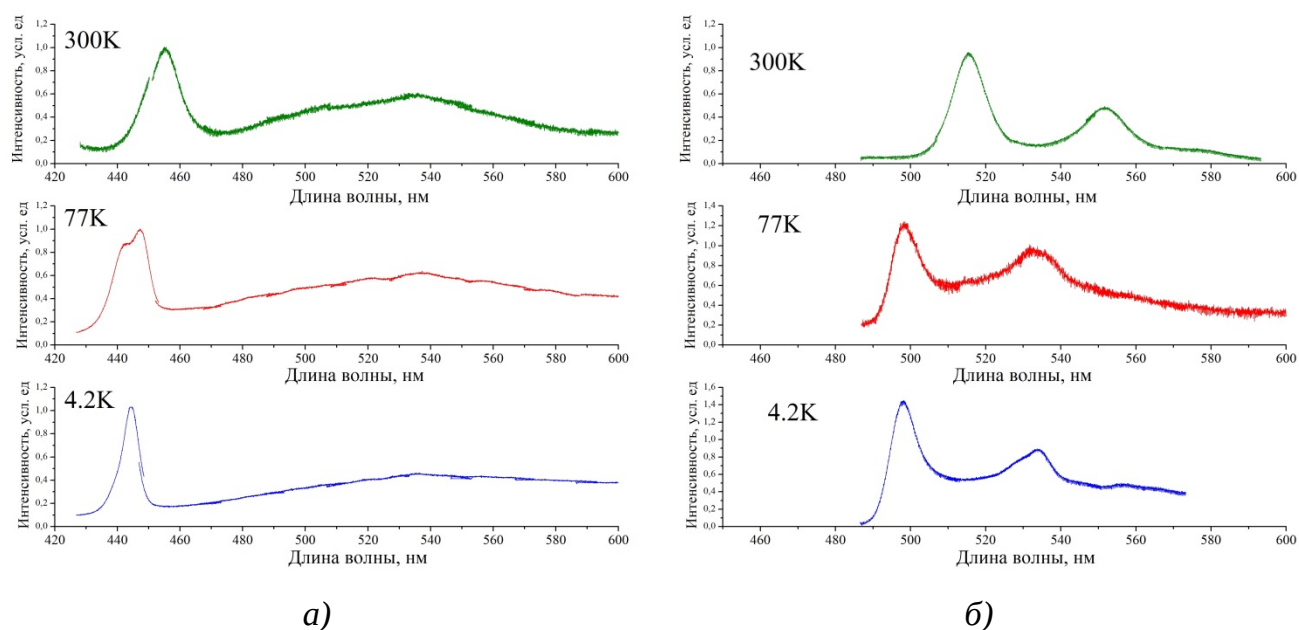


Рис. 3.5. Спектры люминесценции нанокompозитов с КТ: а) размером 1.8 нм, б) размером 2.3 нм. Для обоих рисунков: зеленая кривая соответствует комнатной температуре, красная – 77 К, синяя – 4.2 К.

Рассмотрим подробнее спектры люминесценции нанокompозитов с КТ 1.8 нм и 2.3 нм в зависимости от температуры (Рис. 3.5).

(\*) Для нанокompозита с КТ 1.8 нм при понижении температуры до 77 К наблюдается характерный сдвиг экситонной полосы люминесценции в коротковолновую область. При дальнейшем понижении температуры от 77 К до 4.2 К частотный сдвиг полосы экситонной люминесценции был незначительным. Широкие длинноволновые полосы с максимумом в районе  $\approx 540$  нм при понижении температуры вплоть до гелиевой не изменяли своего положения.

(\*\*) В случае спектров люминесценции нанокompозита с КТ 2.3 нм (Рис. 3.5б) наблюдались следующие особенности:

- В спектре наблюдаются 2 четко различимых максимума. Положение коротковолнового максимума соответствует энергии первого экситонного перехода для КТ CdSe с характерным размером 2.3 нм. Микроскопическая природа возникновения второго максимума требует дальнейшего исследования.

- Зарегистрирован заметный частотный сдвиг обеих полос при понижении температуры от 300 К до  $\sim 77$  К.

- Начиная с температур порядка 77 К, полосы не меняют значительно своего положения.

- Интенсивных рекомбинационных полос в длинноволновой части спектра для данного образца не наблюдалось.

Наконец, следует отметить, что заметной температурной зависимости ширины экситонных пиков для обоих нанокompозитов выявлено не было. Квантовый выход всех образцов увеличивался мере понижения температуры.

### 3.2.2 Спектры поглощения и возбуждения флуоресценции

Спектры возбуждения флуоресценции, зарегистрированные при 77 К и спектры поглощения при комнатной температуре приведены на Рис. 3.6. Спектры возбуждения флуоресценции регистрировались с перестройкой длины волны квазимонохроматического излучения (см. п. 2.2) на длинах волн:

- для стеклованного композита с КТ 1 нм –  $\lambda_{\text{пер}} = 538$  нм;
- для стеклованного композита с КТ 1.8 нм –  $\lambda_{\text{пер}} = 535$  нм;
- для стеклованного композита с КТ 2.3 нм –  $\lambda_{\text{пер}} = 532$  нм.

Все спектры были исправлены с учетом распределения интенсивности по спектру источника излучения и чувствительности фотоприемника.

Как и следовало ожидать, все спектры возбуждения флуоресценции идентичны спектрам поглощения. При этом наблюдаются экситонные пики вплоть до 4-го уровня квантования (в зависимости от образца). Кроме того, спектры возбуждения флуоресценции, измеренные при температуре 77 К, сдвинуты в коротковолновую область в соответствии с температурным фактором.

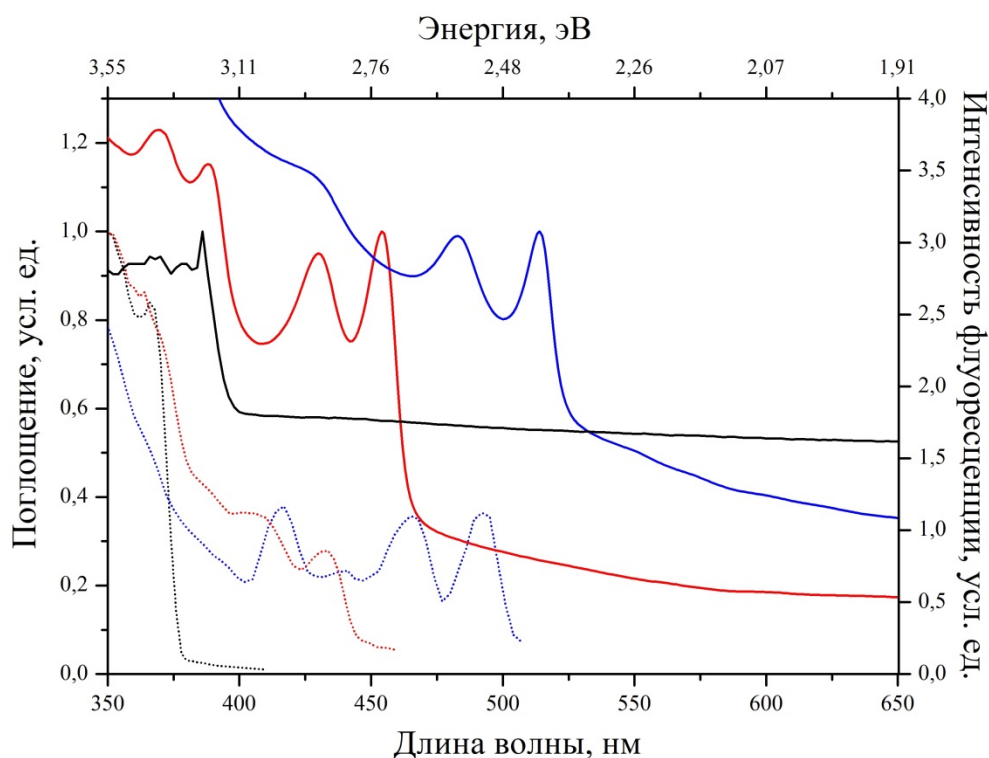


Рис. 3.6. Спектры возбуждения флуоресценции при 77 К (пунктирные линии) и поглощения при комнатной температуре (сплошные линии) для стеклованных композитов с КТ CdSe 1 нм (черный цвет), 1.8 нм (красный цвет), 2.3 нм (синий цвет). Все спектры нормированы на значение интенсивности первого экситонного пика.

### 3.3 Теоретическая модель

На основе анализа зарегистрированных спектров можно построить энергетическую диаграмму для КТ CdSe размером 2.3 нм (Рис. 3.7). Где  $E_F$  – уровень Ферми, а  $S_1$ – $S_4$  – соответствуют уровням экситонным уровням в КТ.

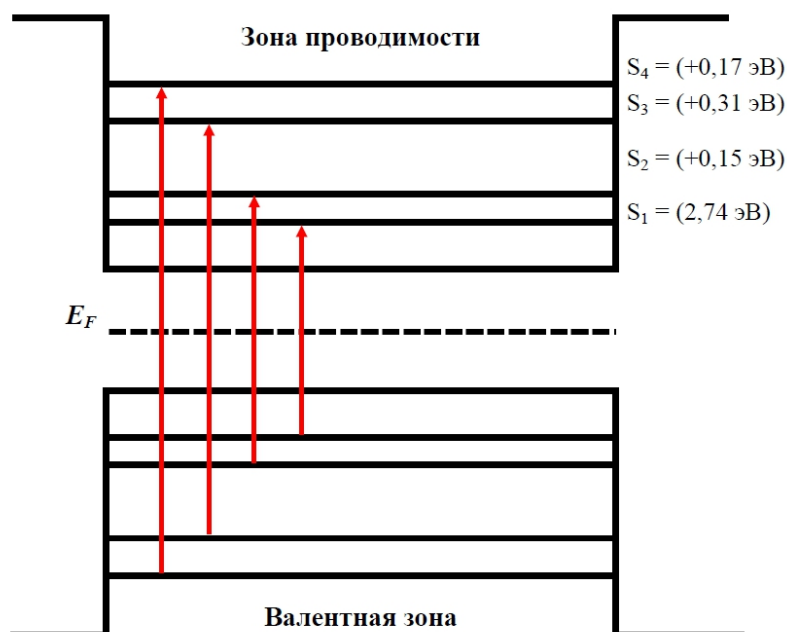


Рис. 3.7. Диаграмма уровней для композита с КТ размером 2.3 нм.

#### (\*) Стеклованный нанокompозит с КТ 1.8 нм.

В спектре поглощения и в спектре возбуждения флуоресценции, измеренных при комнатной температуре, можно выделить четыре полосы, соответствующие уровням экситонного квантования с энергиями  $E_1=2,74$  эВ,  $E_2=2,89$  эВ,  $E_3=3,2$  эВ,  $E_4=3,37$  эВ (Рис. 3.6). Как видно из спектра возбуждения флуоресценции, измеренного при температуре 77 К, четко различимы первые два экситонных максимума, соответствующих уровням квантования с энергиями  $E_1=2,87$  эВ,  $E_2=3,06$  эВ.

В соответствии с [109] такое поведение можно приписать температурному изменению энергии перехода, за которое ответственно электрон-фононное взаимодействие. Для описания такой температурной зависимости была получена эмпирическая формула Варшни (Varshni):

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.2)$$

где  $E_g(0)$  – величина запрещенной зоны при температуре 0К;  $\alpha$ –температурный коэффициент;  $\beta$  – параметр, относящийся к температуре Дебая.

В пользу этого механизма свидетельствует также температурное поведение первого экситонного максимума в спектре люминесценции. Действительно, как видно из Рис. 3.5а, с увеличением температуры наблюдается сдвиг экситонного максимума.

Далее, в спектре люминесценции в длинноволновой его части, можно наблюдать ярко выраженную широкую полосу, которую принято приписывать дефектной люминесценции, связанной с рекомбинацией слабосвязанных электрон-дырочных пар. Энергетические параметры таких пар распределены в широком диапазоне, что обуславливает большую ширину наблюдаемой в спектре полосы.

Для количественного описания наблюдаемых спектров можно использовать модель, в которой вводится эффективный уровень энергии, соответствующий положению максимума широкой полосы.

В нашем случае для описания спектров люминесценции с учетом такой рекомбинационной люминесценции мы введем в рассмотрение на энергетической диаграмме эффективный уровень (соответствующий «дефектным» состояниям), обозначенный на схеме индексом 2, дополнительно к основному и первому экситонному уровню, обозначенным на схеме индексами 0 и 1, соответственно.

В спектре флуоресценции переход 1–0 соответствует экситонному пику (коротковолновой полосе), а 2–0 – слабо зависящей от температуры длинноволновой полосе (Рис. 3.8). Скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации электронов и дырок, находящихся на уровнях размерного квантования, обозначены как  $\gamma_0$  и  $\gamma_0'$ , соответственно.



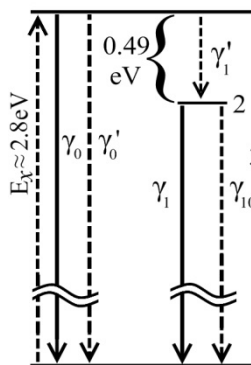


Рис. 3.8. Эффективная энергетическая схема для описания спектров люминесценции КТ CdSe, в которых наряду с основным экситонным максимумом присутствует широкая длинноволновая полоса, обусловленная рекомбинацией слабосвязанных электрон-дырочных пар.

Кроме основного экситонного перехода здесь, таким образом, введен эффективный безызлучательный процесс захвата неравновесных носителей заряда с уровней размерного квантования на дефектные уровни (скорость  $\gamma'_1$  соответствует переходам 1–2) с последующим рекомбинационным излучением с этого уровня со скоростью  $\gamma_1$ . Обозначим  $n$ ,  $n_1$  – заселенности соответствующих уровней энергии,  $L$  – скорость накачки. Тогда кинетические уравнения, описывающие систему, могут быть записаны как:

$$\dot{n} = L - (\gamma_0 + \gamma'_0 + \gamma'_1)n \quad (3.3)$$

$$\dot{n}_1 = \gamma'_1 n - (\gamma_1 + \gamma_{10})n_1 \quad (3.4)$$

Решая уравнения для случая  $\dot{n}_i = 0$ , находим интенсивности спектральных полос:  $I = \gamma_0 n$ ,  $I_1 = \gamma_1 n_1$ . Здесь рассматривается случай, когда интенсивность возбуждения  $L$  не влияет на относительные интенсивности флуоресценции. Остальные параметры приведены в единицах скорости основного перехода  $\gamma_0$ . Излучательные скорости были взяты равными  $\gamma_0 = \gamma_1 = \gamma_2 = 1$ , тогда как скорости безызлучательных переходов – в виде  $\text{const} \cdot e^{-0.05/kT}$  (по аналогии с [24]).

Далее, все константы подбирались таким образом, чтобы полученный расчетный спектр совпал с экспериментальным. Спектральные полосы аппроксимировались функциями Гаусса с интенсивностью в максимумах, равной  $I$ ,  $I_1$ , соответственно.

Проведенный таким образом анализ позволил определить основные константы переходов для КТ с заявленным размером 1.8 нм в исследованном стеклованном нанокompозите:  $\gamma'_0 = 170 \cdot e^{-0.05/kT}$ ;  $\gamma'_1 = 4,14$ ;  $\gamma_{10} = 2 \cdot e^{-0.05/kT}$ .

**(\*\*) Стеклованный нанокompозит с КТ 2.3 нм.**

Для объяснения спектров образца с КТ 2.3 нм необходимо принять во внимание, что в спектрах люминесценции наблюдаются два температурно зависимых пика, один из которых соответствует основному экситонному переходу в КТ с заявленным размером 2.3 нм, тогда как другой пик больше соответствовал бы КТ с размерами ~3.5 нм. При этом широкая длинноволновая рекомбинационная полоса менее выражена (по сравнению с композитом 1.8 нм). Тем не менее, не обсуждая второй спектральный пик, для квантовых точек с размером 2.3 нм можно провести аналогичный анализ, подобно тому, как это было сделано выше для КТ 1.8 нм.

В результате такого анализа были получены следующие константы:

$$\gamma'_0 = 26 \cdot e^{-0.05/kT}; \gamma'_2 = 2,7; \gamma_{20} = 50 e^{-0.05/kT}$$

Совпадение экспериментальных и расчетных спектров демонстрирует подбор правильных параметров в выбранной теоретической модели.

### 3.4 Выводы к главе 3

В данной главе описаны результаты оптико-спектральных исследований макроскопических объемов стеклованных нанокompозитов с квантовыми точками CdSe, синтезированными в ЖК фазе алканоата кадмия.

Для трех нанокompозитов с КТ с заявленными размерами  $\varnothing 1$  нм,  $\varnothing 1.8$  нм и  $\varnothing 2.3$  нм впервые получены и проанализированы:

- спектры поглощения при комнатной температуре;
- спектры возбуждения флуоресценции при комнатной температуре и 77 К;
- спектры люминесценции при комнатной температуре, 77 К и 4.2 К (для КТ  $\varnothing 1$  нм спектры люминесценции получены для широкого диапазоне температур от 4 К до 300 К с шагом в 10 К).

В спектрах поглощения идентифицированы экситонные переходы между различными уровнями квантования.

В спектрах люминесценции наряду с узкими экситонными пиками присутствуют широкие бесструктурные длинноволновые полосы, которые могут соответствовать рекомбинации слабосвязанных электрон-дырочных пар, наличие которых обычно приписывают дефектам в структуре излучающих ядер (поверхности) КТ. Видно, что положение экситонного пика зависит от температуры, тогда как положение широкой рекомбинационной полосы практически не зависит от температуры.

Предложена кинетическая модель (эффективная трехуровневая схема), способная количественным образом описать зарегистрированные спектры люминесценции. Теоретический расчет, проведенный в рамках модели, хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами.

Показано, что наличие значительных структурных неоднородностей требует проведения дополнительных исследований с улучшенным спектральным и пространственным разрешением.

## **Глава 4. Неоднородности в структуре стеклованного нанокompозита с нанокристаллами CdSe в мезо- и микроскопическом масштабе**

В данной главе описаны результаты исследований для толуольного раствора и стеклованных нанокompозитов с КТ CdSe, полученные спектрально селективными методами с высоким пространственным разрешением. Мезо/микроскопические области образцов были исследованы при помощи техники сканирующей конфокальной люминесцентной микроскопии при комнатной и криогенных температурах. На основе полученных результатов усовершенствована теоретическую модель, описывающая температурные зависимости спектров люминесценции КТ.

### **4.1 Люминесцентная спектроскопия в мезомасштабе**

#### **4.1.1 Спектроскопия при комнатной температуре**

Регистрация спектров люминесценции от различных участков исследованных образцов осуществлялась с использованием техники сканирующей конфокальной микроскопии, что позволило проанализировать структурные неоднородности, в т.ч. влияние на спектрально-люминесцентные свойства композитов различных дефектов, трещин, деформаций. Тем самым можно получить информацию о процессах формирования нанокompозита из ЖК мезофазы в процессе стеклования.

В каждой точке, наблюдаемой в конфокальный микроскоп, был записан спектр люминесценции. Сопоставляя между собой спектр люминесценции и микроскопическое изображение образца можно проводить детальный структурный анализ вещества. Характерные спектры люминесценции излучения, полученные для различных мезоскопических участков стеклованного тонкопленочного композита с КТ 2.3 нм представлены на [Рис. 4.1](#).

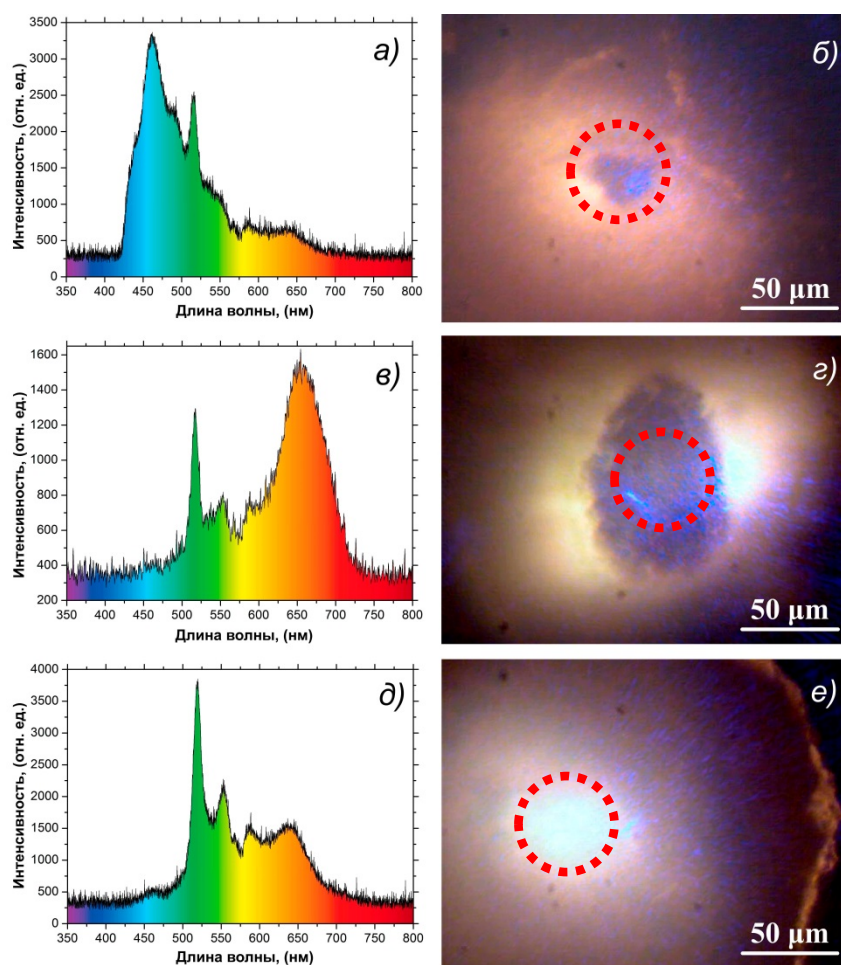


Рис. 4.1. Спектры люминесценции (а, в, д) стеклованного нанокompозита с КТ 2.3 нм, полученные с использованием люминесцентного микроскопа от различных участков тонкопленочного образца, визуализация которых в видимом свете (б, г, е) позволяет выявить соответствующую дефектную структуру. Фокусировка возбуждающего излучения осуществлялась в области диаметром  $\sim 50$  мкм (отмечены штриховыми окружностями).

На Рис. 4.1 б и г. показаны изображения участков образца с КТ размером 2.3 нм с двумя разными по размеру включениями. На Рис. 4.1 а и в изображены соответствующие этим областям образца спектры люминесценции при комнатной температуре. В спектре люминесценции помимо основного пика на длине волны  $\sim 517$  нм в области 580–720 нм расположена полоса рекомбинационной люминесценции, обусловленная наличием дефектов в КТ. При этом в области одного из дефектов (а, б) наблюдается относительно широкий пик в коротковолновой области 434–470 нм, что может объясняться наличием большого количества КТ с меньшими, чем 2.3 нм, размерами.

Таким образом, с одной стороны, в области дефектов существенно увеличивается полидисперсность синтезированных КТ, а, другой стороны, наличие дефектов приводит к уменьшению полной интенсивности спектральных полос, возникающих вследствие рекомбинации свободных экситонов, и к увеличению интенсивности полос, связанных с локализацией экситонов на внутренних дефектах. Также заметно уменьшение общей интенсивности излучения по сравнению с другими спектрами. Несмотря на присутствие двух визуальных включений в структуре нанокompозита (**б** и **г**), отличающиеся спектры люминесценции (**рис. а** и **в**) показывают разную природу излучения в этих местах. Так, на рисунке (**а**) ярко выражена коротковолновая полоса, которая, очевидно, не связана с дефектными длинноволновыми полосами. Полуширина данного максимума близка к полуширине экситонных полос, также имеющих на рассматриваемом спектре. По наличию данного максимума можно сделать вывод о присутствии в области неоднородности (**рис. б**) КТ меньшего размера.

В отличие от двух предыдущих случаев, на **Рис. 4.1 д** изображен спектр люминесценции, полученный при фотовозбуждении участка нанокompозита без видимых неоднородностей (см. **Рис. 4.1 е**). Тем не менее, в длинноволновой части спектра присутствует достаточно интенсивная люминесценция, которая может относиться как рекомбинации слабосвязанных электрон-дырочных пар, так и экситонной люминесценции КТ с большим размером. Качественно, данный спектр (так же, как и идентичные спектры для других мезоскопических участков образца, свободных от визуально различимых неоднородностей) совпадает со спектром люминесценции макрообразца (см. **Рис. 3.2 в**), что говорит о более высоком качестве синтеза КТ в таких областях нанокompозита.

Интересно отметить, что спектры люминесценции, аналогичные изображенному на **Рис. 4.1 д** идентичны спектрам, полученным для толуольной суспензии КТ 2.3 нм, осажденной на поверхности покровного стекла (**Рис. 4.2**). При приготовлении такого образца (как видно из вставки на рисунке, где приведена микрофотография в белом свете) на поверхности есть оптически однородные области и области с микроразмерными частицами стеклованного композита. В оптически однородных областях можно предположить наличие изолированных КТ или их упорядоченных ансамблей в отсутствие остатков алканоатной матрицы (либо с матрицей, присутствующей в виде наноразмерных оболочек КТ). Именно в таких областях

наблюдается максимальный выход в экситонную люминесценцию, в то время как в остатках стеклованного нанокompозита спектры люминесценции представляют собой широкие бесструктурные полосы.

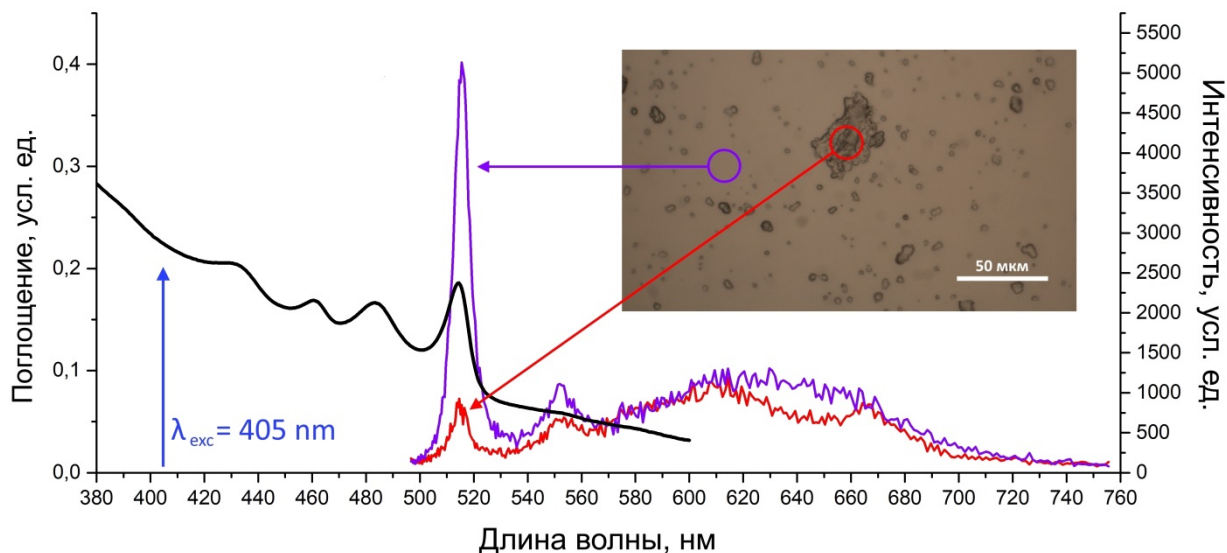


Рис. 4.2. Спектр поглощения толуольной суспензии нанокompозита с КТ CdSe размером 2.3 нм (черная кривая). Спектры люминесценции этого же образца в зависимости от содержащихся агломератов (красная и фиолетовая кривые). В правом верхнем углу микрофотография в белом свете.

Вся совокупность вышеперечисленных экспериментальных фактов свидетельствует о возможности использования темплатного матричного синтеза в ЖК фазе для получения монодисперсных нанокристаллов CdSe, в т.ч. с высоким квантовым выходом в экситонную люминесценцию. В случае же стеклованных нанокompозитов в различных мезо- и микроскопических участках образца (вплоть до характерных размеров до нескольких десятков микрометров) возможно присутствие областей, проявляющих как узкополосную экситонную, так и широкополосную рекомбинационную и/или полидисперсную люминесценцию. Микроскопическая природа такого уширения спектров требует дополнительного изучения.

#### 4.1.2 Температурные зависимости спектров люминесценции

Как было показано в п. 3.2 настоящей диссертации, максимумы спектров поглощения и экситонные пики в спектрах люминесценции исследованных нанокomпозитов с КТ сдвигаются в коротковолновую область с понижением температуры. Данные эффекты наблюдаются благодаря температурной зависимости населенности энергетических уровней в валентной зоне, а также вследствие электрон-фононного взаимодействия [110, 111].

В данной части работы исследования температурных зависимостей спектров люминесценции были проведены для мезоскопических участков нанокomпозитов с КТ с заявленными размерами 1.8 нм и 2.3 нм. Техника совмещенной сканирующей конфокальной и широкопольной оптической микроскопии позволила выбрать для таких температурных исследований участки образца, в которых отсутствовали различимые в белом свете дефекты и неоднородности, т.е. те области, в которых наблюдался максимальный выход в экситонную люминесценцию (п. 4.1.1).

На Рис. 4.3 изображены спектры люминесценции образцов с размером КТ: 1.8 нм (рис. а) и 2.3 нм (рис. б), измеренные в широком диапазоне температур от 77 до 300 К. Для сравнения на этих же рисунках жирными линиями изображены спектры поглощения образцов при комнатной температуре, а пунктирными линиями – спектры возбуждения флуоресценции при  $T = 77$  К.

При понижении температуры заметно увеличение интенсивности флуоресценции, а также сдвиг узких экситонных линий в коротковолновую область для обоих образцов. Смещение наблюдается как для экситонных максимумов излучения, так и для спектров поглощения – возбуждения флуоресценции.

В случае образца с КТ размером 1.8 нм сдвиг спектров люминесценции составляет величину 5–7 мэВ, а для образца с КТ размером 2.3 нм сдвиг равен 7–10 мэВ. Такое температурное поведение обычно характерно для спектральных пиков, соответствующих экситонной люминесценции КТ [109].

В красной области спектров люминесценции можно также наблюдать широкие полосы, которые с изменением температуры заметно не меняют свое положение и форму. Как уже обсуждалось, эти полосы, наблюдаемые также в макроскопических



исследованиях, связывают с локализацией электрон-дырочных пар на дефектах на поверхности нанокристалла. Значительно более слабая связь между фононами и такими возбуждениями в районе дефектов приводит к относительно слабой температурной зависимости положения и формы регистрируемых полос.

Отметим, что в спектрах люминесценции нанокомпозитов с КТ размером 1.8 нм относительная интенсивность рекомбинационных полос значительно выше, чем в спектрах второго нанокompозита с КТ размером 2.3 нм, что естественным образом объясняется большим отношением площади поверхности к объему образца. Для КТ 1.8 нм это отношение значительно больше, и, соответственно, вклад дефектов, которые формируются, как правило, на поверхности нанокристалла, становится доминирующим. В пользу этого предположения свидетельствуют также данные о спектрах люминесценции КТ с заявленным размером 1 нм, где экситонный пик практически неразличим на фоне широкополосной люминесценции.

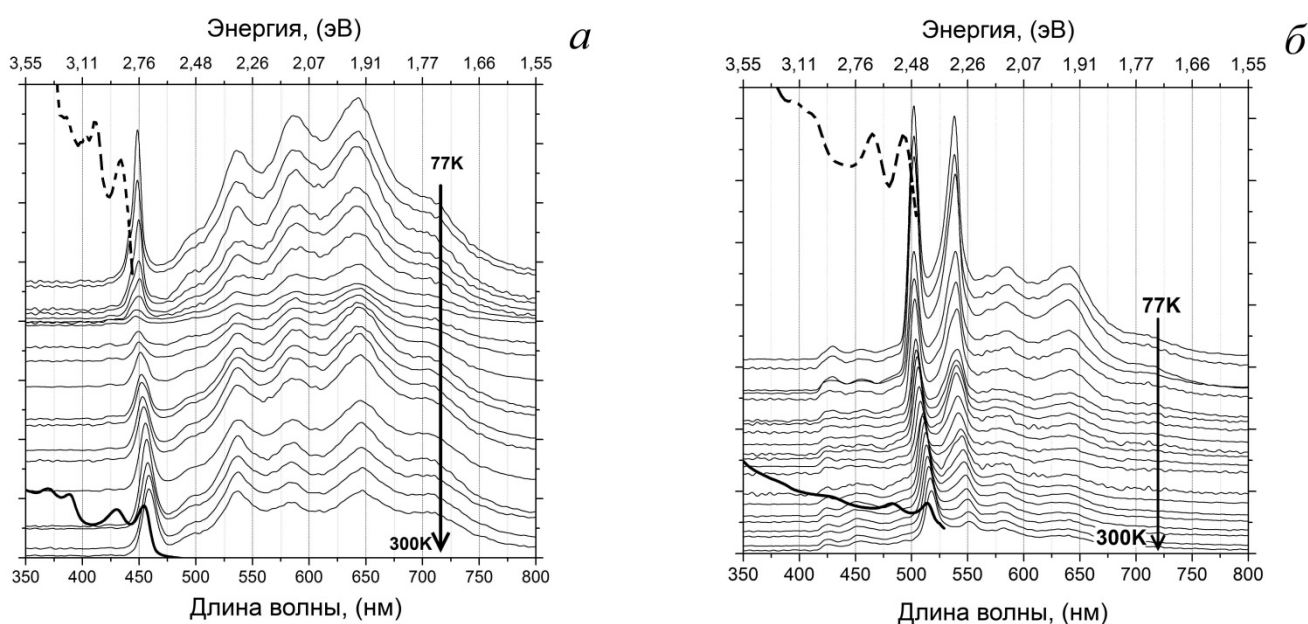


Рис. 4.3. Спектры флуоресценции стеклованных нанокompозитов с КТ с заявленным размером: 1.8 нм (а) и 2.3 нм (б) в диапазоне температур 77–300 К. Жирные черные кривые – спектры поглощения при комнатной температуре. Пунктирные кривые – спектры возбуждения флуоресценции при 77 К.

На Рис. 4.4 представлены зависимости положения экситонных максимумов от температуры двух исследованных нанокompозитов.

Для нанокompозита с КТ с заявленным размером 2.3 нм (верхний рисунок) в спектре люминесценции присутствуют два пика, максимумы которых при понижении температуры смещаются в коротковолновую область практически синхронно: с 550 нм до 535 нм и с 520 нм до 500 нм. Для образца с КТ с заявленным размером 1.8 нм (нижний рисунок) также наблюдается сдвиг коротковолнового максимума от 460 нм до 445 нм. Интересно, что на всех зависимостях при достижении низких температур наблюдается точки перегиба – изменения характера температурного сдвига, которое также может быть объяснено при корректном учете электрон-фононного взаимодействия [109].

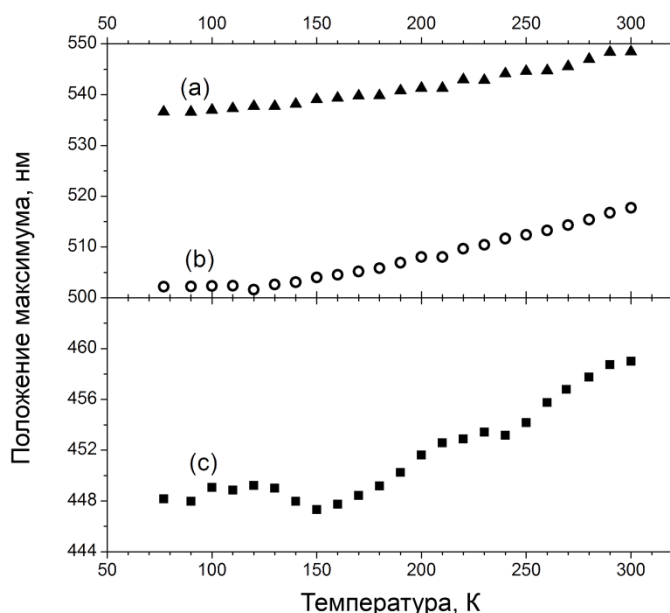


Рис. 4.4. Зависимость положения пиков эксимерной люминесценции от температуры. Верхняя диаграмма построена для нанокompозита с КТ размером 2.3 нм (кривая *a* соответствует второму эксимерному пику, кривая *b* – первому эксимерному пику), нижняя диаграмма относится к нанокompозиту с КТ размером 1.8 нм (кривая *c*).

При рассмотрении зависимостей спектров люминесценции от температуры у стеклованного нанокompозита (Рис. 4.3б) помимо температурного сдвига двух коротковолновых максимумов, также видно перераспределение интенсивностей этих полос. При повышении температуры от 77 К до комнатной относительная интенсивность двух рассматриваемых полос меняется – интенсивность длинноволнового пика люминесценции уменьшается в несколько раз относительно коротковолнового.

Температурный сдвиг экситонного пика часто объясняют уменьшением энергии рекомбинации свободных экситонов вследствие электрон-фононного взаимодействия в нанокристалле (см. п. 3.3).

Температурные зависимости спектров люминесценции были измерены также для поликристаллического порошка с КТ с заявленным размером 2.3 нм, осажденного из толуольного раствора на поверхность стеклянной подложки (Рис. 4.5). На Рис. 4.5б положение первого экситонного перехода и его поведение при уменьшении температуры совпадают с аналогичными особенностями у стеклованного нанокompозита. Разница состоит в отсутствии широкой (рекомбинационной) полосы. По всей видимости, при детектировании люминесценции из однородной мезоскопической области образца без видимых неоднородностей мы регистрируем сигнал только КТ с малым количеством дефектов, что и определяет отсутствие рекомбинационной полосы в данном конкретном спектре.

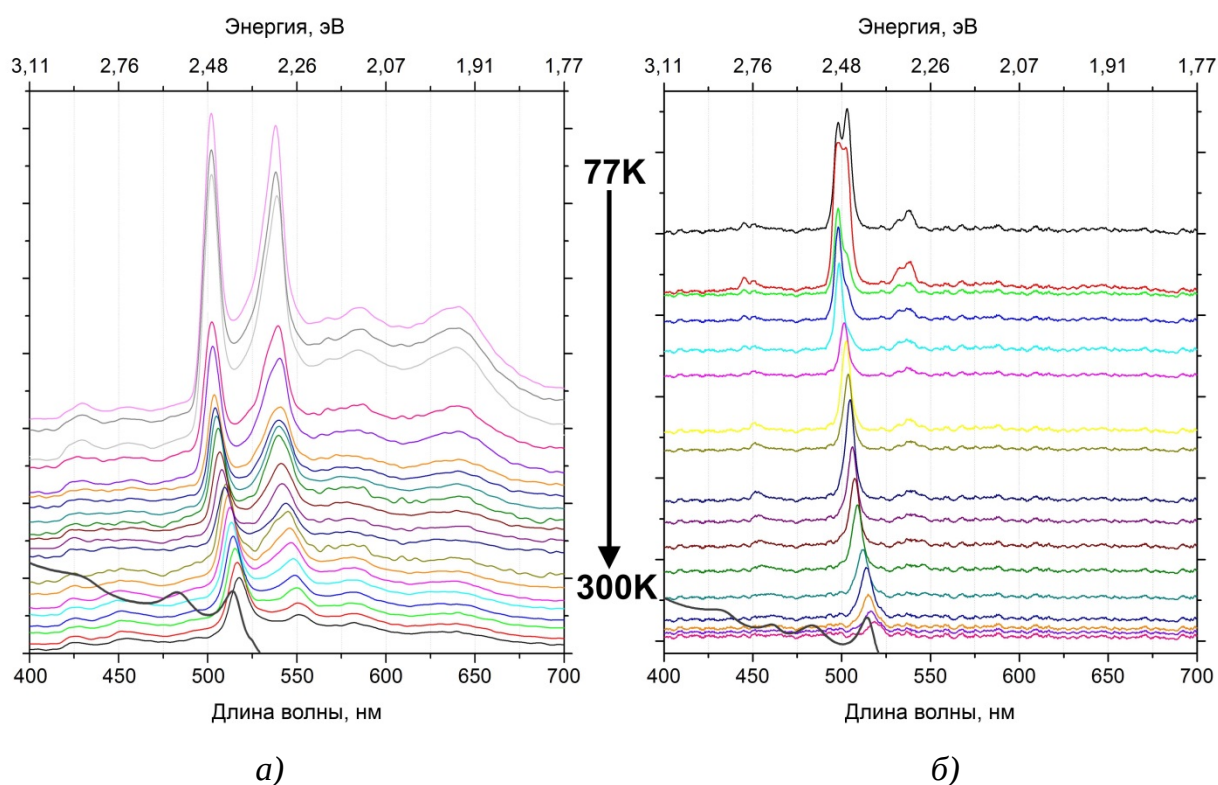


Рис. 4.5. Спектры поглощения (жирные черные кривые) при комнатной температуре и люминесценции (кривые разного цвета) в диапазоне температур 77–300 К. а) стеклованный нанокompозит с КТ CdSe размером 2.3 нм, б) поликристаллический порошок с КТ CdSe размером 2.3 нм в толуоле.

## 4.2 Теоретическое описание спектров

### 4.2.1 Электрон-фононное взаимодействие

Температурный сдвиг экситонного пика может быть описан с использованием формулы Варшни (Varshni) (см. п. 3.3 в диссертации и работу [109]), которая была модифицирована О’Доннеллом и Ченом (O’Donnell and Chen):

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2SE_{LO}}{\exp\left(\frac{E_{LO}}{K_B T}\right) - 1} \quad (4.1)$$

где,  $E_g(0)$  – величина запрещенной зоны,  $S$  – фактора Хуана-Риса, ответственный за силу электрон-фононного взаимодействия в нанокристалле,  $E_{LO}$  – средняя энергия фононов,  $K_B$  – постоянная Больцмана.

Аппроксимация температурных зависимостей положения экситонных максимумов в спектрах люминесценции (Рис. 4.6) с использованием этого уравнения позволяет оценить соответствующие параметры исследованных нанокристаллов:

- Для нанокристаллов с заявленным размером 1.8 нм:

$$E_g(0) = 2.78 \text{ эВ}; S = 7.1; E_{LO} = 71 \text{ мэВ}.$$

- Для первого экситонного максимума у КТ с заявленным размером 2.3 нм:

$$E_g(0) = 2.48 \text{ эВ}; S = 4.1; E_{LO} = 46 \text{ мэВ}.$$

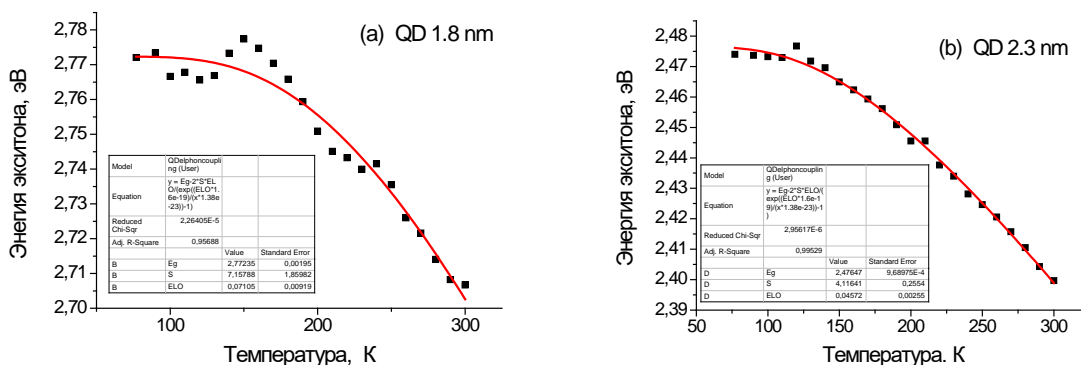


Рис. 4.6. Измеренные температурные зависимости (точки) положения первого максимума в спектрах люминесценции (энергии экситона) наноконпозитов с КТ 1.8 и 2.3. нм и их аппроксимация (сплошные линии) с использованием формулы О’Доннелла и Чена, учитывающей влияние электрон-фононного взаимодействия в нанокристаллах.

## 4.2.2 Энергетическая диаграмма и кинетические уравнения

Альтернативный подход к описанию наблюдаемых особенностей в спектрах люминесценции исследованных нанокompозитов с КТ был взят из работы [24] (дополнительно см. [13]).

В рамках этого подхода была предложена энергетическая диаграмма, включающая как экситонные уровни, так и наличие дефектных уровней (Рис. 4.7). В такой схеме будем рассматривать наивысший энергетический уровень валентной зоны в качестве основного состояния ( $n_0$ ). Переходы между основным и экситонными ( $n_1, n_2, \dots$ ) уровни соответствуют спектрам поглощения с несколькими максимумами, которые наблюдались экспериментально.

Так, в исследуемом нанокompозите с КТ 2.3 нм в первом приближении можно считать, что энергия поглощается по двум каналам:  $K_1$  и  $K_2$ , которые ответственны за образование соответствующих экситонных максимумов. Излучение с первого и второго уровней осуществляется по другим каналам. Мы характеризуем эти каналы следующими параметрами релаксации:  $\frac{1}{T_1^{(1)}}$  – спонтанный распад первого экситона;  $\frac{1}{T_1^{(2)}}$  – спонтанный распад второго экситона;  $K_1^{ex}, K_2^{ex}$  – являются распадами обоих экситонов в следствие экситон – фононного взаимодействия;  $K_{1\alpha}^{da}, K_{2\alpha}^{da}$  – распады экситонов с переносом энергии на уровни собственных дефектов на поверхности КТ. Здесь индексы  $\alpha$  нумеруют дефектные уровни. Величины  $K_1^{ex}, K_2^{ex}$  зависят от температуры, величины  $K_{1\alpha}^{da}, K_{2\alpha}^{da}$  – от размеров КТ.

Следующие неравенства справедливы для параметров релаксации:

$$\begin{aligned} K_{1\alpha}^{da} > K_1^{ex} &\gg \frac{1}{T_1^{(1)}} \\ K_{2\alpha}^{da} > K_2^{ex} &\gg \frac{1}{T_1^{(2)}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Что касается этих неравенств, в спектре люминесценции имеются две экситонные полосы и широкие полосы, которые отвечают за рекомбинацию экситонов, локализованных на дефектах КТ. Уменьшение размера КТ приводит к увеличению

вклада поверхностных эффектов в излучательные характеристики, следовательно, вклада дефектных уровней. Спонтанные переходы отсутствуют из-за малости  $\frac{1}{T_1^{(1)}}$  и  $\frac{1}{T_1^{(2)}}$ , т.к. они не появляются в спектрах. Переходы между уровнями 1 и 2 мы считали маловероятными, потому что они также не появляются в наблюдаемых спектрах.

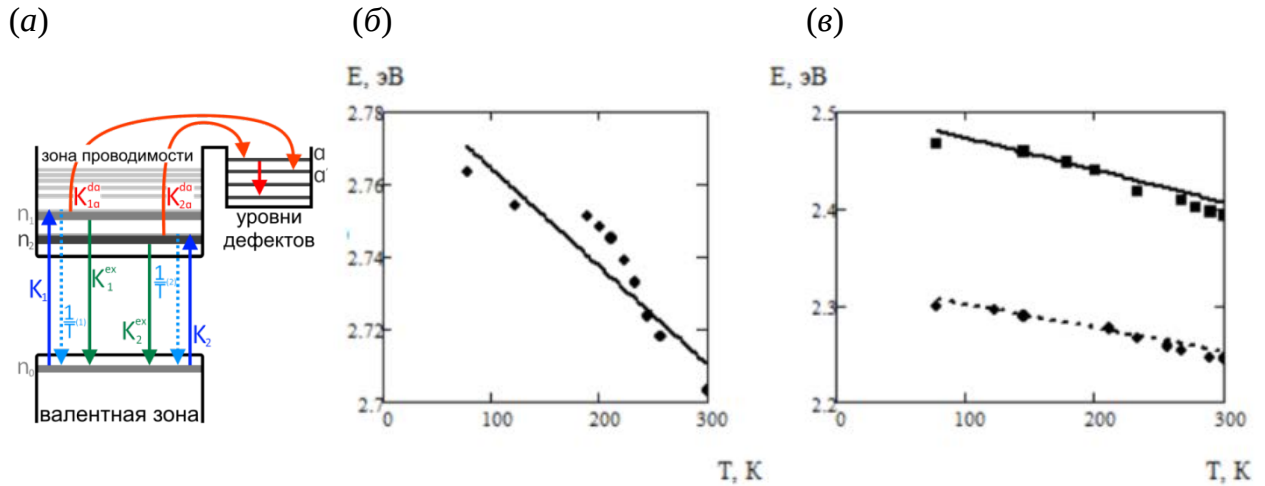


Рис. 4.7. (а) Диаграмма энергетических уровней нанокompозита с КТ. По двум каналам  $K_1$  и  $K_2$  происходит поглощение энергии с основного состояния  $n_0$ . Люминесценция уровней  $n_1$  и  $n_2$  осуществляется по другим каналам, которые характеризуются параметрами релаксации:  $\frac{1}{T_1^{(1)}}$  – спонтанный распад первого экситона;  $\frac{1}{T_1^{(2)}}$  – спонтанный распад второго экситона;  $K_1^{ex}, K_2^{ex}$  – аннигиляция экситонов 1 и 2 за счет экситон-фононного взаимодействия;  $K_{1\alpha}^{da}, K_{2\alpha}^{da}$  – распады экситонов на дефектные уровни 3. Индексы  $\alpha$  нумеруют дефектные уровни. Величины  $K_1^{ex}, K_2^{ex}$  существенно зависят от температуры, величины  $K_{1\alpha}^{da}, K_{2\alpha}^{da}$  – от размеров КТ. (б, в) Экспериментальные точки и теоретические кривые температурной зависимости положения линии люминесценции: (б) линия люминесценции для образца с квантовыми точками 1.8 нм. ( $\alpha = 3.13$ ,  $E_0 = 2.79$  эВ), (в) две линии люминесценции для образца с квантовыми точками 2.3 нм. ( $\alpha = 3.84$ ,  $E_0 = 2.5$  эВ;  $\alpha = 2.82$ ,  $E_0 = 2.33$  эВ).

Обозначим населенность основного состояния и населенность экситонных состояний 1 и 2, соответственно  $n_0, n_1, n_2$ . Обобщенное балансное уравнение системы имеет следующий вид:

$$(K_1 + K_2)n_0 = \left( K_{1\alpha}^{da} + K_1^{ex} + \frac{1}{T_1^{(1)}} \right) n_1 + \left( K_{2\alpha}^{da} + K_2^{ex} + \frac{1}{T_1^{(2)}} \right) n_2 \quad (4.3)$$

В нём по индексу  $\alpha$  подразумевается суммирование. Слагаемые в круглых скобках в правой части уравнения (4.3) выписаны в порядке их убывания (4.2).

Для населенностей уровней выполняется условие:

$$n_0 + n_1 + n_2 = N \quad (4.4)$$

где  $N$  – полное число центров, участвующих в образовании экситонов. Данное равенство оправдывается тем, что «экситон – дефектные» переходы являются очень быстрыми.

$$(K_1 + K_2)n_0 = \left(K_1^* + \frac{1}{T_1^{(1)}}\right)n_1 + \left(K_2^* + \frac{1}{T_1^{(2)}}\right)n_2 \quad (4.5)$$

В силу неравенств (4.2) формулу (4.3) можно переписать в виде:

Полагая, что  $K_1 = K_1^*, K_2 = K_2^*$  получим:

$$K_1(n_0 - n_1) + K_2(n_0 - n_2) = \frac{n_1}{T_1^{(1)}} + \frac{n_2}{T_1^{(2)}} \quad (4.6)$$

В дальнейшем возможно разбиение уравнения (4.6) на два равенства:

$$\begin{aligned} K_1(n_0 - n_1) &= \frac{n_1}{T_1^{(1)}} \\ K_2(n_0 - n_2) &= \frac{n_2}{T_2^{(2)}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Разбиение общего уравнения (4.3) на пару уравнений (4.7) возможно, если мы пренебрегаем переходами  $1 \rightarrow 2$ . Формулы (4.7) позволяют описать температурные зависимости спектров (Рис. 4.7).

### 4.2.3 Особенности экситонных полос поглощения при разных температурах

В данном пункте будут рассмотрены особенности интенсивностей и полуширин спектральных максимумов.

Разности  $n_0 - n_1$  и  $n_0 - n_2$  в формулах (4.7) определяют интенсивность экситонных полос поглощения. Выражения для  $n_1$  и  $n_2$  следует взять в виде:

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{1}{\exp(\varepsilon_{10}/kT)} \\ n_2 &= \frac{1}{\exp(\varepsilon_{20}/kT)} \end{aligned} \quad (4.8)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\varepsilon_{10}$ ,  $\varepsilon_{20}$  энергии между уровнями  $n_0, n_1$  и  $n_0, n_2$ , соответственно.

С увеличением температуры  $T$  населенности  $n_1$  и  $n_2$  возрастают. В силу равенства (4.4) населенность  $n_0$  уменьшается. В результате разности  $n_0 - n_1$  и  $n_0 - n_2$ , определяющие интенсивность полос поглощения уменьшаются с увеличением температуры. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными: с увеличением температуры интенсивность полос поглощения падает (см. Рис. 3.6).

Правые части в формулах (4.7) с увеличением температуры возрастают в согласии с формулами (4.8), разности в круглых скобках (интенсивности полос) уменьшаются. Следовательно, параметры  $K_1$  и  $K_2$  при увеличении температуры должны возрастать. Данные параметры определяют скорость перехода между соответствующими уровнями, т.е. ширину полос поглощения. Таким образом, ширина экситонных полос поглощения с увеличением температуры возрастает, что наблюдается экспериментально. Аналогичные температурные зависимости наблюдаются и в экситонных полосах люминесценции.

На основе кинематических уравнений качественно объяснены температурные зависимости экситонных полос поглощения: а) уменьшение интенсивности полос с увеличением температуры и б) уширение полос с увеличением температуры.

### 4.3 Спектрально селективное микротомографирование

В ходе экспериментов был установлен факт присутствия дефектов, крупных образований в макроскопическом масштабе в стеклованного нанокompозите. Спектр



люминесценции в этих областях претерпевает сильные изменения по сравнению с областями визуально свободными от дефектов. В частности, резко возрастает интенсивность широких длинноволновых полос вместе с одновременным уменьшением интенсивности экситонной люминесценции.

Найденные участки без видимых дефектов могут содержать образования меньших размеров, которые также могут внести вклад в свойства образца. Для проведения более детальной характеристики стеклованных нанокompозитов был проведен эксперимент с использованием прецизионного сканирующего люминесцентного конфокального микроскопа.

Пространственная люминесцентная томография была выполнена на площади образца, свободной от видимых дефектов, для определения взаимосвязи между структурой образца и его спектральными свойствами. Поскольку, проведя исследования нанокompозита в мезоскопическом масштабе, была получена определенная корреляция между видом спектра люминесценции и наличием дефектов, исследование проводилось на основе спектральных данных, без микроскопии. По найденному участку со спектром, который был идентичен зарегистрированному в области без видимых дефектов и свидетельствовал об отсутствии крупных неоднородностей в структуре, было проведено детальное сканирование близлежащей области размером 150\*150 мкм. При помощи прецизионной платформы в предметном узле конфокального люминесцентного микроскопа были записаны спектры люминесценции из областей размером 1 мкм<sup>2</sup>. Сканирование и синхронная запись спектра люминесценции проводилась с шагом в два микрона по двум поперечным координатам. Таким образом, был зарегистрирован массив спектров люминесценции со всей просканированной области.

Из этих данных были извлечены значения интегральных интенсивностей экситонных пиков и пиков рекомбинационной люминесценции. Для каждой точки томограммы было найдено отношение  $I_{rel} = I_{exc} / I_{def}$  интенсивности экситонного пика ( $I_{exc}$ ) к интенсивности пика рекомбинационной люминесценции ( $I_{def}$ ).

На Рис. 4.8 представлена полученная описанным выше образом томограмма для тонкопленочного стеклованного нанокompозита с КТ с заявленным размером 2.3 нм вместе с характерными спектрами (с преобладающей экситонной и рекомбинационной люминесценцией) и микрофотографией в белом свете. Эта же томограмма (в цвете)

представлена на Рис. 4.9 в сравнении с аналогичной томограммой, полученной для тонкопленочного стеклованного композита с КТ с заявленным размером 1.8 нм.

Поскольку в спектрах образца с КТ 2.3 нм в спектре люминесценции присутствуют два максимума экситонной люминесценции для расчета отношения была взята интенсивность наиболее коротковолнового максимума.

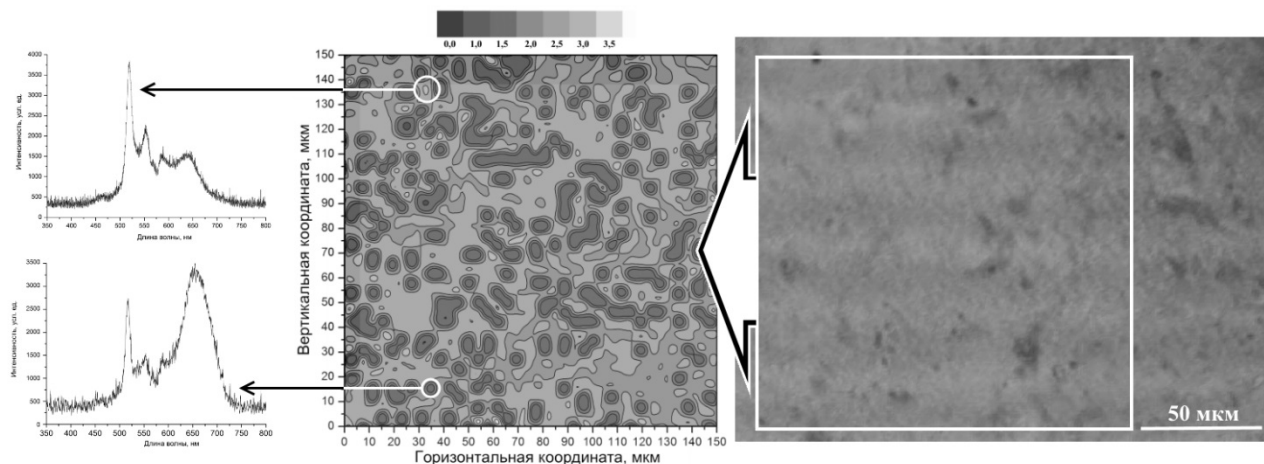


Рис. 4.8. Изображение образца под микроскопом при освещении белым светом (справа), томограмма образца (в середине) и примеры двух спектров люминесценции с преобладающей экситонной люминесценцией (слева вверху) и более ярко выраженной дефектной люминесценцией (слева внизу), измеренных в двух точках образца.

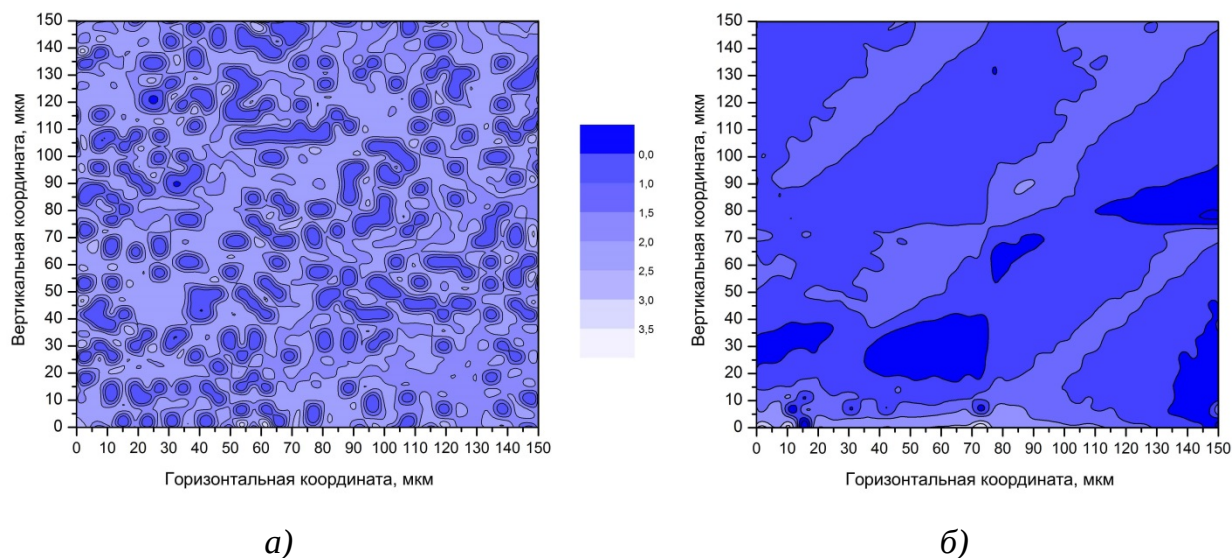


Рис. 4.9. Пространственно-разрешенные люминесцентные томограммы нанокompозитов с КТ размером 2.3 нм (слева) и 1.8 нм (справа). На шкале указано значение относительной интенсивности  $I_{rel}$  (см. текст).

Как можно видеть из правой томограммы, образец с КТ размером 1.8 нм обладает большей однородностью распределения излучателей с одинаковыми свойствами.

Образец с КТ размером 2.3 нм (Рис. 4.9 слева) проявляет более неоднородную структуру по всей сканируемой площади образца, имея большое количество малых областей с различным соотношением интенсивностей спектральных полос ( $I_{rel} = I_{exc} / I_{def}$ ).

Поскольку синтез исследуемых образцов проводился в ЖК фазе при различных температурах, то на основе построенных томограмм можно сделать вывод о связи гомогенности образца и свойств синтезируемых КТ с температурой синтеза композита.

Создание нанокompозита с КТ меньшего диаметра протекает при более низкой температуре: в случае с КТ размером 1.8 нм температура синтеза – 180 °С, температура синтеза нанокompозита с КТ размером 2.3 нм – 220 °С [4].

Как правило, дефекты, отвечающие за рекомбинационную люминесценцию, формируются на поверхности КТ [24]. Относительный вклад поверхности у объектов с малыми размерами выше, следовательно, вклад уровней дефектов в свойства объекта больше, т.е. величина  $I_{rel} = I_{exc} / I_{def}$  уменьшается.

Кроме того, температура синтеза КТ может быть связана с характером распределения частиц внутри ЖК фазы.

С одной стороны, при более высоких температурах удастся вырастить нанокристаллы бóльшего размера, с меньшим вкладом дефектных областей в оптические свойства, следовательно, со слабовыраженной рекомбинационной люминесценции в длинноволновой области спектра. С другой стороны, из-за более высокой скорости диффузии (при более высокой температуре) внутри ЖК матрицы образец становится более перемешанным. Это может привести к появлению множества областей с отличающимися параметрами [112].

Таким образом, при более низкой температуре синтеза создаются условия, при которых можно синтезировать нанокристаллы меньшего размера, с бóльшим количеством приповерхностных дефектов, вследствие чего рекомбинационный пик преобладает над экситонным в спектрах люминесценции таких нанокompозитов. Скорости диффузных процессов внутри ЖК фазы ниже из-за более низкой температуры, следствием чего является большая однородность распределения частиц с одинаковыми параметрами, что отражено на томограмме (Рис. 4.9 справа).

#### 4.4 Выводы к главе 4

В данной главе были получены и детально исследованы спектры люминесценции стеклованных тонкопленочных наноконкомпозитов – алканоатов кадмия с квантовыми точками с заявленным размером 1.8 нм и 2.3 нм. Используемая аппаратура криогенный конфокальный люминесцентного микроскоп позволил характеризовать образцы в микро- и мезоскопическом масштабе в широком диапазоне температур от 77 до 300 К.

Температурные зависимости положения экситонного пика в спектрах люминесценции описаны в рамках двух моделей: модели, учитывающей электрон-фононное взаимодействие, а также модели, принимающей во внимание переходы с участием дефектных уровней, ответственных за рекомбинационную люминесценцию.

Показано, как структурные неоднородности образца в мезоскопическом масштабе могут приводить к существенному изменению вида спектра люминесценции, проявляющемуся в изменении формы спектров, а также отношения интенсивностей  $I_{rel} = I_{exc} / I_{def}$  пиков экситонной и рекомбинационной люминесценции. Для количественной характеристики такого структурного беспорядка в наноконкомпозите развита методика томографирования, с помощью которой можно визуализировать распределение значений  $I_{rel}$  в плоскости образца.

Исследование наноконкомпозитов методом пространственно-разрешенной люминесцентной микроскопии дает возможность судить о распределении и свойствах КТ в ЖК матрице на стадии синтеза. Благодаря этому методу появляется возможность характеризовать приготовленные наноконкомпозиты, давая оценку степени упорядочения нанокристаллов и зависимости спектрально-люминесцентных свойств от температуры синтеза, и, как следствие, оценивать качество приготовленных образцов. Полученная информация может быть использована при разработке рекомендаций для синтеза новых наноконкомпозитных материалов с заданными свойствами.

## Глава 5. Микроскопическая природа неоднородного уширения спектров люминесценции нанокompозита

В данной главе приводятся результаты экспериментов, направленных на детектирование спектров люминесценции малых агломератов (вплоть до единичных) квантовых точек, синтезированных в ЖК фазе алканоата кадмия. Обсуждается микроскопическая природа формирования оптических спектров таких композитов, включая процессы, приводящие к неоднородному уширению и спектральной диффузии. Результаты оптических исследований сравниваются с данными, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии.

### 5.1 Электронная микроскопия

Внутри стеклообразного образца были застabilизированы КТ, образовавшиеся на стадии роста между слоями в структуре ионного жидкого кристалла. Данное обстоятельство сделало невозможным проведение исследований стеклованных образцов методами АСМ или ПЭМ, в отличие от толуольного раствора порошка с КТ, у которого существовала такая возможность.

Результаты исследований аналогичного толуольного раствора методом ПЭМ ВР представлены на [Рис. 5.1](#). Измерения были проведены с помощью ПЭМ FEI Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ в Центре коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллографии и фотоника» Российской академии наук. При помощи ПЭМ получены микрофотографии при различных увеличениях включая высокоразрешающую просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ ВР).

Предварительный анализ данного раствора на оптическом микроскопе показал ([Рис. 2.2](#)) наличие агломераций различного размера. Наличие данных скоплений приводило к сильной модификации спектров люминесценции, исследованных в мезоскопическом объеме [113]. С помощью ПЭМ удалось исследовать область

свободную от кластеров частиц, и которую не представлялось возможным разрешить при помощи оптического микроскопа.

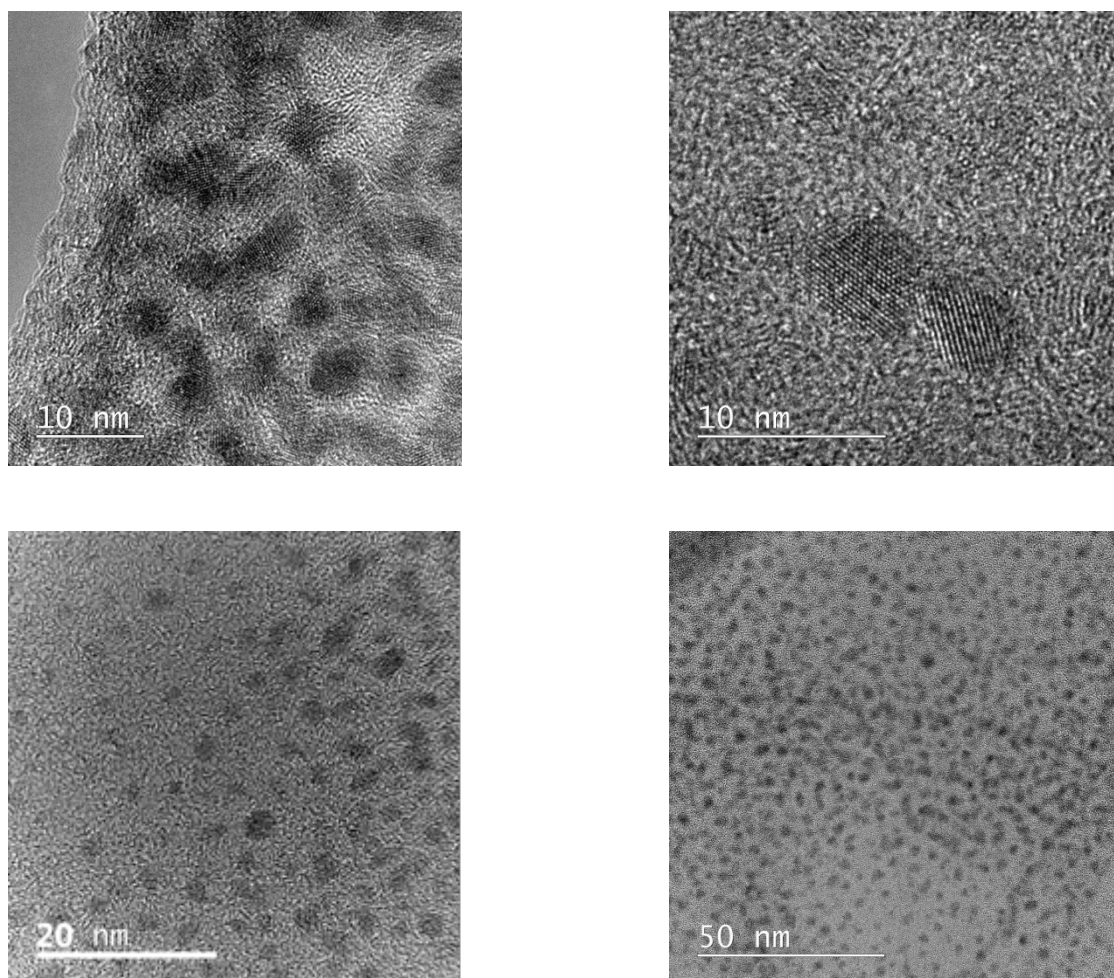


Рис. 5.1. Снимки, сделанные на электронном микроскопе с изображенными на них КТ CdSe.

По полученным на электронном микроскопе снимкам (Рис. 5.1) можно охарактеризовать состав нанокompозита и численность КТ разного диаметра в составе случайно выбранного наноскопического объема. По представленным снимкам можно качественно характеризовать упаковку атомов в нанокристаллах. Порядок атомных рядов и колонок не нарушается наличием дислокаций в подавляющем большинстве объектов, которые дают возможность провести такую оценку. Это указывает на высокое качество синтезированных нанокристаллов и низкое образование дефектов кристаллической структуры на интерфейсе. На основе анализа величин атомных рядов и колонок, межплоскостных расстояний можно сделать выводы о том, что представленные КТ имеют сферическую форму. Значения углов между плоскостями и

межплоскостные расстояния демонстрируют характерную кристаллам селенида кадмия гексагональную структуру. Элементный анализ, выполненный на электронном микроскопе, также подтвердил нахождение в составе нанокристаллов атомов Se и Cd.

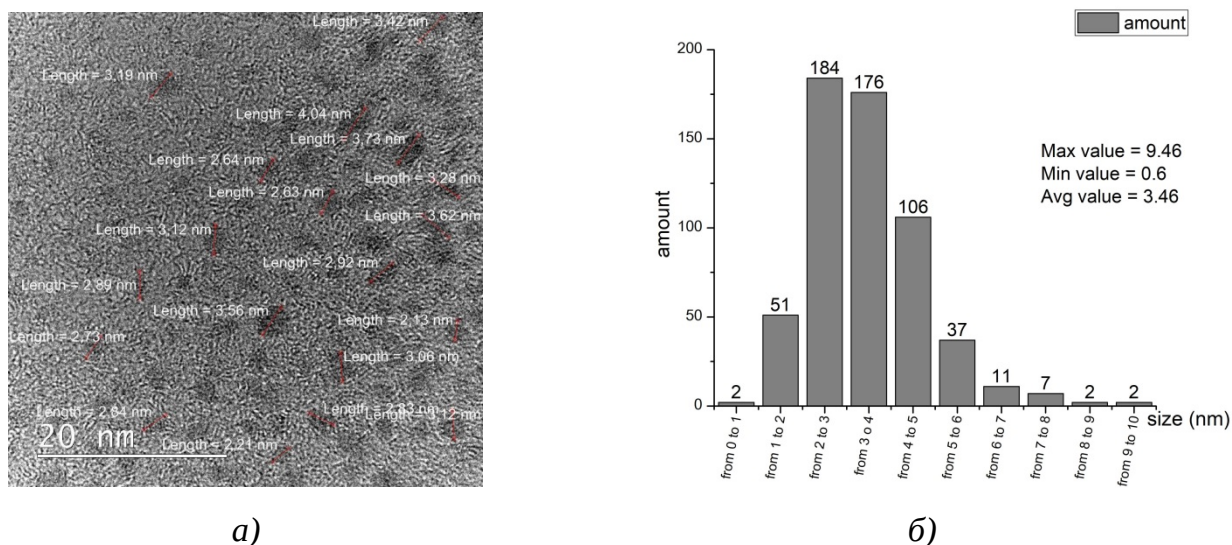


Рис. 5.2. а) Пример расчёта размеров КТ, по снимку с электронного микроскопа; б) гистограмма распределений КТ по размерам.

Пример расчёта размеров для КТ по снимкам с ПЭМ приведен на Рис. 5.2а. Проанализировав 578 объектов была построена гистограмма, которая отображает распределение нанокристаллов по размерам Рис. 5.2б.

Из данной гистограммы видно, что преобладающий размер КТ находится в диапазоне от 2 до 4 нм (две трети всех найденных частиц). Также среди исследуемых нанокристаллов было обнаружено около 10 % частиц, размер которых превышает 5 нм, что больше чем в два раза превосходит заявленный размер. Наличие разброса в размерах КТ зарегистрированного при помощи ПЭМ подтверждает результаты спектральных исследований.

На основании анализа полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что неоднородное уширение спектров люминесценции определяется, в значительной мере, полидисперсным составом нанокомпозита.

Полученная гистограмма распределения размеров КТ (Рис. 5.3а) может быть пересчитана в кривую, определяющую форму спектра люминесценции. Для этого была использована зависимость положения первого экситонного максимума в спектре поглощения КТ CdSe от их размера (Рис. 1.5), с учетом стока сдвига. С использованием графического метода для каждой точки гистограммы на Рис. 5.3а

размер КТ был пересчитан в соответствующее значение положения экситонного максимума. Соответствующая форма ожидаемого сигнала экситонной люминесценции от композита с таким составом КТ CdSe отображена точками на Рис. 5.3б. Для сравнения на этом же графике приведен один из спектров люминесценции, полученный от всего макрообразца. Видно, что полидисперсный характер нанокompозита со значительной дисперсией размеров КТ, во многом, определяет широкий спектр люминесценции со сложной структурой. В то же время в спектре люминесценции присутствует длинноволновое крыло (см., к примеру, Рис. 4.1), которое не может быть объяснено наличием КТ с соответствующими размерами. На этом основании можно полагать, что в исследованном нанокompозите существенную роль играют также рекомбинационные процессы.

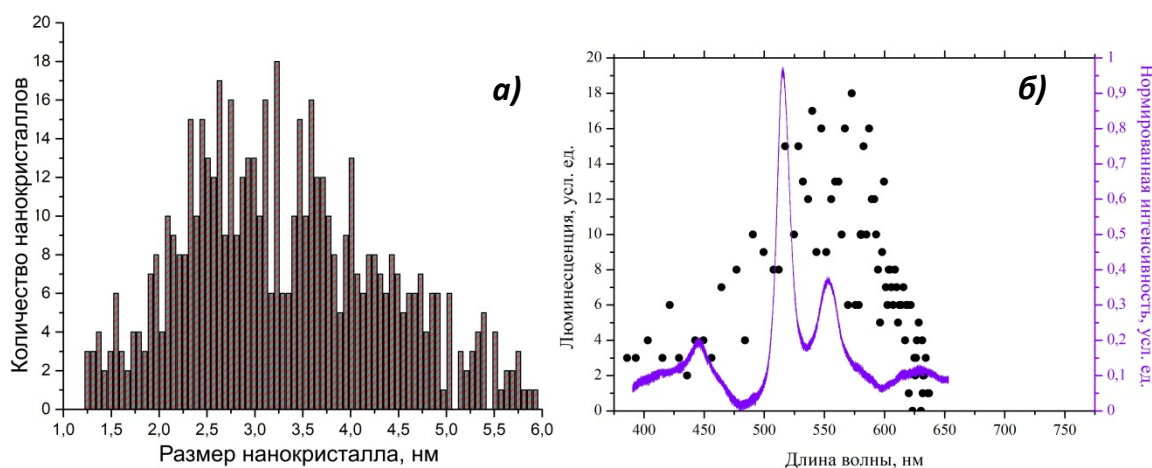


Рис. 5.3. (а) Гистограмма распределения размеров КТ в нанокompозите с заявленным размером 2.3 нм, полученная с использованием просвечивающего электронного микроскопа. (б) Спектр люминесценции нанокompозита с КТ 2.3 нм (сплошная линия) и рассчитанная на основе гистограммы (а) форма спектра (точки).

## 5.2 Люминесцентная наноскопия квантовых точек и их малых агломератов

Первичную оценку наблюдаемой в поле зрения микрообъектива эпилюминесцентного микроскопа исследуемой области образца можно дать, проанализировав пространственную люминесцентную томограмму (Рис. 5.4). Здесь и далее в главе объектом исследования выступают КТ CdSe размером 2.3 нм, высаженные на подложку в виде тонкой пленки.



Трёхмерная томограмма представляет собой результат исследования области размером 25\*25 мкм на поверхности тонкой пленки со случайно распределенными на ней нанокристаллами CdSe. Справа она же в двухмерном масштабе, со шкалой, на которой отображена интенсивность сигнала люминесценции. Как видно, на томограмме есть высокоинтенсивные участки и участки слабо люминесцирующие. По-видимому, это связано с возможным стохастическим переходом КТ в безызлучательное off-состояние в момент экспонирования [30, 34]. Или присутствие высоко интенсивных точек на томограмме может быть связано с наличием в дифракционном пределе (около 250 нм) нескольких одинаковых по размеру и свойствам КТ.

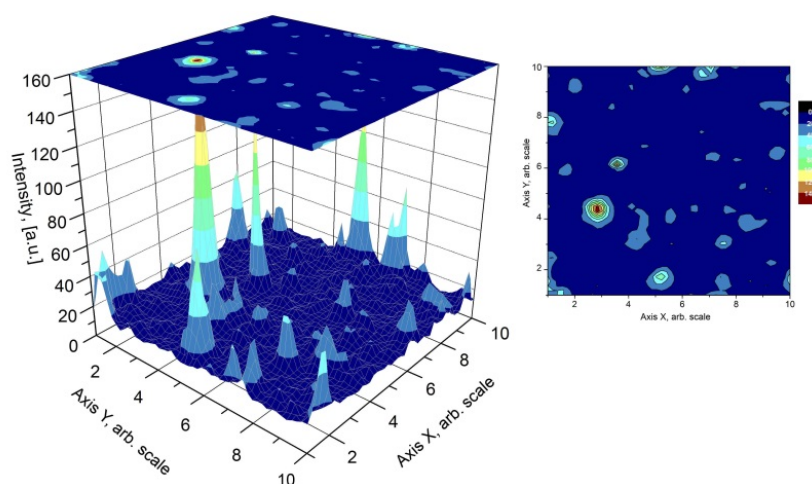


Рис. 5.4. Люминесцентная томограмма участка пленки с нанокристаллами CdSe высаженными на поверхность стеклянной подложки.

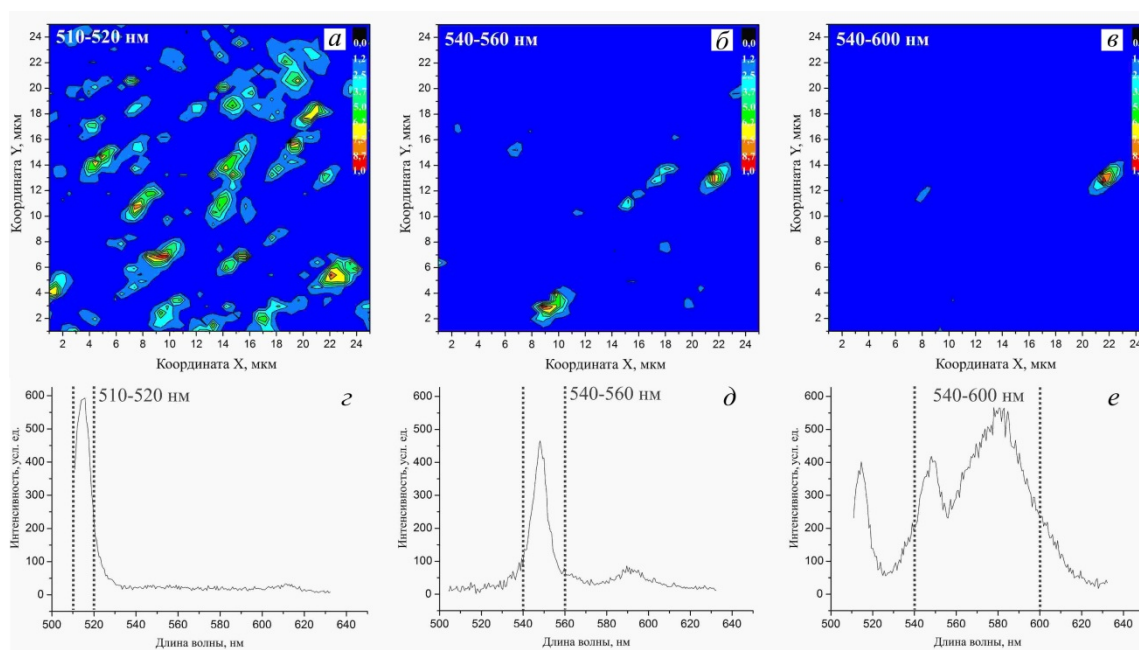


Рис. 5.5. Спектральные томограммы (рисунки а, б, в) и соответствующие ярким областям на томограммах спектры люминесценции (рисунки г, д, е) КТ CdSe 2.3 нм.

На спектре люминесценции нанокompозитов в мезоскопическом объеме можно увидеть ярко выраженную полосу, соответствующую экситонной люминесценции и широкое длинноволновое крыло, отвечающее за рекомбинацию экситонов на структурных дефектах (см. п. 4.1.1). Такие же кривые наблюдались и в спектре люминесценции из объемной области стеклованного нанокompозита

Были зарегистрированы спектры люминесценции в каждой точке новой области на пленке. Затем, на этапе постобработки, были выбраны различные спектры люминесценции и проведена оценка количества нанобластей на поверхности пленки, которым соответствуют аналогичные спектры. Таким образом, в каждой точке томограммы была построена карта интенсивностей люминесценции, соответствующих одинаковым спектрам люминесценции [Рис. 5.5](#).

Каждой из трех томограмм ([а](#), [б](#), [в](#) на [Рис. 5.5](#)) соответствует выбранный диапазон длин волн, в который попадает та или иная часть спектра люминесценции ([з](#), [д](#), [е](#) на [Рис. 5.5](#)). Так можно судить о том, в каком количестве распределены наночастицы по поверхности исследуемой пленке.

Обработка полученных данных показала, что наиболее часто встречающимся спектром люминесценции КТ, высаженных на поверхности подложки, является участок спектра, в котором наблюдалась экситонная люминесценция. Это в данном случае – диапазон 510–520 нм, изображенный на [Рис. 5.5з](#), на котором изображена узкая линия, соответствующая межзонному переходу в КТ CdSe размером 2.3 нм. На данной томограмме изображено большое количество областей с разной интенсивностью, что может объясняться двумя причинами. КТ за время экспозиции детектора – 30 мсек перешла в безызлучательное («темное») состояние. В областях с высокой интенсивностью – КТ, по-видимому, излучает, не переходя в «темное» состояние. Другая причина может заключаться в том, что в местах, где интенсивность спектра высокая, локализован кластер из КТ одинакового диаметра (что подтверждается единственным узким пиком на соответствующем спектре ([з](#))). Поскольку на стадии синтеза наночастицы ничем не пассивировались [5] – то существует вероятность, что часть нанокристаллов агломерировалась в ЖК матрице, на этапе синтеза.

На томографии на [Рис. 5.5д](#) изображено распределение по поверхности пленки нанокристаллов, имеющих в составе спектра люминесценции только максимум, лежащий в границах 540–560 нм. Данный диапазон был выбран, т.к. в спектрах

люминесценции макро- и мезоскопических областей в данном диапазоне находился узкий максимум, проявлявший зависимость от температуры (см п. 4.1.2). Поскольку спектр люминесценции напрямую связан с размером КТ, то по зарегистрированному спектру люминесценции можно сделать вывод о том, что размер соответствующих этому спектру частиц больше. Количество таких частиц невелико, о чём свидетельствует характер распределения таких КТ на томограмме. Наличие таких частиц вносит существенный вклад в спектр люминесценции объемного нанокompозита тем, что в нем появляется индивидуальный узкий максимум, зависящий от температуры. Его интенсивность, меньшая по отношению в более коротковолновому максимуму свидетельствует о малом количества таких частиц, что и подтверждает томограмма на Рис. 5.5б. Зависимость этого максимума люминесценции от температуры показывает, что природа частиц-источников такого излучения аналогична природе источников более коротковолновой люминесценции, а значит ими являются КТ большего диаметра. Это подтверждает смещенный в длинноволновую область узкий максимум экситонной люминесценции.

Спектр на Рис. 5.5з состоит из нескольких полос, занимающих диапазон от 540 до 600 нм. Широкое длинноволновое крыло в спектре является рекомбинационной (дефектной) люминесценцией, наблюдаемой ранее. Наиболее ярко выраженная область с подобным видом спектра только одна, и, поскольку в масштабе 25\*25 мкм такая особенность обнаружена в единственном экземпляре, можно утверждать, что количество подобных агломераций во всем объеме образца малó.

На основании описанных результатов показан характер распределения, вид и относительное количество КТ CdSe основного размера – 2.3 нм. Также показано наличие связи между количеством КТ разного размера и их вкладом в контур спектра люминесценции зарегистрированных в исследованиях макроскопических областей нанокompозита.

## 5.3 Спектральная динамика

### 5.3.1 Мерцающая люминесценция

Люминесцентный трек одиночного нанокристалла представляет собой чередование светлых, темных и серых состояний, состояний с переменной интенсивностью сигнала люминесценции. Сильное уменьшение концентрации исследуемых объектов создает возможность зарегистрировать данное изменение характера излучения. В случае детектирования одиночного нанокристалла, можно обнаружить эффект мерцания люминесценции [114] и обратно, при детектировании нерегулярной, меняющейся во времени люминесценции, можно делать выводы о источнике неклассического излучения. Встречается две разновидности поведения сигнала люминесценции от одиночной КТ.

В данной работе наблюдались оба эффекта мерцания, но зарегистрировать удалось только долгоживущий трек. В силу быстрого фотообесвечивания характерного для безоболочечных КТ телеграфный сигнал люминесценции одиночной частицы записать не удалось. Также были зарегистрированы люминесцентные треки, не проявляющие мерцающий характер, но интереса подобные зависимости не представляют.

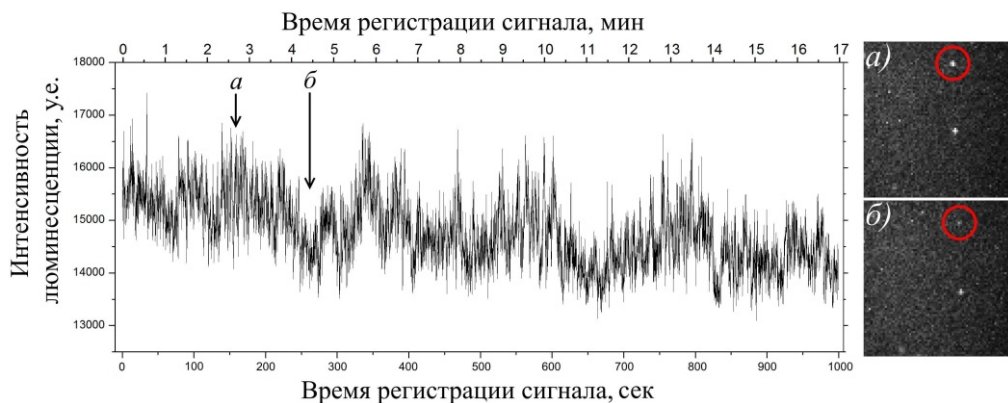


Рис. 5.6. Спектральная динамика одиночной КТ CdSe размером 2.3 нм. Слева изображена зависимость интенсивности излучения от времени детектирования люминесценции. Справа, на изображениях а) и б) представлены соответствующие спектру слева области, наблюдаемые в реальном времени.

На Рис. 5.6 показана временная динамика интенсивности люминесценции исследуемой локализованной области, на которой четко различима мерцающая природа сигнала. Измеренная спектральная траектория позволяет сделать вывод, что взвешивание малого количества порошка с КТ в большом количестве толуола дает возможность наблюдать отдельные излучатели (или, по крайней мере, их малые ансамбли), ограниченные дифракционным пределом ( $\approx 250$  нм для используемого непрерывного лазера с длиной волны 405 нм).

При достижении низких концентраций обнаруживаются пространственно ограниченные области, люминесценция которых проявляет эффект мерцания. В тех частях образца, где обнаруживалась значительная локализация области свечения, осуществлялось измерение временной траектории люминесценции – зависимости интенсивности от момента наблюдения. Мерцающий характер люминесценции свидетельствует о квантовой природе излучателя, т.е. о детектировании одиночной КТ или небольшого кластера частиц. По этой причине мерцающий характер люминесценции может служить косвенным свидетельством «одиночности» люминесцирующего объекта. Однако для однозначного ответа необходимо измерение антигруппировки фотонов в схеме интерферометра интенсивности Хэнбери Брауна и Твисса [115]. Для измерения автокорреляционной функции таким методом необходимо провести длительное экспонирование, для накопления статистики фотонов, что сделать с данными объектами не удалось.

Исследуемый образец не обладает достаточной фотостабильностью, что, по всей видимости, связано с отсутствием полупроводниковых оболочек. По этой причине не удается пронаблюдать мерцающую люминесценцию в течение достаточно длительного промежутка времени. За время наблюдения (около 10 минут) излучающий объект успевает совершить переход из светлого (on) состояния в темное (off) несколько раз, после чего полностью фотообесщивается. Также наблюдаются флуктуации сигнала люминесценции – интенсивность сигнала меняется как плавно, так и скачками (как, например, в районе 840 сек. на Рис. 5.6) между несколькими уровнями интенсивности. За время наблюдения излучающий объект успевал несколько раз перейти из состояния с яркой люминесценцией в слабolumинесцирующее (т.н. «серое» состояние (см. [34])) состояние, после чего полностью фотовыжигался.

Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о квантовом характере исследуемых излучателей, что в свою очередь даёт основание утверждать, что исследуемые нами излучатели – либо одиночные КТ, либо малые ансамбли, состоящие из счетного количества КТ.

### 5.3.2 Спектральная диффузия

Аналогичный мерцающий характер был обнаружен для нанокристаллов также и при их спектральном анализе. На [Рис. 5.7а](#) представлены четыре примера спектра люминесценции, выбранные из 3000 последовательно записанных спектров одной и той-же дифракционно-ограниченной области при последовательным облучением непрерывным лазером. Наблюдаемые спектральные «прыжки», т.е. спектральная диффузия или джиттер (англ. jitter) также вносят свой вклад в уширение спектрального контура от ансамбля частиц. Такое явление может быть вызвано внутренним Штарк эффектом, вызванным флуктуациями электростатических полей, возникающих вследствие захвата носителей заряда на дефектах в окрестностях нанокристалла [116].

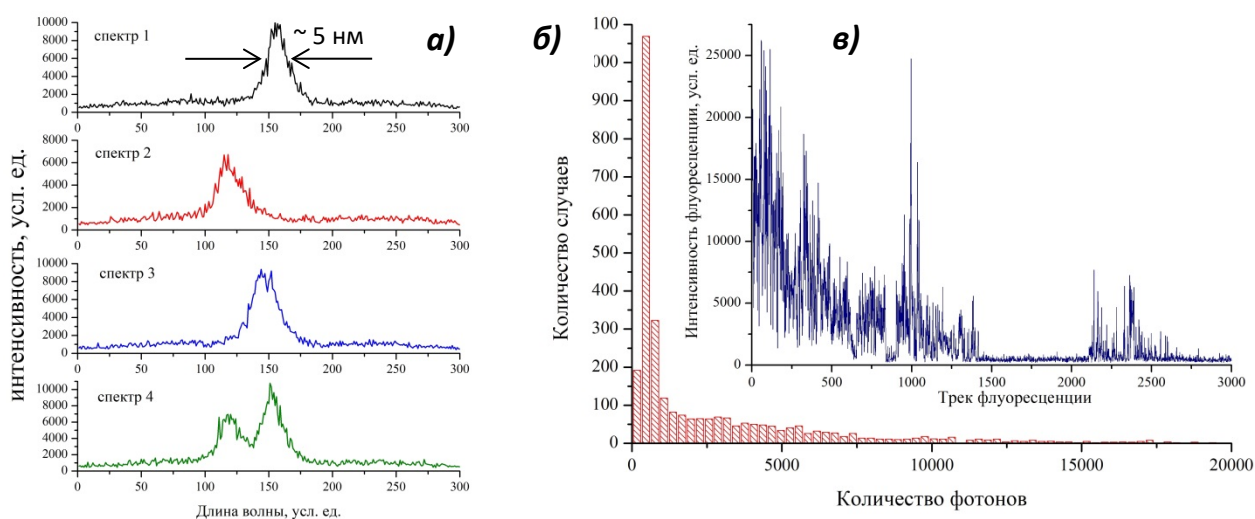


Рис. 5.7. Различные спектры люминесценции одиночного нанокристалла (а). Трек люминесценции одиночного нанокристалла (в) и соответствующая этому треку статистика фотонов люминесценции (б).

На Рис. 5.7в представлен трек флуоресценции из описываемой выше области. В случае, если данный трек является результатом суммирования двух независимых процессов мерцания, то вероятность одновременного перехода в off-состояние двух мерцающих частиц (события между 1500 и 2000) будет крайне низкой. Наличие такого длительного темного состояния является косвенным свидетельством одиночности исследуемого излучателя. Возможны две ситуации:

1. Если в дифракционно-ограниченной области находятся несколько близкорасположенных КТ (расстояние между их центрами меньше 5 нм), тогда между ними будет осуществляться эффективный безызлучательный перенос энергии по механизму Ферстера [117]. Если одна из КТ такого кластера переходит в off-состояние (с высокой скоростью безызлучательной рекомбинацией экситона), то остальные КТ также эффективно перейдут в off-состояние. Это связано с тем, что при миграции энергии экситона между различными КТ в таком кластере (быстрый процесс), возбуждение будет, в конце концов, попадать на КТ «тушитель» (с быстрой безызлучательной рекомбинацией) и безызлучательно рекомбинировать. Поэтому для всего кластера будут наблюдаться темные состояния.

2. Несколько независимо мерцающих КТ с длительными off-состояниями. Вероятность пересечения этих off-состояний может быть отличной от нуля.

Первые 1500 событий мерцание проявляет сложную структуру. Можно отметить, что в данном треке отсутствуют длительные on-состояния, а интенсивность люминесценции флуктуирует между многими уровнями (нет четко различимых on и off-состояний интенсивности). Такую сложную динамику невозможно анализировать в рамках классической «зарядовой» модели (см. п. 1.1.3) [31]. По этой причине необходимо перейти к распределению фотонов флуоресценции (Рис. 5.7б) и анализировать такую статистику. Такая динамика может быть описана, например, в рамках МРЦ модели [33] или в рамках комбинированной модели с двумя механизмами мерцания, предложенной И.С. Осадько, основанной на модифицированной «зарядовой» модели и на модели ДУС [30, 34].

Важность данного эксперимента объясняется необходимостью детализировать свойства излучающего объекта, прежде чем пытаться его использовать, например, в качестве источника одиночных фотонов.

## 5.4 Люминесцентная спектроскопия наноразмерных областей

Для детального описания зарегистрированных особенностей объекта, был проведен спектральный анализ всей исследуемой наноразмерной области нового участка тонкой плёнки. Поверхность выбранного участка размером 25\*25 мкм была просканирована с шагом в 500 нм. Зарегистрированы 2500 спектров люминесценции из дифракционно-ограниченных областей при возбуждении непрерывным лазерным излучением с разными длинами волн.

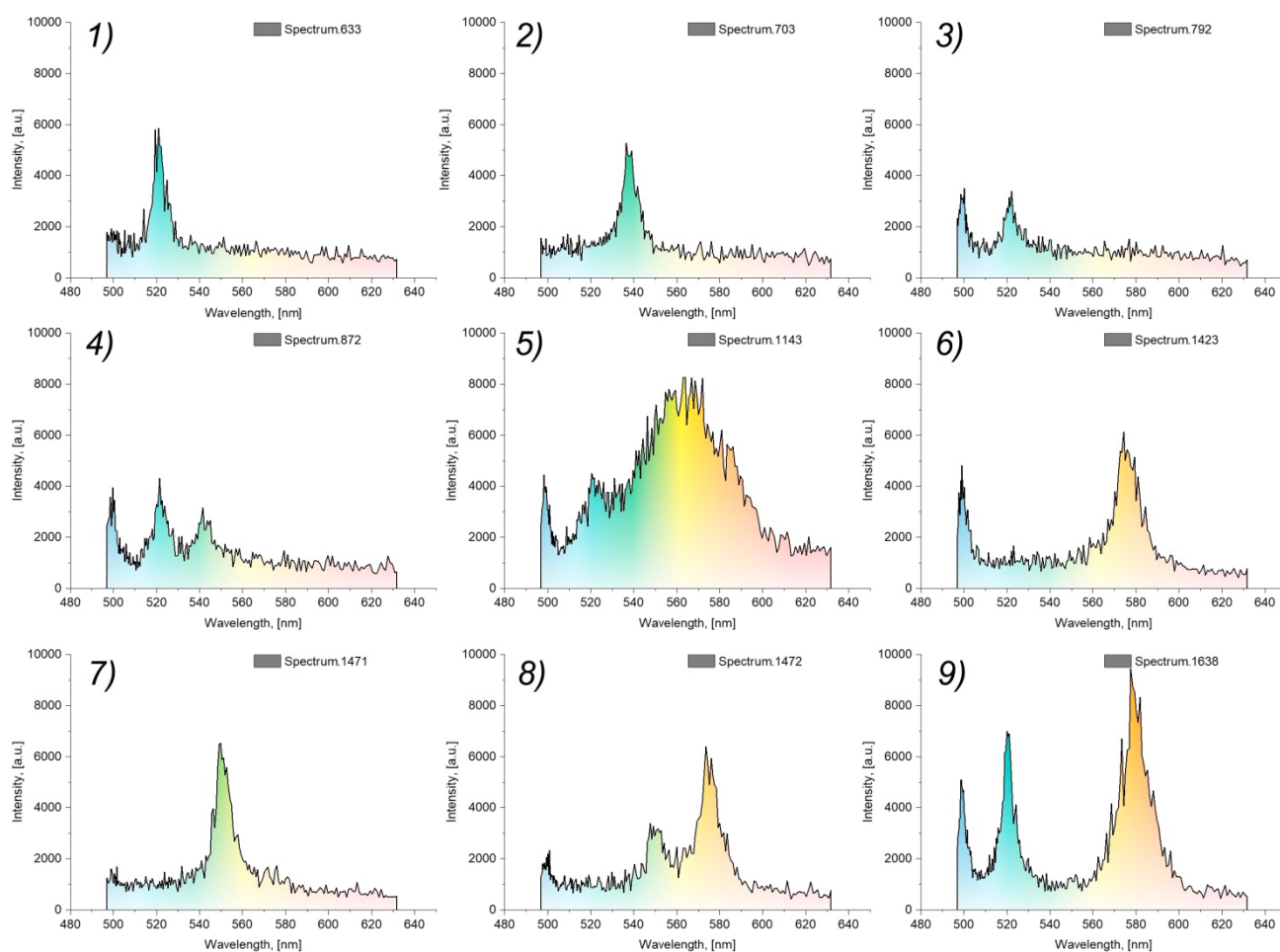


Рис. 5.8. Спектры люминесценции, полученные в разных участках тонкой пленки размером 25\*25 мкм с низкой концентрацией КТ CdSe 2.3 нм при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм.

Из всего массива зарегистрированных спектров были отобраны кривые с отчетливо выраженными спектральными максимумами с хорошим отношением сигнал \ шум. На Рис. 5.8 представлены примеры зарегистрированных спектров из



разных дифракционно-ограниченных областей. Линия на длине волны 518 нм соответствует наблюдаемому межзонному переходу, характерному для нанокристаллов с размером 2.3 нм, самому интенсивному в спектрах люминесценции макро- и мезоскопических областей нанокомпозита. Зарегистрированная линия на длине волны 500 нм на шкале длин волн находится между двумя максимумами в спектре поглощения – 483 нм и 514.5 нм. Из этого следует, что люминесцентный максимум связан с полосой поглощения 483 нм, а это означает, что в составе нанокомпозита существуют КТ меньшего размера, проявляющиеся в спектре поглощения в виде индивидуального максимума. Линия в области 551 нм, проявляющая зависимость от температуры вместе аналогично соседней коротковолновой полосе представлена на спектре №1471 (№7) в единственном виде. Большинство представленных спектральных линий проявляют эффект мерцания. Данная особенность, вместе с одинаковыми величинами полуширин представленных индивидуальных линий указывают на то, что излучателями являются КТ различного размера. Спектр №1143 (№5) представляет собой широкополосный контур, наблюдаемый в ранее зарегистрированных спектрах. Его форма отличается от экситонной люминесценции, а источником такого излучения являются дефекты в нанокристалле [24]. КТ разного размера были зарегистрированы в близлежащих областях, о чем свидетельствуют два следующих друг за другом спектра №1471 и №1472 (№7 и № 8 соответственно), на которых отображены узкие линии из разных спектральных диапазонов.

Для того, чтобы объяснить природу возникновения узкополосных линий в длинноволновой области, не наблюдаемых в предыдущих исследованиях было проведено новое исследование, в котором была просканирована новая область тонкой плёнки. В качестве источника излучения был выбран лазер с длиной волны 532 нм. Выбор такой длины возбуждающего излучения обоснован необходимостью полного отсека экситонной люминесценции, выхода за границы спектра поглощения.

Из нового массива зарегистрированных спектров были отобраны 12 спектров с кривыми в различных спектральных областях (Рис. 5.9). Представленные спектры можно условно разделить на две категории по количеству и форме кривых. К первой группе можно отнести спектры за номером 3, 5 и 7. На данных спектрах отображено по одной линии, находящейся на разных длинах волн, что свидетельствует о разном размере соответствующих излучающих КТ. Все три линии представляют собой сигналы

люминесценции от рекомбинации свободных экситонов. В силу очень малых значений полуширин данных пиков, величина которых варьируется от 10 до 20 нм, можно предположить, что излучателями являются либо одиночные КТ, либо несколько одинаковых по размеру КТ, оказавшихся в дифракционно-ограниченной области.

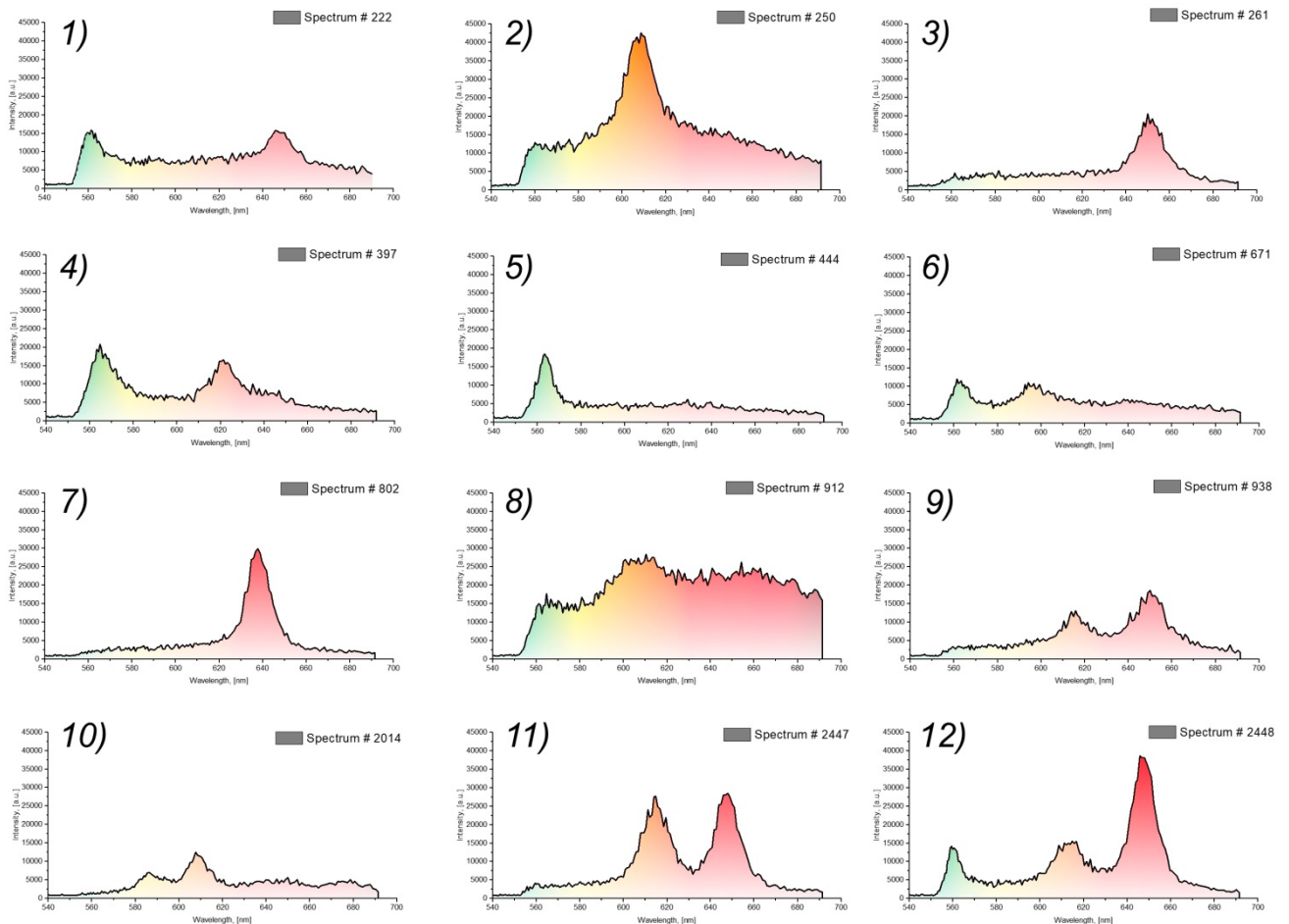


Рис. 5.9. Спектры люминесценции, полученные в разных участках тонкой пленки размером 25\*25 мкм с низкой концентрацией КТ CdSe 2.3 нм при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм.

Подтверждением данного предположения выступают симметричность максимумов люминесценции, их небольшая ширина, а также отсутствие дополнительных пиков в спектре. Мерцающий характер аналогичных максимумов, который, также был зарегистрирован с лазером 532 нм, подтверждает, что источником излучения является одиночная частица. Исходя из зависимости спектров люминесценции от размеров полупроводниковых КТ (см. например [83]), можно дать приблизительную оценку размерам КТ, для описанных выше спектров. Для третьего спектра размер КТ равен  $\approx 7$  нм, для пятого – 3.7 нм, для седьмого – 6.5 нм.

Ко второй группе относятся остальные спектры, представляющие собой либо группу линий, либо широкие контуры. Большинство спектров содержат несколько отчетливых максимумов в разных диапазонах, возникающих вследствие излучения различных по размеру КТ. На некоторых спектрах, как например, на спектре 8 рекомбинационная люминесценция присутствует во всей спектральной области, что связано с наличием нанокристалла (или группы нанокристаллов, в составе которой присутствует дефектный излучатель), обладающего дефектом. Широкий контур в области 575–750 нм может содержать в своем составе множество узких индивидуальных линий или являться широким и бесструктурным контуром в силу наличия структурных дефектов.

Образование огромного количества КТ с разным размером на стадии синтеза приводит к их системному вкладу в спектр люминесценции. Результатом поглощения разных по размеру и структурным свойствам КТ будет их излучение в разных спектральных диапазонах, приводящие к неоднородному уширению результирующего контура люминесценции. Данное уширение сопровождается незаметным (вследствие глобального интегрирования интенсивностей множества полос) изменением интенсивности люминесценции из-за непрерывных стохастических изменений режимов излучения. По причине сильного неоднородного уширения полос в длинноволновой области спектра не удалось зарегистрировать их зависимости от температуры (см. п. 3.2 и п. 4.1.2).

Широкие полосы, наблюдаемые в спектре люминесценции макро- и мезоскопических образцов с исследуемыми КТ CdSe, являются набором узких спектральных максимумов от большого числа КТ различного размера, образовавшихся на стадии синтеза нанокompозитного материала.

Исходя из результатов, полученных при помощи исследований на ПЭМ (см. п. 5.1) и выводов на основе результатов микроскопии о качественной упаковке нанокристаллов и низком содержании поверхностных дефектов, вкуче с зарегистрированными спектрами люминесценции одиночных КТ можно сделать вывод: природа неоднородного уширения полос в спектрах люминесценции вызвана дисперсией размеров и характеристик КТ, образовавшихся в ЖК матрице на стадии синтеза.

## 5.5 Выводы к главе 5

В ходе исследования был проведен ряд экспериментов по изучению неоднородной природы спектра люминесценции новых объектов – нанокompозитов на основе КТ CdSe синтезированных в ИЛЖК матрице.

Рассматриваемый в работе метод исследования нанокompозитных систем на примере раствора с малой концентрацией КТ CdSe позволил устранить влияние неоднородного уширения спектров излучения. Благодаря чему была проведена оценка величины вклада спектров люминесценции из разных спектральных диапазонов в спектр люминесценции объемного нанокompозита. Также удалось охарактеризовать спектральный состав тонкой пленки с нанокристаллами CdSe, и оценить количество КТ заявленного размера. Анализ зарегистрированных спектров люминесценции позволил сделать вывод о структурном составе образца и о характере выращенных КТ на этапе синтеза.

Были проведены измерения временного поведения люминесценции локализованных люминесцирующих объектов (единичных КТ или их малых ансамблей). Динамика мерцающих процессов сложная, в ней отсутствуют длительные on-состояния, а интенсивность люминесценции флуктуирует между многими уровнями (нет четко различимых on и off-состояний интенсивности).

Показано, что кроме сильной дисперсии размеров КТ, приводящих к значительному неоднородному уширению спектров излучения, также наблюдается спектральная диффузия. Спектральная диффузия, представляющая собой стохастические «прыжки» полос люминесценции от одиночных объектов приводит к дополнительному уширению спектров излучения от ансамбля частиц.

Таким образом, люминесцентная микроскопия одиночных излучателей демонстрирует локального устройства образцов с низкой концентрацией излучателей. С помощью конфокального люминесцентного микроскопа – спектрометра, обладающим высоким разрешением, удастся охарактеризовать оптические свойства одиночных объектов, что представляет большую ценность, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

## Заключение

1. Изучены в широком диапазоне температур спектры люминесценции, поглощения и возбуждения люминесценции нанокристаллов (квантовых точек) селенида кадмия с характерными размерами 1.8 и 2.3 нм, синтезированных в ЖК фазе каприлата кадмия  $CdC_8$ . Спектры наноконпозитов зарегистрированы на различных участках образца, отличающихся структурой, в том числе, содержащих различные дефекты, образовавшиеся в процессе приготовления образца. Проанализирована зависимость спектров люминесценции от температуры и размера КТ.

2. Теоретический анализ полученных результатов выполнен в рамках теоретических моделей, учитывающих электрон-фононное взаимодействие, а также наличие дефектных состояний, ответственных за рекомбинационную люминесценцию КТ в наноконпозите.

3. В результате впервые проведенного исследования двух образцов наноконпозитов методом пространственно-разрешенной люминесцентной микроскопии получены данные о распределении КТ в жидкокристаллической матрице на стадии синтеза, позволяющие сделать вывод, о связи размеров КТ и гомогенности образца в целом с температурой темплатного синтеза наноконпозита. Показано, что при меньшей температуре синтеза удастся вырастить нанокристаллы меньшего диаметра (1.8 нм), а характер их распределения внутри матрицы более однородный, по сравнению с образцом, синтезированным при более высокой температуре, где размер КТ – 2.3 нм.

4. Наличие разброса в размерах КТ зарегистрированного при помощи ПЭМ подтверждает результаты спектральных исследований. На основании анализа полученных экспериментальных данных был сделан вывод, что неоднородное уширение спектральных контуров люминесценции вызвано полидисперсным составом наноконпозита.

5. Проведены измерения временного поведения люминесценции локализованных исследуемых люминесцирующих объектов (единичных КТ или их малых ансамблей). Установлено, что КТ проявляют эффект мерцания и подвержены процессам спектральной диффузии.

## Список обозначений

КТ – квантовая точка

УФ – ультрафиолетовый

ИК – инфракрасный

ЖК – жидкокристаллический

ИЛЖК – ионный лиотропный жидкий кристалл

ДУС – двухуровневая система

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПЗС-камера – камера с двумерным многоканальным фотодетектором

МРЦ модель – модель множества рекомбинационных центров

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

КР – комбинационное рассеяние

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СТМ – Сканирующая тунельная (зондовая) микроскопия

БОМ – Ближнеполевая оптическая микроскопия

СОМ – спектроскопия одиночных молекул

ВП – метод выжигания стабильных спектральных провалов

ФЭ – метод фотонного эха

ВТС – метод лазерного возбуждения тонкоструктурных спектров люминесценции

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

ЛФД – лавинный фотодиод

## Публикации автора по теме диссертационного исследования

### Статьи в ведущих научных журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Magaryan, K. A. Spatially-resolved luminescence spectroscopy of CdSe quantum dots synthesized in ionic liquid crystal matrices / K. A. Magaryan, M. A. Mikhailov, K. R. Karimullin, M. V. Knyazev, I. Y. Eremchev, A. V. Naumov, I. A. Vasilieva, G. V. Klimusheva // *Journal of Luminescence*. – 2016.– V. 169.– P. 799-803.
2. Магарян, К. А. Температурная зависимость спектров люминесценции жидкокристаллических нанокомпозитов с квантовыми точками CdSe / К. А. Магарян, М. А. Михайлов, К. Р. Каримуллин, И. А. Васильева, Г. В. Климушева // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2014. – Т. 78, № 12. – С. 1629-1634.
3. Magaryan, K. A. Luminescence properties of CdSe nanocrystallites in cadmium alkanoate glasses / K. A. Magaryan, V. V. Fedyanin, K. R. Karimullin, I. A. Vasilieva, G. V. Klimusheva // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013.– V. 478.– P. 012007.
4. Magaryan, K. A. Analysis of the temperature dependence of the luminescence spectra of liquid-crystal nanocomposites with a cadmium selenide quantum dots / K. R. Karimullin, M. A. Mikhailov, M. G. Georgieva, K. A. Magaryan, I. A. Vasilieva // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018.– V. 951.– P. 012011.
5. Magaryan, K. A. Study of the Spectral Properties of Nanocomposites with CdSe Quantum Dots in a Wide Range of Low Temperatures / K. A. Magaryan, I. Y. Eremchev, K. R. Karimullin, M. V. Knyazev, M. A. Mikhailov, I. A. Vasilieva, G. V. Klimusheva, A. V. Naumov // *EPJ Web of Conferences*. – 2015.– V. 103.– P. 09003.
6. Magaryan, K. A. Luminescent microscopy of the small ensembles of the CdSe nanocrystals synthesized in the liquid crystal matrix of the cadmium octanoate / K. A. Magaryan, I. Y. Eremchev, K. R. Karimullin, I. A. Vasilieva // *EPJ Web of Conferences*. – 2017.– V. 132.– P. 03030.
7. Магарян, К. А. Исследование температурной зависимости спектров люминесценции нанокомпозитов с квантовыми точками CdSe / К. А. Магарян, М.

- А. Михайлов, К. Р. Каримуллин, И. А. Васильева, Г. В. Климушева // Ученые записки физического факультета МГУ. – 2014. – Т. 4. – С. 144318.
8. Магарян, К. А. Исследование нанокompозитов с квантовыми точками CdSe методом люминесцентной микроскопии с высоким пространственным разрешением / К. А. Магарян, М. А. Михайлов, К. Р. Каримуллин, М. В. Князев, И. Ю. Еремчев, А. В. Наумов, И. А. Васильева // Ученые записки физического факультета МГУ. – 2015. – Т. 4. – С. 154310.
9. Магарян, К. А. Люминесцентная микроскопия малых ансамблей квантовых точек CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице октаноата кадмия / К. А. Магарян, И. Ю. Еремчев, К. Р. Каримуллин, И. А. Васильева, А. В. Наумов // Ученые записки физического факультета МГУ. – 2016. – Т. 5. – С. 165408.

#### **Статьи в журналах и тезисы докладов:**

1. Magaryan, K. A. Spatially-resolved luminescence spectroscopy of CdSe quantum dots in liquid crystalline matrices / K. A. Magaryan, I. Y. Eremchev, K. R. Karimullin, I. A. Vasilieva, A. V. Naumov, G. V. Klimusheva. // Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter 13-18 July 2014. – Wroclaw, Poland, 2014. – P. 143.
2. Магарян, К. А. Исследование спектральных свойств нанокompозитов на основе квантовых точек CdSe в широком диапазоне низких температур / К. А. Магарян, И. Ю. Еремчев, К. Р. Каримуллин, М. В. Князев, М. А. Михайлов, И. А. Васильева, Г. В. Климушева // Статья в сборнике статей 12 международные чтения по квантовой оптике (IWQO-2015) : Москва, Троицк. 11–16 августа 2015 г. – Москва : МПГУ. – 2015.
3. Магарян, К. А. Оптические свойства нанокристаллов CdSe в стекловидном алкане кадмия / К. А. Магарян, В. В. Федянин, И. А. Васильева // Материалы конференции "XIX всероссийская конференция Оптика и спектроскопия конденсированных сред", Краснодар. – 2013.
4. Магарян, К. А. Оптические свойства нанокристаллов CdSe с характеристическими размерами 1,8 и 2,6 нм в стекловидном алкане кадмия / К. А. Магарян, В. В.



- Федянин, К. Р. Каримуллин, И. А. Васильева. // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XVII Всероссийская молодежная научная школа: сборник статей (Казань, 14-16 октября 2013 г.) / под ред. М.Х. Салахова. – Казань: Казан. ун-т, 2013. – С. 133-137.
5. Магарян, К. А. Исследование температурной зависимости спектров люминесценции нанокompозитов с квантовыми точками CdSe / К. А. Магарян, М. А. Михайлов, К. Р. Каримуллин, И. А. Васильева, Г. В. Климушева // Статья в электронном сборнике Труды школы-семинара «Волны-2014». Секция 4. С. 14-16. Москва (МГУ). – 2014.
  6. Магарян, К. А. Исследование нанокompозитов с квантовыми точками CdSe методом люминесцентной микроскопии с высоким пространственным разрешением / К. А. Магарян, М. А. Михайлов, К. Р. Каримуллин, М. В. Князев, И. Ю. Еремчев, А. В. Наумов, И. А. Васильева // Статья в электронном сборнике Труды школы-семинара «Волны-2015». Москва (МГУ) Секция 8. Спектроскопия, диагностика и томография. – 2015. – С. 55.
  7. Магарян, К. А. Селективная лазерная спектроскопия и микроскопия нанокompозитов с квантовыми точками для новых технологических приложений в оптике / Каримуллин К. Р., Магарян К. А., Князев М. В., Нуртдинова Л. А., Еремчев И. Ю., Васильева И. А. // Статья в сборнике Материалы Десятой международной научной школы «Наука и инновации – 2015» ISS «SI-2015» Йошкар-Ола: Поволжский государственный технологический университет. – 2015. – С. 48–54.
  8. Магарян, К. А. Люминесцентная микроскопия малых ансамблей квантовых точек CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице октаноата кадмия / К. А. Магарян, И. Ю. Еремчев, К. Р. Каримуллин, И. А. Васильева, А. В. Наумов. // Труды школы-семинара «Волны-2016». Москва (МГУ) Секция 5. Спектроскопия и томография. – 2016. – С. 41.
  9. Магарян, К. А. Люминесцентная микроскопия малых ансамблей нанокристаллов CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице октаноата кадмия / К. А. Магарян, И. Ю. Еремчев, К. Р. Каримуллин, И. А. Васильева, А. В. Наумов. // Статья в сборнике XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. Троицк, Москва. 3–7 октября 2016 г. – Москва: МПГУ. – 2016.

10. Магарян, К. А. Анализ спектрально-люминесцентных свойств квантовых точек селенида кадмия в жидкокристаллических матрицах каприлата кадмия / М. А. Михайлов, М. Г. Георгиева, К. А. Магарян, К. Р. Каримуллин, И. А. Васильева // XI международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС – 2017): Сборник тезисов. г. Светлогорск Калининградской обл. 16–21 сентября 2017 г. (Электронное издание). – Москва: Тривант, 2017. С. 155.
11. Магарян, К. А. Микроскопия малых ансамблей нанокристаллов CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице / К. А. Магарян, К. Р. Каримуллин, И. Ю. Еремчев, И. А. Васильева, А. В. Наумов, Ю. В. Григорьев // XI международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС – 2017): Сборник тезисов. г. Светлогорск Калининградской обл. 16-21 сентября 2017 г. (Электронное издание). – Москва: Тривант, 2017. С. 175–176.

## Литература

1. Kang S.-H., Kumar C. K., Lee Z., Kim K.-H., Huh C., Kim E.-T. Quantum-dot light-emitting diodes utilizing CdSe/ZnS nanocrystals embedded in TiO<sub>2</sub> thin film // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 93, № 19. – P. 191116.
2. Ledentsov N. N., Grundmann M., Heinrichsdorff F., Bimberg D., Ustinov V. M., Zhukov A. E., Maximov M. V., Alferov Z. I., Lott J. A. Quantum-dot heterostructure lasers // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2000. – V. 6, № 3. – P. 439-451.
3. Naumov A. V. Spectroscopy of single organic dye-molecules and semiconductor quantum dots: basic aspects and applications in nanoscopy // *EPJ Web of Conferences*. – 2016. – V. 132. – C. 01009.
4. Klimusheva G., Mirnaya T., Garbovskiy Y. Versatile nonlinear-optical materials based on mesomorphic metal alkanoates: design, properties, and applications // *Liquid Crystals Reviews*. – 2015. – V. 3, № 1. – P. 28-57.
5. Mirnaya T.A., Asaula V.N., Volkov S.V., Tolochko A.S., Melnik D.A., Klimusheva G.V. Synthesis and Optical Properties of Liquid Crystalline Nanocomposites of Cadmium Octanoate with CdS Quantum Dots // *Physics and chemistry of solid state*. – 2012. – V. 13, № 1. – P. 131-135.
6. Alivisatos A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots // *Science*. – 1996. – V. 271, № 5251. – P. 933-937.
7. de Mello Donega C. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals // *Chem Soc Rev*. – 2011. – V. 40, № 3. – P. 1512-46.
8. Shenderova O. A., Zhirnov V. V., Brenner D. W. Carbon Nanostructures // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2002. – V. 27, № 3-4. – P. 227-356.
9. Ekimov A. I., Efros A. L., Onushchenko A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // *Solid State Communications*. – 1985. – V. 56, № 11. – P. 921-924.
10. Brus L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 80, № 9. – P. 4403-4409.
11. Эфрос А. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // *Физика и техника полупроводников*. – 1982. – Т. 16, № 7. – С. 1209-1214.
12. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles // *Chemical Reviews*. – 1989. – V. 89, № 8. – P. 1861-1873.
13. Norris D. J., Efros A. L., Rosen M., Bawendi M. G. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots // *Physical Review B*. – 1996. – V. 53, № 24. – P. 16347-16354.
14. Mino L., Agostini G., Borfecchia E., Gianolio D., Piovano A., Gallo E., Lamberti C. Low-dimensional systems investigated by x-ray absorption spectroscopy: a selection of 2D, 1D and 0D cases // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – V. 46, № 42. – P. 423001.
15. Васильев Р. Б., Соколикова М. С., Витухновский А. Г., Амброзевич С. А., Селюков А. С., Лебедев В. С. Оптика свёрнутых в виде свитков коллоидных квантоворазмерных наноструктур CdSe // *Квантовая электроника*. – 2015. – Т. 45, № 9. – С. 853–857.
16. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/Shell semiconductor nanocrystals // *Small*. – 2009. – V. 5, № 2. – P. 154-68.

17. Ремпель С.В., Разводов А. А., Небогатиков М.С., Шишкина Е.В., Шур В.Я., Ремпель А.А. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 3. – С. 567.
18. Pradeep T. NANO: The Essentials: Understanding Nanoscience and Nanotechnology // Book NANO: The Essentials: Understanding Nanoscience and Nanotechnology / EditorNew York : McGraw-Hill, 2007.
19. Rossetti R., Nakahara S., Brus L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution // The Journal of Chemical Physics. – 1983. – V. 79, № 2. – P. 1086-1088.
20. Baker D. R., Kamat P. V. Tuning the emission of CdSe quantum dots by controlled trap enhancement // Langmuir. – 2010. – V. 26, № 13. – P. 11272-11276.
21. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – V. 115, № 19. – P. 8706-8715.
22. Dabbousi B. O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F. V., Heine J. R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K. F., Bawendi M. G. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V. 101, № 46. – P. 9463-9475.
23. Гуринович Л.И., Лютич А. А., Ступак А. П., Прислопский С. Я., Русаков Е. К., Артемьев М. В., Гапоненко С. В., Демир Х. В. Люминесценция квантово-размерных нанокристаллов и наностержней селенида кадмия во внешнем электрическом поле // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 8. – С. 1045-1053.
24. Katsaba A. V., Ambrozevich S. A., Vitukhnovsky A. G., Fedyanin V. V., Lobanov A. N., Krivobok V. S., Vasiliev R. B., Samatov I. G. Surface states effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113, № 18. – P. 184306.
25. Yu W. W., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // Chemistry of Materials. – 2003. – V. 15, № 14. – P. 2854-2860.
26. Schmelz O., Mews A., Basché T., Herrmann A., Müllen K. Supramolecular Complexes from CdSe Nanocrystals and Organic Fluorophors // Langmuir. – 2001. – V. 17, № 9. – P. 2861-2865.
27. Fu A., Gu W., Larabell C., Alivisatos A. P. Semiconductor nanocrystals for biological imaging // Curr Opin Neurobiol. – 2005. – V. 15, № 5. – P. 568-75.
28. Jaiswal J. K., Mattoussi H., Mauro J. M., Simon S. M. Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates // Nat Biotechnol. – 2003. – V. 21, № 1. – P. 47-51.
29. Nirmal M., Dabbousi B. O., Bawendi M. G., Macklin J. J., Trautman J. K., Harris T. D., Brus L. E. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals // Nature. – 1996. – V. 383, № 6603. – P. 802-804.
30. Осадько И. С. Мерцающая фотолюминесценция нанокристаллов полупроводника: основные факты и теоретическая модель // Известия РАН: Серия Физическая –2014. – Т. 78, № 3. – С. 285–288.
31. Efros A. L., Rosen M. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot // Physical Review Letters. – 1997. – V. 78, № 6. – P. 1110-1113.
32. Kuno M., Fromm D. P., Hamann H. F., Gallagher A., Nesbitt D. J. Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – V. 112, № 7. – P. 3117-3120.

33. Frantsuzov P. A., Volkan-Kacso S., Janko B. Model of fluorescence intermittency of single colloidal semiconductor quantum dots using multiple recombination centers // *Phys Rev Lett.* – 2009. – V. 103, № 20. – P. 207402.
34. Осадько И. С. Мерцающая флуоресценция одиночных полупроводниковых нанокристаллов: основные экспериментальные факты и теоретические модели мерцания // *УФН.* – 2016. – Т. 186. – С. 489–502.
35. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. / Л. Ченг, Плог К. – Москва: Мир, 1989. – 584 с.
36. *Molecular Beam Epitaxy.* / Herman M.A., Sitter H. – Berlin: Springer, 1996. – 456 p.
37. Пчеляков О.П. Молекулярно-лучевая эпитаксия: оборудование, приборы, технология // *УФН.* – 2000. – Т. 170, № 9. – С. 993.
38. Засавицкий И. И., Пашкеев Д. А., Мармалюк А. А., Рябоштан Ю. Л., Микаелян Г. Т. Квантовый каскадный лазер ( $\lambda \sim 8$  мкм), получаемый методом МОС-гидридной эпитаксии // *Квантовая электроника.* – 2010. – Т. 40, № 2. – С. 95-97.
39. Булаев П. В., Капитонов В. А., Лютецкий А. В., Мармалюк А. Л., Никитин Д. Б., Николаев Д. Н., Падалица А. А., Пихтин Н. А., Бондарев А. Д., Залевский И. Д., Тарасов А. С. InGaAs/GaAs/AlGaAs-лазеры с широким контактом, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии // *Физика и техника полупроводников.* – 2002. – Т. 36, № 9. – С. 1144-1148.
40. Arakelian S., Kutrovskaya S., Kucherik A., Osipov A., Povolotckaia A., Povolotskiy A., Manshina A. Laser-induced synthesis of nanostructured metal-carbon clusters and complexes // *Optical and Quantum Electronics.* – 2016. – V. 48, № 11.
41. Симакин А. В., Воронов В. В., Шафеев Г. А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // *Труды института общей физики им. А. М. Прохорова.* – 2004. – Т. 60. – С. 83-107.
42. Kabashin A. V., Meunier M. Femtosecond laser ablation in aqueous solutions: a novel method to synthesize non-toxic metal colloids with controllable size // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2007. – V. 59. – P. 354-359.
43. Simakin A. V., Voronov V. V., Shafeev G. A., Brayner R., Bozon-Verduraz F. Nanodisks of Au and Ag produced by laser ablation in liquid environment // *Chemical Physics Letters.* – 2001. – V. 348, № 3-4. – P. 182-186.
44. Jing L., Kershaw S. V., Li Y., Huang X., Li Y., Rogach A. L., Gao M. Aqueous Based Semiconductor Nanocrystals // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116, № 18. – P. 10623-730.
45. Peng Z. A., Peng X. Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth // *Journal of the American Chemical Society.* – 2002. – V. 124, № 13. – P. 3343-3353.
46. Milliron D. J., Hughes S. M., Cui Y., Manna L., Li J., Wang L. W., Alivisatos A. P. Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology // *Nature.* – 2004. – V. 430, № 6996. – P. 190-5.
47. Yin Y., Alivisatos A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface // *Nature.* – 2005. – V. 437, № 7059. – P. 664-70.
48. Венгреневич Р. Д., Гудыма Ю. В., Ярема С. В. Оствальдовское созревание наноструктур с квантовыми точками // *Физика и техника полупроводников.* – 2001. – Т. 35, № 12. – С. 1440.
49. Masala O., Seshadri R. Synthesis Routes for Large Volumes of Nanoparticles // *Annual Review of Materials Research.* – 2004. – V. 34, № 1. – P. 41-81.

50. Bruchez Jr M. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels // *Science*. – 1998. – V. 281, № 5385. – P. 2013-2016.
51. Chan W. C. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection // *Science*. – 1998. – V. 281, № 5385. – P. 2016-2018.
52. Xia Y., Zhu C. Aqueous synthesis of type-II core/shell CdTe/CdSe quantum dots for near-infrared fluorescent sensing of copper(II) // *Analyst*. – 2008. – V. 133, № 7. – P. 928-32.
53. Rogach A. L., Eychmuller A., Hickey S. G., Kershaw S. V. Infrared-emitting colloidal nanocrystals: synthesis, assembly, spectroscopy, and applications // *Small*. – 2007. – V. 3, № 4. – P. 536-57.
54. *Solar Cells – New Approaches and Reviews*. Chapter 11. Quantum Dots Solar Cells / Jasim K. E.: InTech, 2015.
55. Laheld U. E. H., Pedersen F. B., Hemmer P. C. Excitons in type-II quantum dots: Finite offsets // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52, № 4. – P. 2697-2703.
56. Chan W. C. W., Maxwell D. J., Gao X., Bailey R. E., Han M., Nie S. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging // *Current Opinion in Biotechnology*. – 2002. – V. 13, № 1. – P. 40-46.
57. Jamieson T., Bakhshi R., Petrova D., Pocock R., Imani M., Seifalian A. M. Biological applications of quantum dots // *Biomaterials*. – 2007. – V. 28, № 31. – P. 4717-32.
58. Овчинников О. В., Смирнов С. М., Шапиро Б. И., Латышев А. Н., Шатских Т. С., Бордюжа Е. Е., Солдатенко С. А. Спектральные свойства диспергированных в желатине квантовых точек CdS и их ассоциатов с молекулами красителей // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2012. – Т. 48, № 1. – С. 43-48.
59. Wang Y., Herron N. Optical properties of cadmium sulfide and lead(II) sulfide clusters encapsulated in zeolites // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91, № 2. – P. 257-260.
60. Miguez H., Fornés V., Meseguer F., Marquez F., Lopez C. Low-temperature synthesis of Ge nanocrystals in zeolite Y // *Applied Physics Letters*. – 1996. – V. 69, № 16. – P. 2347-2349.
61. Lipovskii A., Kolobkova E., Petrikov V., Kang I., Olkhovets A., Krauss T., Thomas M., Silcox J., Wise F., Shen Q., Kycia S. Synthesis and characterization of PbSe quantum dots in phosphate glass // *Applied Physics Letters*. – 1997. – V. 71, № 23. – P. 3406-3408.
62. Han K., Yoon S., Chung W. J. CdS and CdSe Quantum Dot-Embedded Silicate Glasses for LED Color Converter // *International Journal of Applied Glass Science*. – 2015. – V. 6, № 2. – P. 103-108.
63. Dong G., Wang H., Chen G., Pan Q., Qiu J. Quantum Dot-Doped Glasses and Fibers: Fabrication and Optical Properties // *Frontiers in Materials*. – 2015. – V. 2. – P. 13-1.
64. Park J. Y., Advincula R. C. Nanostructuring polymers, colloids, and nanomaterials at the air–water interface through Langmuir and Langmuir–Blodgett techniques // *Soft Matter*. – 2011. – V. 7, № 21. – P. 9829.
65. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self Assembly*. / Ulman A. – USA: Academic Press Limited, 1991.
66. Sato H., Tamura K., Yamagishi A. Application of Clay Mineral-Iridium (III) Complexes Hybrid Langmuir-Blodgett Films for Photosensing // Chapter 13 – 2012. DOI: 10.5772/47793.
67. Суходолов Н. Г., Иванов Н. С., Подольская Е. П. Новые материалы, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении (ч. 1. гибридные материалы) // *Научное приборостроение*. – 2013. – Т. 23, № 1. – С. 86-105.

68. Tselikov G. I., Shandryuk G. A., Kutergina I. Y., Shatalova A. M., Merekalov A. S., Timoshenko V. Y., Talroze R. V. Photoluminescence of nanocomposites of liquid-crystalline polymers and cadmium selenide quantum dots // *Polymer Science Series A*. – 2014. – V. 56, № 6. – P. 781-785.
69. Braun P. V., Osenar P., Stupp S. I. Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies // *Nature*. – 1996. – V. 380, № 6572. – P. 325-328.
70. Karanikolos G. N., Alexandridis P., Mallory R., Petrou A., Mountziaris T. J. Templated synthesis of ZnSe nanostructures using lyotropic liquid crystals // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16, № 10. – P. 2372-80.
71. Bell G., Filin A. I., Romanov D. A., Levis R. J. Direct growth of CdSe semiconductor quantum dots in glass matrix by femtosecond laser beam // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 108, № 6. – P. 063112.
72. Berezkin A. V., Kudryavtsev Y. V., Gorkunov M. V., Osipov M. A. Ordering of anisotropic nanoparticles in diblock copolymer lamellae: Simulations with dissipative particle dynamics and a molecular theory // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V. 146, № 14. – P. 144902.
73. Mirzaei J., Reznikov M., Hegmann T. Quantum dots as liquid crystal dopants // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, № 42. – P. 22350.
74. Mirzaei J., Urbanski M., Yu K., Kitzerow H.-S., Hegmann T. Nanocomposites of a nematic liquid crystal doped with magic-sized CdSe quantum dots // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21, № 34. – P. 12710-12716.
75. Дериков Я. И., Кутергина И. Ю., Шандрюк Г. А., Мерекалов А. С., Горкунов М. В., Абрамчук С. С., Ежов А. А. Устойчивые неравновесные композиты на основе жидкокристаллических полимеров и наночастиц селенида кадмия // *Высокомогл. соед. А*. – 2014. – Т. 56, № 4. – С. 408–418.
76. Tselikov G. I., Timoshenko V. Y., Golovan L. A., Plenge J., Shatalova A. M., Shandryuk G. A., Kutergina I. Y., Merekalov A. S., Ruhl E., Talroze R. V. Role of the polymer matrix on the photoluminescence of embedded CdSe quantum dots // *Chemphyschem*. – 2015. – V. 16, № 5. – P. 1071-8.
77. Шаталова А. М., Шандрюк Г. А., Мерекалов А. С., Отмахова О. А., Тальрозе Р. В. Нанокompозиты на основе ЖК-полимеров и неорганических наночастиц // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. – 2015. – Т. 15, № 3. – С. 41-51.
78. Binnemans K. Ionic liquid crystals // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105, № 11. – P. 4148-204.
79. Сонин А. С. Лиотропные нематика // *УФН*. – 1987. – Т. 153, № 10. – С. 273.
80. Klimusheva G., Dmitruk I., Mirnaya T., Tolochko A., Bugaychuk S., Naumenko A., Melnik D., Asaula V. Monodispersity and ordering of semiconductor quantum dots synthesised in ionic liquid crystalline phase of cadmium alkanoates // *Liquid Crystals*. – 2013. – V. 40, № 7. – P. 980-988.
81. Frecker T., Bailey D., Arzeta-Ferrer X., McBride J., Rosenthal S. J. Review Quantum Dots and Their Application in Lighting, Displays, and Biology // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2016. – V. 5, № 1. – P. R3019-R3031.
82. Semonin O. E., Luther J. M., Beard M. C. Quantum dots for next-generation photovoltaics // *Materials Today*. – 2012. – V. 15, № 11. – P. 508-515.
83. Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies // *Annual Review of Materials Science*. – 2000. – V. 30, № 1. – P. 545-610.
84. Meinardi F., Colombo A., Velizhanin K. A., Simonutti R., Lorenzon M., Beverina L., Viswanatha R., Klimov V. I., Brovelli S. Large-area luminescent solar concentrators based on

- 'Stokes-shift-engineered' nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix // *Nature Photonics*. – 2014. – V. 8, № 5. – P. 392-399.
85. Abbe E. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung // *Archiv für Mikroskopische Anatomie*. – 1873. – V. 9 №1. – P. 413-418.
86. Ash E. A., Nicholls G. Super-resolution Aperture Scanning Microscope // *Nature*. – 1972. – V. 237, № 5357. – P. 510-512.
87. Last J. A., Russell P., Nealey P. F., Murphy C. J. The applications of atomic force microscopy to vision science // *Invest Ophthalmol Vis Sci*. – 2010. – V. 51, № 12. – P. 6083-94.
88. Moison J. M., Houzay F., Barthe F., Leprince L., André E., Vatel O. Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs // *Applied Physics Letters*. – 1994. – V. 64, № 2. – P. 196-198.
89. Betzig E., Lewis A., Harootunian A., Isaacson M., Kratschmer E. Near Field Scanning Optical Microscopy (NSOM) // *Biophysical Journal*. – 1986. – V. 49, № 1. – P. 269-279.
90. Dunn R. C. Near-Field Scanning Optical Microscopy // *Chemical Reviews*. – 1999. – V. 99, № 10. – P. 2891-2928.
91. Оптическая эхо-спектроскопия. / Манькин Э. А. Самарцев В. В. – Москва: Наука, 1984.
92. Kharlamov B. M., Personov R. I., Bykovskaya L. A. Stable "gap" in absorption spectra of solid solutions of organic molecules by laser irradiation // *Opt. Commun.* – 1974. – V. 12, № 2. – P. 191.
93. Спектромикроскопия одиночных молекул и нанодиагностика неупорядоченных твердых сред. / Наумов А. В. – Москва: МПГУ, 2015.
94. Naumov A., Eremchev I. Y., Gorshchev A. A. Laser selective spectromicroscopy of myriad single molecules: tool for far-field multicolour materials nanodiagnostics // *The European Physical Journal D*. – 2014. – V. 68, № 11. – P. 348.
95. Hell S. W. Far-field optical nanoscopy // *Science*. – 2007. – V. 316, № 5828. – P. 1153-8.
96. Betzig E., Patterson G. H., Sougrat R., Lindwasser O. W., Olenych S., Bonifacino J. S., Davidson M. W., Lippincott-Schwartz J., Hess H. F. Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution // *Science*. – 2006. – V. 313, № 5793. – P. 1642-5.
97. Rust M. J., Bates M., Zhuang X. Sub-diffraction-limit imaging by stochastic optical reconstruction microscopy (STORM) // *Nat Methods*. – 2006. – V. 3, № 10. – P. 793-5.
98. Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S., Nitschke R., Nann T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels // *Nat Methods*. – 2008. – V. 5, № 9. – P. 763-75.
99. Lyashchova A., Dmytruk A., Dmitruk I., Klimusheva G., Mirnaya T., Asaula V. Optical absorption, induced bleaching, and photoluminescence of CdSe nanoplatelets grown in cadmium octanoate matrix // *Nanoscale Res Lett*. – 2014. – V. 9, № 1. – P. 88.
100. Патент Украины № UA69609U, 2011. Способ получения нанокompозитных жидкокристаллических материалов с полупроводниковыми наночастицами CdSe / Мирная Т. А., Асаула В. Н., Яремчук Г. Г., Волков С. В.
101. Мирная Т. А. [и др.] Получение жидкокристаллических композитов каприлата калия с наночастицами CdSe химическим и электрохимическим способом // *Вестник Нац. техн. ун-та "ХПИ"* : сб. науч. тр. Темат. вып. : Химия, химическая технология и экология. – Харьков : НТУ "ХПИ", 2010. – № 47. – С. 63-68.
102. Lyashchova A., Fedorenko D., Garbovskiy Y., Klimusheva G., Mirnaya T., Asaula V. Strong thermal optical nonlinearity caused by CdSe nanoparticles synthesised in smectic ionic liquid crystal // *Liquid Crystals*. – 2013. – V. 40, № 10. – P. 1377-1382.



103. Конфокальная микроскопия и ультрамикроскопия живой клетки / Свищев Г. М. – Москва: Физматлит, 2011.
104. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. / Гусев А. И. – Москва: Физматлит, 2009.
105. Ithurria S., Tessier M. D., Mahler B., Lobo R. P., Dubertret B., Efros A. L. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // *Nat Mater.* – 2011. – V. 10, № 12. – P. 936-41.
106. Guo Y., Marchuk K., Sampat S., Abraham R., Fang N., Malko A. V., Vela J. Unique Challenges Accompany Thick-Shell CdSe/nCdS ( $n > 10$ ) Nanocrystal Synthesis // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2012. – V. 116, № 4. – P. 2791-2800.
107. Kongkanand A., Tvrđy K., Takechi K., Kuno M., Kamat P. V. Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO<sub>2</sub> architecture // *J Am Chem Soc.* – 2008. – V. 130, № 12. – P. 4007-15.
108. He J.-J., Yang Q., Seo J., Tabibi B., Yu W. Pump controllable optical delay line using CdSe quantum dots // *Proceedings of SPIE.* – 2009. – V. 7631. – P. 763121.
109. Wen X., Sitt A., Yu P., Toh Y. R., Tang J. Temperature dependent spectral properties of type-I and quasi type-II CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals // *Phys Chem Chem Phys.* – 2012. – V. 14, № 10. – P. 3505-12.
110. Теория экситонов. / Р. Нокс – Москва: Мир, 1966.
111. Savchenko S. S., Vokhmintsev A. S., Weinstein I. A. Effect of temperature on the spectral properties of InP/ZnS nanocrystals // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2018. – V. 961. – P. 012003.
112. Chien L.-C., Hirst L. S., Kirchhoff J., Inman R., Ghosh S. Quantum dot self-assembly in liquid crystal media // *Proceedings of SPIE.* – 2010. – V. 7618. – P. 76180F.
113. Магарян К. А., Михайлов М. А., Каримуллин К. Р., Васильева И. А., Климушева Г. В. Температурная зависимость спектров люминесценции жидкокристаллических нанокмпозитов с квантовыми точками CdSe // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* – 2014. – Т. 78, № 12. – С. 1629-1634.
114. Shchukina A. L., Eremchev I. Y., Naumov A. V. Looking at a blinking quantum emitter through time slots: the effect of blind times // *Phys. Rev. E.* – 2015. – V. 92, № 3. – P. 032102.
115. Hanbury Brown R., Twiss R. Q. Correlation between photons in two coherent beams of light // *J. Astrophys. Astron.* – 1994. – V. 15. – P. 13-19.
116. Türck V., Rodt S., Stier O., Heitz R., Engelhardt R., Pohl U. W., Bimberg D., Steingrüber R. Effect of random field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots // *Physical Review B.* – 2000. – V. 61, № 15. – P. 9944-9947.
117. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Korolev N. V., Golovinski P. A., Vitukhnovsky A. G. The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin // *Journal of Luminescence.* – 2016. – V. 179. – P. 413-419.

## Список иллюстраций

- Рис. 1.1. Схематическое изображение наноструктур ограниченных в пространстве своими размерами: а) объемный полупроводник, б) квантовая яма, в) квантовая проволока, г) квантовая точка..... 13
- Рис. 1.2. Снизу на схеме изображена плотность состояний различных квантовых объектов, как функция энергии: а) объемный полупроводник, б) квантовая проволока, в) квантовая нить, г) квантовая точка. Взято для иллюстрации (с переводом на русский язык) из [6]. ..... 14
- Рис. 1.3. Схема, иллюстрирующая связь между шириной запрещенной зоны ( $E_{gQD}$ ) и размером нанокристалла. .... 17
- Рис. 1.4. Характерные спектры поглощения (синяя кривая) и люминесценции (зеленая кривая) полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек). Взято из [21].... 18
- Рис. 1.5. Зависимость положения первого экситонного максимума в спектре поглощения КТ CdSe от их размера. Получено из данных, опубликованных в [25]...... 20
- Рис. 1.6. Иллюстрация соотношения между спектром поглощения и люминесценции для органического красителя и КТ. Адаптировано из [26]...... 21
- Рис. 1.7. Трек флуоресценции одиночной КТ CdSe без оболочки [29]. Радиус КТ 2.1 нм, мощность накачки  $0.52 \text{ кВт см}^{-2}$ . ..... 22
- Рис. 1.8. Величина запрещенной зоны для полупроводников различного типа. Точка отображает величину запрещенной зоны для объемного материала. Треугольники вершиной вверх и вниз отображают величины запрещенных зон полупроводниковых нанокристаллов с размерами 10 нм и 3 нм, соответственно. На рисунке также отображены диапазон длин волн видимого излучения (горизонтальная радужная полоса) и телекоммуникационный диапазон (штриховые линии) [53]. ..... 30
- Рис. 1.9. Пример двух типов гетероструктур вида «ядро-оболочка». а) ядро – CdSe, оболочка – ZnS, носители заряда «заперты» в потенциальной яме, находящейся на ядре; б) ядро – CdTe, оболочка – CdSe, потенциальный барьер находится на поверхности оболочки, излучательная рекомбинация электрона и дырки происходит через интерфейс [54]. ..... 31
- Рис. 1.10. Схема синтеза пленок по методу Ленгмюра-Блоджетт [66]. ..... 34
- Рис. 2.1. Модель, демонстрирующая поперечный срез нанокompозита. 1 – Катионы кадмия  $\text{Cd}^{+2}$ ; 2 – анионы алканоатов ЖК матрицы.  $d_{sm} = 1.85 \text{ нм}$  – ширина смектического порядка.  $D \approx 2\text{--}4 \text{ нм}$  – диаметр нанокристалла. Модель заимствована из [80]. ..... 47
- Рис. 2.2. Микроскопические фотографии образца нанокompозита с точками CdSe (2.3 нм), осажденного на стеклянной подложке центрифугированием высококонцентрированного толуольного раствора поликристаллического порошка. Приведены изображения с различным увеличением микроскопа. .... 49

- Рис. 2.3. Установка для проведения люминесцентных исследований объемных материалов. 1 – Монохроматор «возбуждения» МДР-72; А – Входная щель; Б – Выходная щель; В – Дифракционная отражательная решетка; Г – Зеркала; Д – Вогнутые сферические зеркала; 2 – Собирающая линза; 3 – Источник непрерывного излучения – Хе-лампа; 4 – Монохроматор «регистрации» МДР-72; 5 – Собирающая линза; 6 – Исследуемый образец; 7 – Оптический коллиматор; 8 – Детектор – ПЗС-камера. .... 52
- Рис. 2.4. Схема люминесцентного микроскопа, с возможностью проводить измерения в широком диапазоне низких температур. .... 53
- Рис. 2.5. Принципиальная схема установки для измерения спектров люминесценции с привязкой к структуре образца при комнатной температуре. .... 55
- Рис. 2.6. Микроэлектродная контрастная сетка для определения абсолютных размеров в структуре образца. Ширина каждой (светлой/темной) полосы – 10 мкм. .... 56
- Рис. 2.7. Схема экспериментального измерительного комплекса на базе сканирующего конфокального, люминесцентного микроскопа с призмным спектрометром. .... 57
- Рис. 3.1. Спектры поглощения нанокompозита с КТ CdSe при комнатной температуре. Спектр поглощения матрицы алканоата кадмия (синяя кривая); Стеклованный нанокompозит с КТ  $\varnothing 1$  нм (зеленая кривая); стеклованный нанокompозит с КТ  $\varnothing 1.8$  нм (фиолетовая кривая); стеклованный нанокompозит с КТ  $\varnothing 2.3$  нм (красная кривая); поликристаллический порошок с КТ  $\varnothing 2.3$  нм в толуоле (красная пунктирная кривая). .... 61
- Рис. 3.2. Спектры поглощения (фиолетовая линия) и люминесценции (зеленая линия) нанокompозитов при комнатной температуре. Пики поглощения, взятые из литературы, изображены фиолетовыми стрелками, пик люминесценции – зеленой стрелкой: а) CdSe  $\varnothing 1$  нм, б) CdSe  $\varnothing 1.8$  нм, в) CdSe  $\varnothing 2.3$  нм ..... 64
- Рис. 3.3. Спектры люминесценции стеклованных нанокompозитов при возбуждении светом с различной длиной волны: а) образец с КТ размером 1.8 нм, б) образец с КТ размером 2.3 нм. .... 66
- Рис. 3.4. Спектры люминесценции нанокompозита с КТ CdSe 1 нм зарегистрированные в диапазоне температур от 10 К до 300 К с шагом в 10 К. Представлены следующие кривые: комнатная (300 К), 200 К, 100 К и 10К. .... 68
- Рис. 3.5. Спектры люминесценции нанокompозитов с КТ: а) размером 1.8 нм, б) размером 2.3 нм. Для обоих рисунков: зеленая кривая соответствует комнатной температуре, красная – 77 К, синяя – 4.2 К. .... 68
- Рис. 3.6. Спектры возбуждения флуоресценции при 77 К (пунктирные линии) и поглощения при комнатной температуре (сплошные линии) для стеклованных композитов с КТ CdSe 1 нм (черный цвет), 1.8 нм (красный цвет), 2.3 нм (синий цвет). Все спектры нормированы на значение интенсивности первого экситонного пика..... 70
- Рис. 3.7. Диаграмма уровней для композита с КТ размером 2.3 нм. .... 71
- Рис. 3.8. Эффективная энергетическая схема для описания спектров люминесценции КТ CdSe, в которых наряду с основным экситонным максимумом присутствует

- широкая длинноволновая полоса, обусловленная рекомбинацией слабосвязанных электрон-дырочных пар. .... 73
- Рис. 4.1. Спектры люминесценции (а, в, д) стеклованного нанокompозита с КТ 2.3 нм, полученные с использованием люминесцентного микроскопа от различных участков тонкопленочного образца, визуализация которых в видимом свете (б, г, е) позволяет выявить соответствующую дефектную структуру. Фокусировка возбуждающего излучения осуществлялась в области диаметром ~50 мкм (отмечены штриховыми окружностями). .... 77
- Рис. 4.2. Спектр поглощения толуольной суспензии нанокompозита с КТ CdSe размером 2.3 нм (черная кривая). Спектры люминесценции этого же образца в зависимости от содержащихся агломератов (красная и фиолетовая кривые). В правом верхнем углу микрофотография в белом свете. .... 79
- Рис. 4.3. Спектры флуоресценции стеклованных нанокompозитов с КТ с заявленным размером: 1.8 нм (а) и 2.3 нм (б) в диапазоне температур 77–300 К. Жирные черные кривые – спектры поглощения при комнатной температуре. Пунктирные кривые – спектры возбуждения флуоресценции при 77 К. .... 81
- Рис. 4.4. Зависимость положения пиков экситонной люминесценции от температуры. Верхняя диаграмма построена для нанокompозита с КТ размером 2.3 нм (кривая а соответствует второму экситонному пику, кривая б – первому экситонному пику), нижняя диаграмма относится к нанокompозиту с КТ размером 1.8 нм (кривая с). .... 82
- Рис. 4.5. Спектры поглощения (жирные черные кривые) при комнатной температуре и люминесценции (кривые разного цвета) в диапазоне температур 77–300 К. а) стеклованный нанокompозит с КТ CdSe размером 2.3 нм, б) поликристаллический порошок с КТ CdSe размером 2.3 нм в толуоле. .... 83
- Рис. 4.6. Измеренные температурные зависимости (точки) положения первого максимума в спектрах люминесценции (энергии экситона) нанокompозитов с КТ 1.8 и 2.3 нм и их аппроксимация (сплошные линии) с использованием формулы О’Доннела и Чена, учитывающей влияние электрон-фононного взаимодействия в нанокристаллах. .... 84
- Рис. 4.7. (а) Диаграмма энергетических уровней нанокompозита с КТ. По двум каналам  $K_1$  и  $K_2$  происходит поглощение энергии с основного состояния  $p_0$ . Люминесценция уровней  $n_1$  и  $n_2$  осуществляется по другим каналам, которые характеризуются параметрами релаксации:  $1/T_1^{(1)}$  – спонтанный распад первого экситона;  $1/T_1^{(2)}$  – спонтанный распад второго экситона;  $K_1^{ex}, K_2^{ex}$  – аннигиляция экситонов 1 и 2 за счет экситон – фононного взаимодействия;  $K_{1\alpha}^{da}, K_{2\alpha}^{da}$  – распады экситонов на дефектные уровни 3. Индексы  $\alpha$  нумеруют дефектные уровни. Величины  $K_1^{ex}, K_2^{ex}$  существенно зависят от температуры, величины  $K_{1\alpha}^{da}, K_{2\alpha}^{da}$  – от размеров КТ. (б,в) Экспериментальные точки и теоретические кривые температурной зависимости положения линии люминесценции: (б) линия люминесценции для образца с квантовыми точками 1.8 нм. ( $\alpha = 3.13, E_0 = 2.79$  эВ), (в) две линии люминесценции для образца с квантовыми точками 2.3 нм. ( $\alpha = 3.84, E_0 = 2.5$  эВ;  $\alpha = 2.82, E_0 = 2.33$  эВ). .... 86

Рис. 4.8. Изображение образца под микроскопом при освещении белым светом (справа), томограмма образца (в середине) и примеры двух спектров люминесценции с преобладающей экситонной люминесценцией (слева вверху) и более ярко выраженной дефектной люминесценцией (слева внизу), измеренных в двух точках образца. ....	90
Рис. 4.9. Пространственно-разрешенные люминесцентные томограммы нанокompозитов с КТ размером 2.3 нм (слева) и 1.8 нм (справа). На шкале указано значение относительной интенсивности $I_{rel}$ (см. текст).....	90
Рис. 5.1. Снимки, сделанные на электронном микроскопе с изображенными на них КТ CdSe. ....	94
Рис. 5.2. а) Пример расчёта размеров КТ, по снимку с электронного микроскопа; б) гистограмма распределений КТ по размерам.....	95
Рис. 5.3. (а) Гистограмма распределения размеров КТ в нанокompозите с заявленным размером 2.3 нм, полученная с использованием просвечивающего электронного микроскопа. (б) Спектр люминесценции нанокompозита с КТ 2.3 нм (сплошная линия) и рассчитанная на основе гистограммы (а) форма спектра (точки). ....	96
Рис. 5.4. Люминесцентная томограмма участка пленки с нанокристаллами CdSe высаженными на поверхность стеклянной подложки.....	97
Рис. 5.5. Спектральные томограммы (рисунки а, б, в) и соответствующие ярким областям на томограммах спектры люминесценции (рисунки г, д, е) КТ CdSe 2.3 нм. ....	97
Рис. 5.6. Спектральная динамика одиночной КТ CdSe размером 2.3 нм. Слева изображена зависимость интенсивности излучения от времени детектирования люминесценции. Справа, на изображениях а) и б) представлены соответствующие спектру слева области, наблюдаемые в реальном времени.....	100
Рис. 5.7. Различные спектры люминесценции одиночного нанокристалла (а). Трек люминесценции одиночного нанокристалла (в) и соответствующая этому треку статистика фотонов люминесценции (б).....	102
Рис. 5.8. Спектры люминесценции, полученные в разных участках тонкой пленки размером 25*25 мкм с низкой концентрацией КТ CdSe 2.3 нм при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм.....	104
Рис. 5.9. Спектры люминесценции, полученные в разных участках тонкой пленки размером 25*25 мкм с низкой концентрацией КТ CdSe 2.3 нм при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм.....	106