

Магарян Константин Арутюнович

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

Специальность  
01.04.05 — «Оптика»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2018

Работа выполнена в ФГБОУ ВО  
«Московский педагогический государственный университет»

- Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент  
**Васильева Ирина Александровна**
- Научный консультант: доктор физико-математических наук, доцент  
**Наумов Андрей Витальевич**
- Официальные оппоненты: **Аракелян Сергей Мартиросович**  
доктор физико-математических наук, профессор  
Владимирский государственный университет имени  
А. Г. и Н. Г. Столетовых, Кафедра физики и прикладной  
математики, заведующий
- Вайнштейн Илья Александрович**  
доктор физико-математических наук, профессор  
Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б. Н. Ельцина, Физико-  
технологический институт, Кафедра физических  
методов и приборов контроля качества, заведующий
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Физический институт имени П.Н. Лебедева  
Российской академии наук (ФИАН), г. Москва

Защита состоится « 7 » февраля 2019 г. в 15 ч. 10 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте Воронежского государственного университета <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3151>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета:



Дроздин  
Сергей Николаевич

## **Общая характеристика работы.**

### **Актуальность темы исследования.**

Полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки, КТ) и композиты на их основе находят применение в фотовольтаике, в оптоэлектронике для создания нового поколения светодиодов, в качестве основы активных сред для лазерной генерации. Они имеют на порядок более высокое по сравнению с красителями значение коэффициента молярной экстинкции, большую фотостабильность, сохраняющуюся при высоких плотностях мощности возбуждения, что открывает перспективы использования КТ в качестве высокоэффективных люминесцентных меток.

Поскольку уникальные свойства КТ 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, КТ, будучи внедренными в твердые среды, широко используются в качестве модельных объектов для изучения квантоворазмерных эффектов в полупроводниковых квазинульмерных 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 наращиваются 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 [1]. Несмотря на большие усилия направленные на развитие разных методик синтеза, точные механизмы роста нанокристаллов по-прежнему плохо изучены. Оптимизация процесса создания КТ на всех этапах будет определять скорость развития прикладных наук использующих объекты с эффектами размерного квантования.

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 КТ решается важнейшая актуальная задача управляемого (контролируемого) внедрения наночастиц в разные среды для создания новых композитных материалов.

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

Среди методов характеристики синтезированных КТ особое место занимают спектроскопические методики, поскольку внутри и межмолекулярные взаимодействия в КТ, их ансамблях и композитах на основе КТ 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 КТ; наличие дефектов в структуре КТ приводит к появлению рекомбинационной полосы в спектре люминесценции ансамбля КТ, к уменьшению эффективного квантового выхода, а также к наличию эффекта мерцания в спектрах одиночных КТ. Таким образом, спектроскопические методики дают возможность оценки эффективности того или иного метода синтеза КТ,

характеризации синтезированных объектов и выработки рекомендаций по совершенствованию методики синтеза.

Одним из современных методов синтеза КТ является метод темплатного синтеза внутри ионных термоторопных жидкокристаллических матриц алканоатов металлов [2]. Наноконпозиты, кристаллизованные из жидкокристаллической фазы ионных алканоатов металлов представляют собой оптически анизотропные стекла с застabilизированными КТ. Ожидается, что данная методика позволит контролируемым образом выращивать КТ с малой дисперсией размеров. Здесь термоторопная 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 КТ 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 характеризации 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 в 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 наноконпозитов на уровне отдельных излучающих наночастиц (квантовых точек).

#### **Защищаемые положения:**

1. Данные о спектрально-люминесцентных свойствах наноконпозитов 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 модели, 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 конпозита.
3. Спектры люминесценции наноконпозитов 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 наноконпозитов 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 ЖК-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:

1. Современным уровнем используемого оборудования и высокой точностью спектральных измерений.
2. 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. Международные конференции: XVII, XVIII, XX, XXI Международные молодежные научные школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». Казань, 2013, 2014, 2016, 2017.
3. Всероссийские конференции: XIV, XV, XVI Всероссийские научные школы-семинары «Волновые явления в неоднородных средах». Можайск, 2014, 2015, 2016.
4. 17<sup>th</sup> 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 IV Международная конференция «Теоретическая физика и ее приложения». Москва, Россия, 3–6 июля 2015 г.
6. Международная конференция Международная молодежная научная школа «XII Международные чтения по квантовой оптике» (IWQO-2015). Троицк, Москва, Россия, 11–16 августа 2015 г.
7. Всероссийская конференция XIII Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике. Самара, Россия, 11–14 ноября 2015 г.
8. Всероссийская конференция XXV Съезд по спектроскопии. Троицк, Москва, Россия, 3–7 октября, 2016 г.
9. Международная конференция XI Международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2017). Светлогорск Калининградской обл. 16–21 сентября 2017 г.

Представленные по материалам диссертации доклады были отмечены следующими наградами:

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

2. Диплом 3 степени на конкурсе научных работ молодых ученых Молодежной научной школы Актуальные проблемы квантовой оптики 2015.
3. 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. М.А. Михайлову и к.ф.-м.н. В.В. Федянину 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 диссертационной работы изложены в 20 печатных работах, в том числе в 9 статьях, которые опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, из которых 6 индексируются в базах Web of Science и SCOPUS.

#### **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, 1 таблицу и список литературы из 117 наименований.

#### **Основное содержание работы.**

**Во введении** приведено обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, отражена новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации материалов диссертации.

**Первая глава** посвящена обзору литературы по теме диссертации. Дается краткая оценка характеристикам исследуемых объектов – полупроводниковых КТ.

**Вторая глава** посвящена объектам и методам их исследования. КТ CdSe были синтезированы внутри жидкокристаллической (ЖК) смектической матрицы каприлата кадмия по методике, описанной в обзоре [2]. Особенность данной методики в том, что, ЖК матрица является реактором, внутри которого происходит рост полупроводниковых нанокристаллов. Параллельно с этим матрица выступает в качестве стабилизатора, т.к. после стеклования матрицы КТ оказываются замороженными в твердой матрице. Помимо данного способа приготовления образцов была также возможность получать не кристаллизовавшийся образец, а нанокомпозиты в виде микрокристаллитов, которые в дальнейшем взвешивались в растворителе для приготовления суспензии. Данная суспензия с различным относительным содержанием нанокристаллов в объеме растворителя высаживалась на стеклянную подложку методом центрифугирования (англ., spin-coating). Всего было синтезировано два типа нанокомпозитов – стеклованные с застabilизированными КТ размером 1 нм, 1.8 нм и 2.3 нм и в виде поликристаллического порошка с КТ размером 2.3 нм, взвешенных в толуоле, и исследованных в различных концентрациях в форме суспензии.

Спектры поглощения при комнатной температуре были измерены на двухлучевом спектрофотометре UV-Vis Specord M400 в спектральном диапазоне измерения от 185 до 1100 нм. При температуре 77 К был зарегистрирован аналогичный спектр – возбуждения флуоресценции на установке, состоящей из двух монохроматоров МДР-72, непрерывным источником возбуждающего света – Хе-лампы ДКРШ-1000 мощностью 1 кВт, и регистрацией при помощи ПЗС-камеры Видеоскан-415. Спектры люминесценции из макроскопических объемов образца были

зарегистрированы на этой же установке с использованием He-4 криостата для проведения измерений при криогенных температурах.

Для изучения структурных неоднородностей, в спектрах люминесценции, а также для более детального изучения особенностей новых объектов была использована конфокальная схема регистрации люминесценции. В данных экспериментах луч DPSS лазера с длиной волны 405 нм фокусировался в область с линейным размером в несколько десятков мкм. В качестве системы регистрации спектров использовали эшелле-спектрометр. Благодаря наличию двухкоординатной платформы, способной смещать образец в плоскости перпендикулярной объективу, через который происходило возбуждение и сбор люминесценции, удалось зарегистрировать зависимость спектров излучения от структурных микроскопических особенностей.

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 [3].

Особенность данной установки заключается в возможности реализовать высокое пространственное разрешение, благодаря использованию микрообъектива с высокой числовой апертурой (Nikon 100x NA=1.25). Образец в виде тонкой пленки с КТ на подложке располагался в предметном узле конфокального микроскопа на прецизионной платформе, управляемой пьезокерамическими актюаторами для перемещения образца по трем координатам с нанометровой точностью. Два параллельных канала регистрации позволяли, во-первых, одновременно наблюдать за люминесцентной картиной и отслеживать временную динамику люминесценции благодаря высокоскоростной EMCCD камеры ANDOR Ixon, а во-вторых, проводить синхронное томографирование исследуемой пленки, регистрируя спектры люминесценции при помощи призмного спектрометра и светочувствительной EMCCD камеры ANDOR Luca.

**В третьей главе** описаны результаты оптико-спектральных исследований макроскопических объемов стеклованных нанокомпозитов с квантовыми точками CdSe, синтезированными в ЖК фазе алканоата кадмия. Спектры поглощения при комнатной температуре и возбуждения флуоресценции при 77 К, спектры флуоресценции были измерены при возбуждении светом с различной длиной волны при комнатной температуре, 77 К и 4.2 К. Впервые получены и проанализированы данные о спектрально-люминесцентных свойствах нанокомпозитов при криогенных температурах. На основе спектрального анализа были сделаны выводы об излучательных и структурных характеристиках нанокристаллов. Продемонстрированы результаты экспериментов при температурах 77 К и 4.2 К. Проведено сравнение свойств нанокомпозитов при различных температурах. Получены данные о влиянии поверхностных дефектов на спектры люминесценции.

**В разделе 3.1** представлены зарегистрированные спектры поглощения и люминесценции при комнатной температуре усредненные по большому (из области  $\sim 1 \text{ мм}^2$ ) объему образца, в составе которых присутствуют несколько (от 1 до 4) максимумов. Все спектры поглощения ясно демонстрируют проявление размерного эффекта. Кривые поглощения состоят из нескольких максимумов, что обусловлено наличием различных уровней квантования энергии экситонов. В спектрах люминесценции (Рис. 1) наряду с узкими экситонными пиками присутствуют широких бесструктурные длинноволновые полосы, которые могут соответствовать рекомбинации слабосвязанных электрон-дырочных пар, наличие которых обычно приписывают дефектам в структуре излучающих ядер (поверхности) КТ [4, 5]. Видно, что положение экситонного пика зависит от температуры, тогда как положение широкой рекомбинационной полосы практически не зависит от температуры. Положение всех полос не зависит от длины волны возбуждающего света.

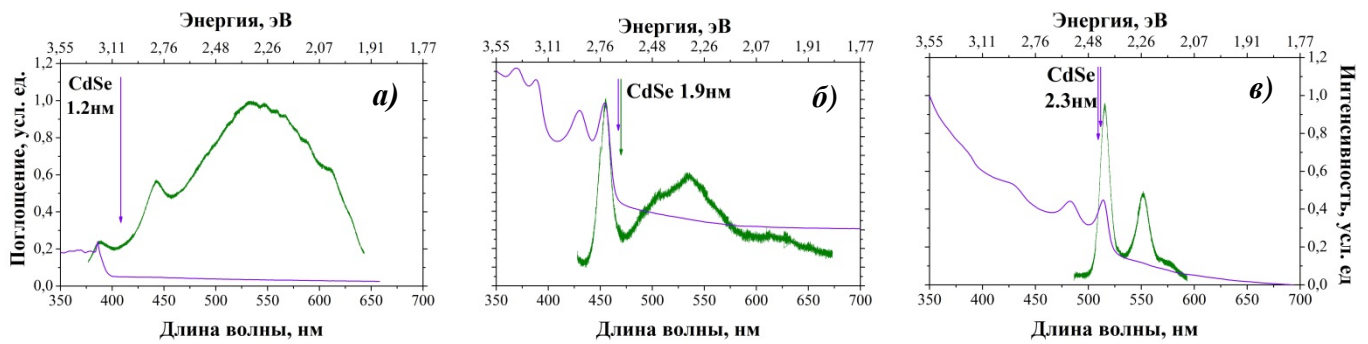


Рис. 1. Спектры поглощения (фиолетовая линия) и люминесценции (зеленая линия) нанокompозитов при комнатной температуре. Пики поглощения, взятые из литературы, изображены фиолетовыми стрелками, пик люминесценции – зеленой стрелкой: а) CdSe Ø1 нм, б) CdSe Ø1.8 нм, в) CdSe Ø2.3 нм.

В разделе 3.2 проведено сравнение спектральных кривых люминесценции, зарегистрированных при 4.2 К, 77 К и комнатной температуре. При понижении температуры для всех нанокompозитов наблюдалось смещение экситонного пика в спектре люминесценции в коротковолновую область, что в литературе часто объясняется эффектами электрон-фононного (экситон-фононного) взаимодействия. В спектре люминесценции образца с КТ 1 нм экситонный пик расположен в ультрафиолетовой спектральной области на длине волны 388,5 нм, а во всем видимом диапазоне располагается широкое бесструктурное крыло рекомбинационной люминесценции, не меняющее своего положения при понижении температуры. В спектрах люминесценции образцов с КТ 1.8 и 2.3 нм экситонные максимумы демонстрируют частотный сдвиг в область высоких энергий. При понижении температуры от 77 К до 4.2 К частотный сдвиг полосы экситонной люминесценции был незначительным. Широкие длинноволновые полосы при понижении температуры вплоть до гелиевой не изменяли своего положения. Нанокompозит с КТ 2.3 нм демонстрирует наличие двух четко различимых максимумов. Положение коротковолнового максимума соответствует энергии первого экситонного перехода для КТ CdSe с характерным размером 2.3 нм. Оба максимума сдвигаются в УФ область спектра при понижении температуры от 300 К до 77 К.

В разделе 3.3 описывается предложенная кинетическая модель с эффективной трехуровневой энергетической схемой, способная количественным образом описать зарегистрированные спектры люминесценции. Кинетические уравнения, описывающие выбранную систему, были записаны как:

$$\dot{n} = L - (\gamma_0 + \gamma'_0 + \gamma'_1)n \quad (1.1)$$

$$\dot{n}_1 = \gamma'_1 n - (\gamma_1 + \gamma_{10})n_1 \quad (1.2)$$

где скорость  $\gamma'_1$  определяет эффективный безызлучательный процесс захвата неравновесных носителей заряда с уровней размерного квантования на дефектные уровни; параметр  $\gamma_1$  описывает рекомбинационное излучение с дефектного уровня;  $n$ ,  $n_1$  – заселенности соответствующих уровней энергии;  $L$  – скорость накачки.

Проведенный таким образом анализ позволил определить основные константы переходов для нанокompозитов с КТ размером 1.8 нм и 2.3 нм. Теоретический расчет, проведенный в рамках модели, согласуется с полученными экспериментальными результатами. Введенные в уравнения константы скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации электронов и дырок позволяют описать экспериментальные кривые с высокой точностью.

В данном разделе также кратко описана модель, описывающая температурный сдвиг экситонного максимума в спектре люминесценции КТ вследствие электрон-фононного взаимодействия, которое описывается эмпирической формулой Варшни (Varshni) [6], позднее усовершенствованной О'Доннеллом (O'Donnell) и Ченом (Chen) [7, 8]. Подробный анализ в рамках данного подхода описан в разделе (4.2.1) диссертации.



В четвертой главе представлены результаты исследования нанокompозитов спектрально селективными методами с высоким пространственным разрешением. Мезо- и микроскопические области образцов были исследованы при помощи техники сканирующей конфокальной люминесцентной микроскопии при комнатной и криогенных температурах. Исследование нанокompозитов методом пространственно-разрешенной люминесцентной микроскопии дает возможность судить о распределении и свойствах КТ в ЖК матрице. Благодаря этому методу появляется возможность характеризовать приготовленные нанокompозиты, давая оценку степени упорядочения нанокристаллов и зависимости спектрально-люминесцентных свойств от температуры синтеза, и, как следствие, оценивать качество приготовленных образцов. Это позволяет выработать рекомендации для синтеза материалов с заданными характеристиками.

Полученные температурные зависимости были проанализированы в рамках усовершенствованных теоретических моделей.

В разделе 4.1 приводятся результаты исследования стеклованных нанокompозитов в различных точках на поверхности образца, в частности, в областях различных трещин и дефектов при помощи техники сканирующей конфокальной микроскопии, что позволяет оценить качество кристаллизации/стеклования нанокompозита из ЖК мезофазы. Таким образом, сопоставляя между собой спектр люминесценции из выбранной точки образца с соответствующим микроскопическим изображением можно проводить детальный пространственно-спектральный анализ материала. На Рис. 2 представлено несколько примеров, демонстрирующих существенное влияние особенностей структуры образца в мезоскопическом масштабе на спектры люминесценции.

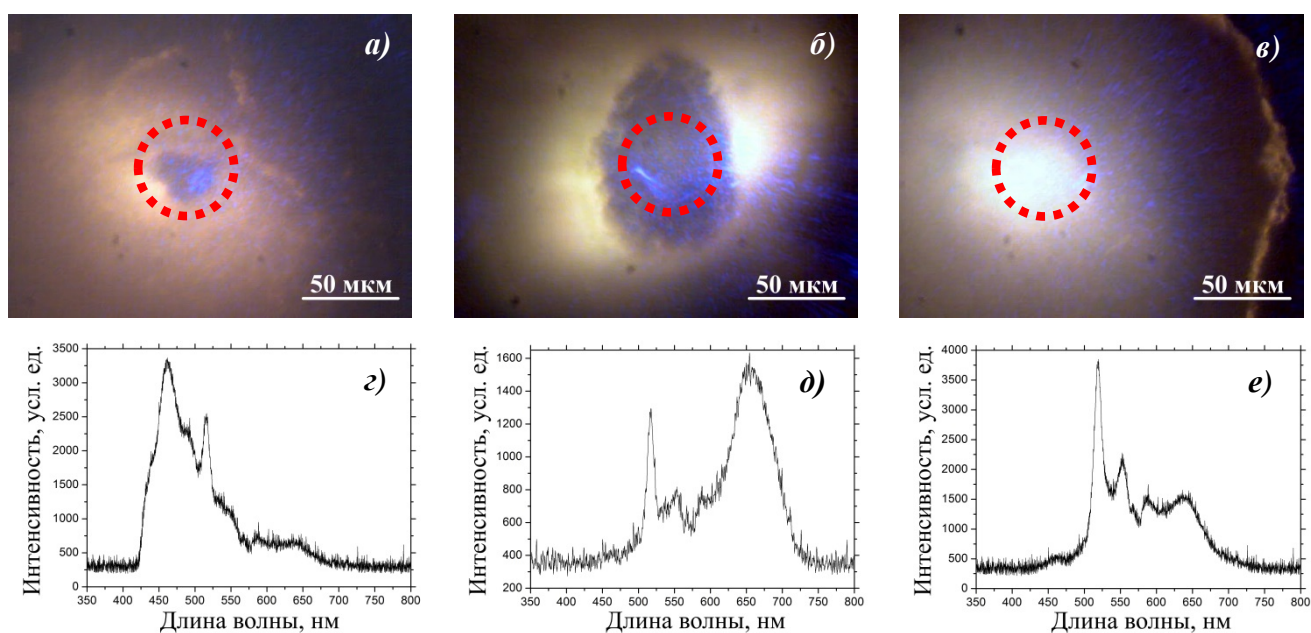


Рис. 2. Влияние пространственных дефектов в образце на спектры люминесценции КТ (2.3 нм). Микроскопические изображения образца при засветке белым светом (сверху) и спектры люминесценции при комнатной температуре (снизу) от участков образца, обозначенных пунктирными окружностями.

Для дальнейшего анализа были выбраны участки образцов (стеклованных нанокompозитов с КТ 1.8 нм и 2.3 нм, а также для толуольной суспензии с КТ 2.3 нм), в которых отсутствуют видимые дефекты (Рис. 2в). Были получены температурные зависимости спектров люминесценции, которые проявили заметное уменьшение интенсивности флуоресценции и сдвиг экситонных линий в длинноволновую область с ростом температуры для всех образцов. В красной области спектров люминесценции наблюдались широкие полосы, которые с изменением температуры заметно не меняют свое положение и форму.

В спектрах люминесценции нанокompозитов 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.

**Раздел 4.2** посвящен теоретическому описанию полученных в предыдущем разделе результатов. Здесь температурный сдвиг экситонного пика был описан с привлечением модели электрон-фононного взаимодействия с использованием формулы, полученной О’Доннеллом (O’Donnell) и Ченом (Chen) [7, 8]:

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

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

Аппроксимация температурных зависимостей положения экситонных максимумов в спектрах люминесценции с использованием этого уравнения (Рис. 3) позволяет оценить соответствующие параметры исследованных нанокристаллов:

- Для нанокристаллов с заявленным размером 1.8 нм:

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

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

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

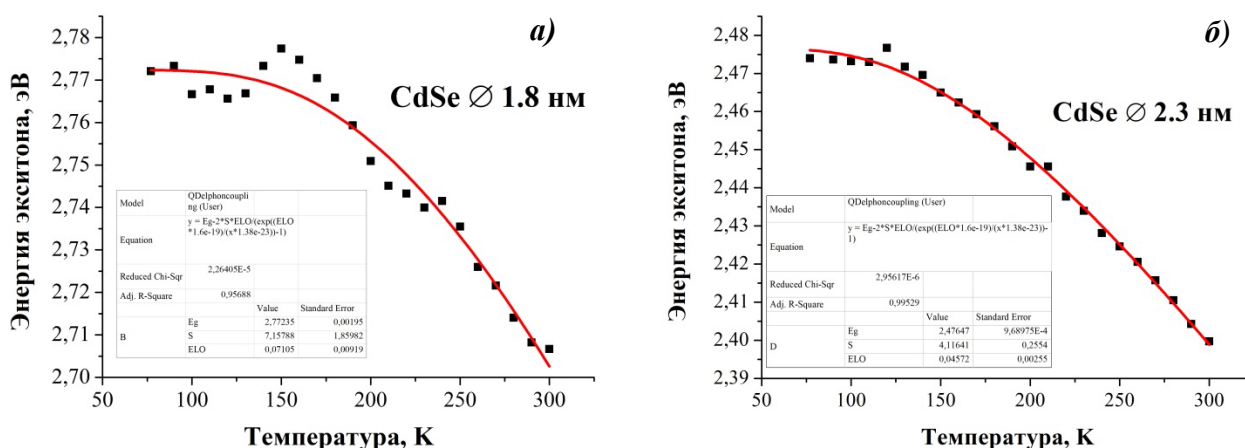


Рис. 3. Измеренные температурные зависимости (точки) положения первого максимума в спектрах люминесценции (энергии экситона) нанокомпозитов с КТ 1.8 и 2.3. нм и их аппроксимация (сплошные линии) с использованием формулы (2), учитывающей электрон-фононное взаимодействие в нанокристаллах.

**В разделе 4.3** приводятся результаты спектрально-селективного микротомографирования образцов. Исследования нанокомпозита в мезоскопическом масштабе продемонстрировали ярко выраженную корреляцию между видом спектра люминесценции и наличием дефектов, что стало стимулом для проведения экспериментов по спектрально-пространственному томографированию образцов с использованием сканирующего конфокального микроскопа, совмещенного со спектрометром. Пространственное сканирование проводилась с шагом 2 мкм в области 25\*25 мкм с синхронным детектированием спектра люминесценции в каждой точке. Из полученных данных были извлечены значения интегральных интенсивностей экситонных пиков и пиков рекомбинационной люминесценции. Для каждой точки из сетки томограммы было найдено отношение  $I_{rel} = I_{exc} / I_{def}$  интенсивности экситонного пика ( $I_{exc}$ ) к интенсивности пика рекомбинационной люминесценции ( $I_{def}$ ). Полученные данные были отображены в виде томограммы, на которой значение  $I_{rel}$  в каждой точке образца отображалось соответствующей

градацией серого цвета. На Рис. 4 представлена томограмма для тонкопленочного стеклованного нанокompозита с КТ 2.3 нм вместе с характерными спектрами (с преобладающей экситонной и рекомбинационной люминесценцией) и микрофотографией образца в белом свете.

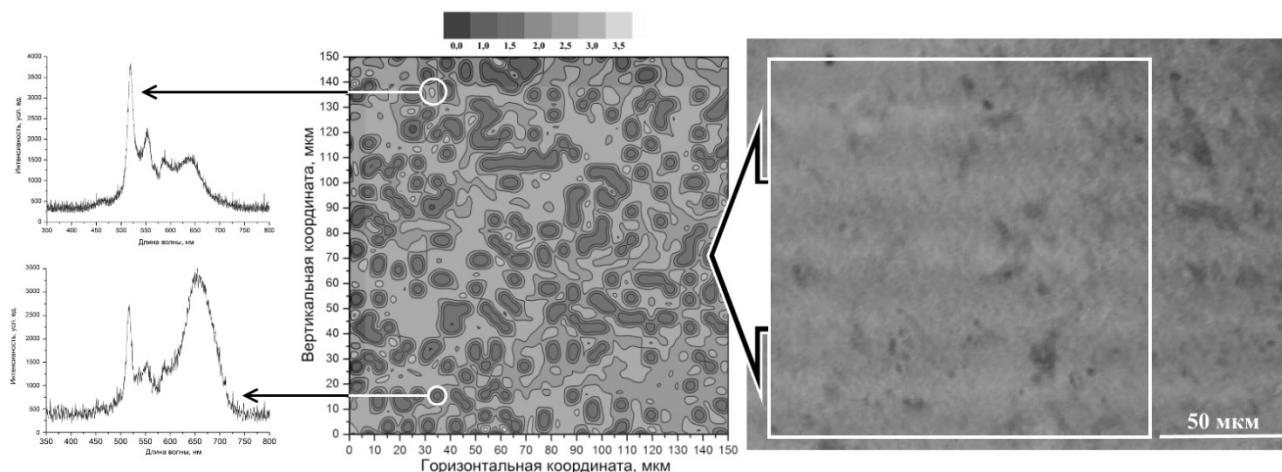


Рис. 4. Спектрально-пространственное томографирование тонкопленочного нанокompозита с КТ 2.3 нм. Микрофотография образца в белом свете (справа), томограмма образца (в середине) и примеры двух спектров люминесценции с преобладающей экситонной люминесценцией (слева вверху) и более ярко выраженной дефектной люминесценцией (слева внизу), измеренных в двух точках образца (отмечены окружностями).

**В пятой 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 методом просвечивающей электронной микроскопии.

**В разделе 5.1** представлены результаты исследования при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). По полученным снимкам удалось охарактеризовать состав нанокompозита и численность КТ разного диаметра (Рис. 5а). Также удалось качественно характеризовать упаковку атомов в нанокристаллах. Проанализировав 578 объектов была построена гистограмма, которая отображает распределение нанокристаллов по размерам (Рис. 5а). Полученная гистограмма была пересчитана в кривую, определяющую форму спектра люминесценции (Рис. 5б). Для этого с использованием графического метода для каждой точки гистограммы 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. 5б вместе с экспериментально полученным спектром люминесценции нанокompозита.

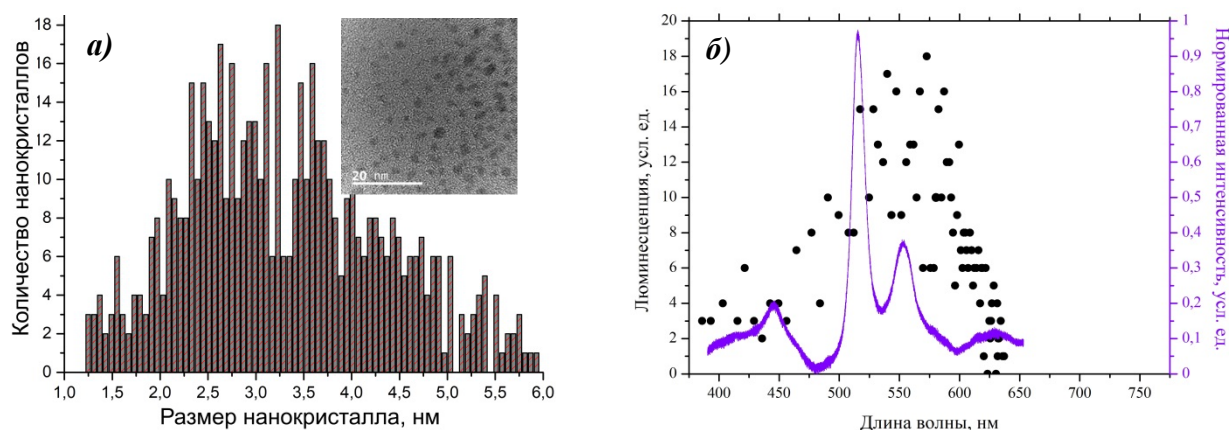


Рис. 5. (а) Гистограмма распределения размеров КТ в нанокompозите с заявленным размером 2.3 нм, полученная с использованием ПЭМ. (б) Спектр люминесценции нанокompозита с КТ 2.3 нм (сплошная линия) и рассчитанная на основе гистограммы (а) форма спектра (точки).



Таким образом, ПЭМ свидетельствует о наличии заметной дисперсии размеров КТ, что в полной мере соответствует спектральным данным. На этом основании можно сделать вывод, что неоднородное уширение спектров люминесценции вызвано полидисперсным составом нанокompозита.

**В разделе 5.2** приводится описание результатов по спектрально-селективному микротомографированию области размером 25\*25 мкм на поверхности тонкой пленки со случайно распределенными на ней нанокристаллами CdSe, которые были высажены на подложку из слабо концентрированной суспензии.

**Раздел 5.3** посвящен спектрально-люминесцентной динамике одиночных КТ и/или их малых ансамблей. В тех частях образца, где обнаруживалась значительная локализация области свечения, осуществлялось измерение временной траектории люминесценции – зависимости интенсивности от момента наблюдения. При достижении низких концентраций обнаруживаются пространственно ограниченные области, люминесценция которых проявляет эффект мерцания. Данный эффект подробно исследуется в экспериментах с одиночными КТ (см. напр. [9]). Мерцающий характер люминесценции единичных КТ объясняется в рамках различных моделей [10]: зарядовой модели, модели множественных центров рекомбинации, комбинированной модели.

В нашем случае было обнаружено, что люминесцентная траектория отдельных КТ (или малых кластеров КТ) представляет собой чередование состояний с различной интенсивностью люминесценции (Рис. 6). Мерцающий характер люминесценции свидетельствует о квантовой природе излучателя, т.е. о детектировании одиночной КТ или небольшого кластера частиц.

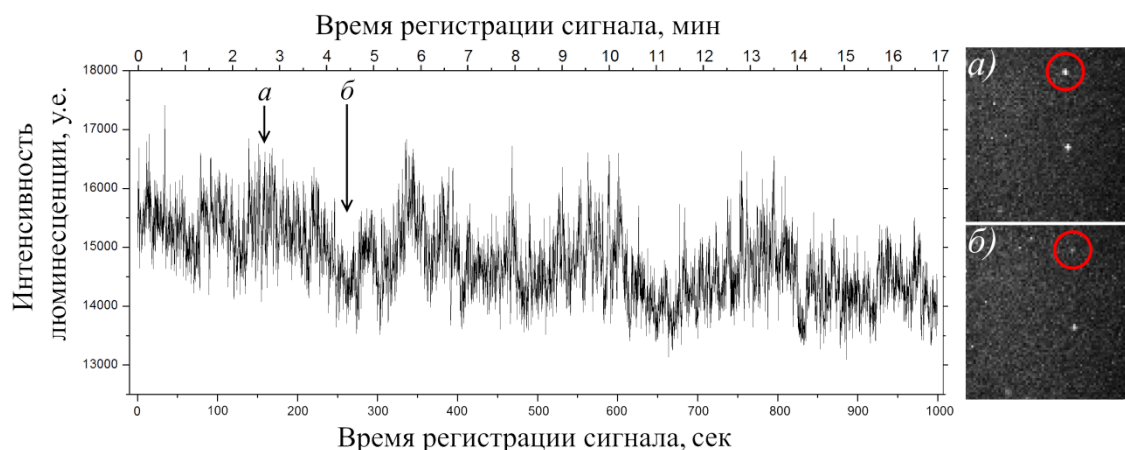


Рис. 6. Спектральная динамика одиночной КТ CdSe размером 2.3 нм. Слева изображена зависимость интенсивности излучения от времени детектирования люминесценции. Справа, на изображениях а) и б) представлены соответствующие спектру слева области, наблюдаемые в реальном времени.

Микроскопическая природа эффекта мерцания люминесценции КТ была прояснена при исследовании временной динамики спектров люминесценции (Рис. 7). На Рис. 7а представлены четыре примера спектра люминесценции, выбранные из 3000 последовательно записанных спектров выбранного нанокристалла (дифракционно-ограниченной области на флуоресцентном изображении образца) при возбуждении люминесценции непрерывным лазером. Наблюдаемые спектральные «прыжки» (спектральная диффузия) являются причиной эффекта мерцания, а также вносят вклад в неоднородное (динамическое) уширение спектрального контура от ансамбля частиц.

На Рис. 7б представлена траектория люминесценции нанокристалла, в которой наблюдаются четко различимые «светлые», «темные» и «серые» состояния, что является косвенным свидетельством единичности исследуемого излучателя. Теоретическое описание подобной мерцающей люминесценции может быть проведено с использованием функции распределения (статистики) фотонов люминесценции (Рис. 7в). Как было показано в [11], такая сложная динамика может быть описана в рамках комбинированной зарядовой модели и модели двухуровневых систем.

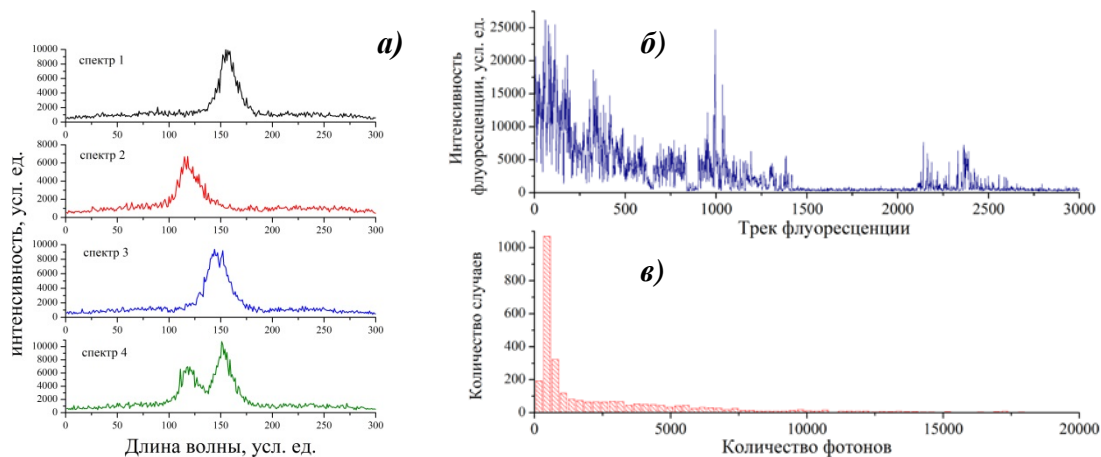


Рис. 7. Различные спектры люминесценции одиночного нанокристалла (а). Трек люминесценции одиночного нанокристалла (б) и соответствующая этому треку функция распределения фотонов люминесценции (в).

**В разделе 5.4** проведен спектральный анализ наноразмерной области участка тонкой плёнки, образовавшейся при высаживании на стеклянную подложку малого объема толуольной суспензии с низким содержанием КТ. 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. На Рис. 8 представлены примеры спектров, зарегистрированных для различных изолированных микро- и нанокристаллов.

Существенные отличия в положении и форме спектров для разных нанокристаллов свидетельствуют о ярко выраженном неоднородном характере уширения оптических спектров исследованных в данной диссертационной работе наноконкомпозитов. При этом наблюдается вклад полидисперсного состава наноконкомпозита, что подтверждается разбросом положений узких экситонных пиков в школе длин волн. КТ разного размера были зарегистрированы в близлежащих областях, о чем свидетельствуют два следующих друг за другом спектра №1471 (#7) и №1472 (#5), на которых отображены узкие линии из разных спектральных диапазонов. Более того, существенный вклад в неоднородное уширение вносит спектральная диффузия, приводящая к стохастическому изменению положения экситонного пика для большинства нанокристаллов. Присутствует также и заметная рекомбинационная люминесценция, проявляющаяся в наличии широких полос в красной области спектра. Так, спектр №1143 (#5) представляет собой широкополосный контур, наблюдаемый в ранее зарегистрированных спектрах макроскопических образцов. Его форма отличается от экситонной люминесценции, а источником такого излучения являются дефекты в нанокристалле.

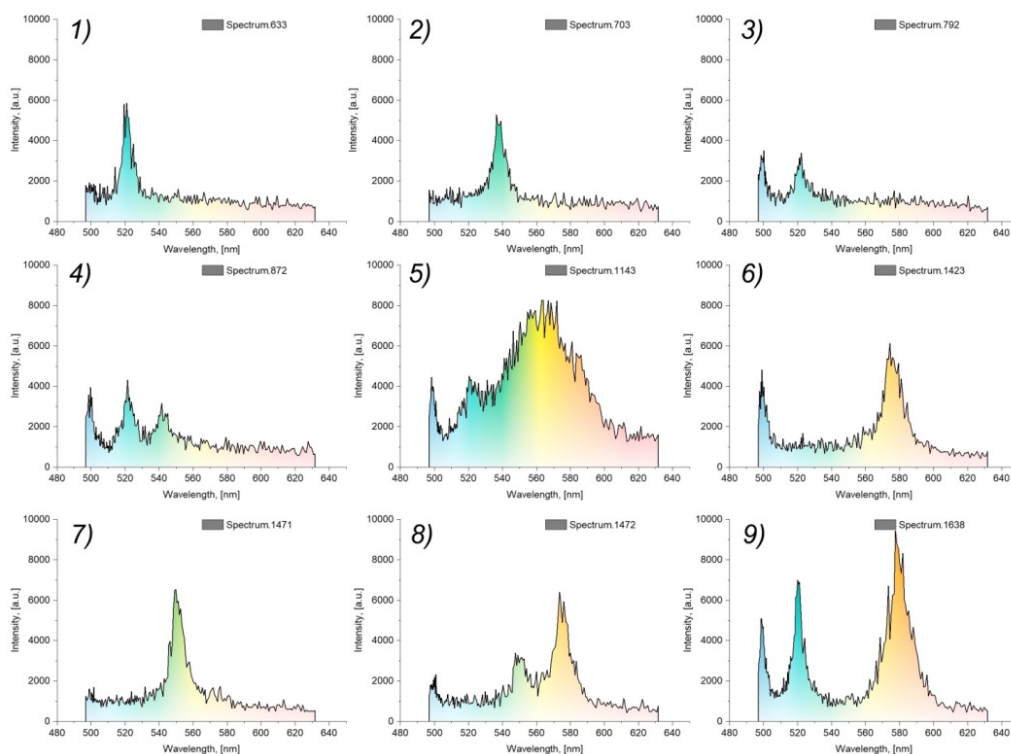


Рис. 8. Спектры люминесценции, полученные в разных участках тонкой пленки размером 25\*25 мкм с низкой концентрацией КТ CdSe 2.3 нм при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм.

Последний эффект был подтвержден в серии экспериментов с детектированием люминесценции отдельных нанокристаллов при возбуждении свечения непрерывным лазером на длине волны 532 нм, что соответствует энергии, заметной меньшей, чем энергия экситона в КТ с заявленными размерами. Возможность возбуждения люминесценции на таких длинах волн, а также широкополосные спектры (Рис. 9) свидетельствуют о рекомбинационной природе свечения исследованных КТ.

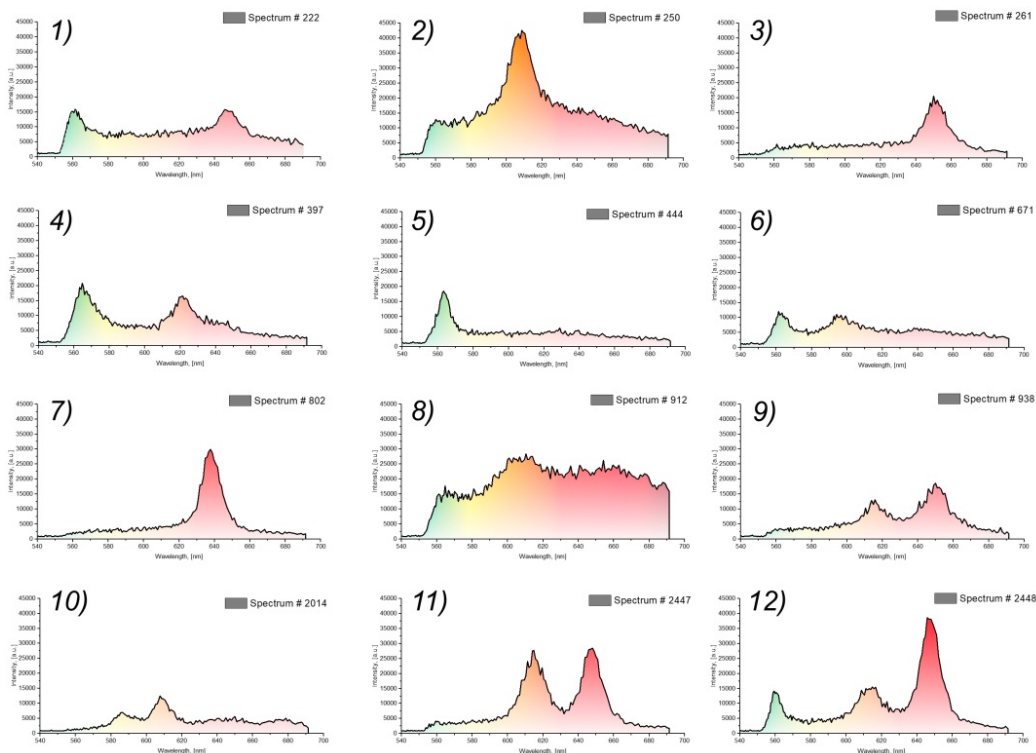


Рис. 9. Спектры люминесценции, полученные в разных участках тонкой пленки размером 25\*25 мкм с низкой концентрацией КТ CdSe 2.3 нм при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм.

**В заключении** приведены основные результаты работы:

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 алканоата кадмия CdC<sub>8</sub>. 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.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

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 наноконпозитов 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 нанокompозитов 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.

**Статьи 1–9 в научных изданиях, входящих в перечень ВАК, статьи 1–6 в научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.**

**Список цитируемой литературы:**

1. de Mello Donega C. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40, № 3. – P. 1512-46.
2. 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.
3. Naumov A., Eremchev I. Y., Gorshlev A. A. Laser selective spectromicroscopy of myriad single molecules: tool for far-field multicolour materials nanodiagnosics // The European Physical Journal D. – 2014. – V. 68. – P. 348.
4. 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.
5. 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.
6. Varshni Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors // Physica (Amsterdam). – 1967. № 34, № 1. – P. 149-154.
7. O'Donnell K. P., Chen X. Temperature dependence of semiconductor band gaps // Applied Physics Letters. – 1991. – V. 58, № 25. – P. 2924-2926.
8. 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.
9. Shimizu K. T., Neuhauser R. G., Leatherdale C. A., Empedocles S. A., Woo W. K., Bawendi M. G. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots // Physical Review B. – 2001. – V. 63, № 20. – P. 205316.
10. Флуктуирующая флуоресценция наночастиц. / И.С. Осадько – Москва: Физматлит, 2011.
11. Osad'ko I. S., Eremchev I. Y., Naumov A. V. Two Mechanisms of Fluorescence Intermittency in Single Core/Shell Quantum Dot // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119, № 39. – P. 22646-22652.