

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П. Н. Лебедева
Российской академии наук

На правах рукописи

Кацаба Алексей Викторович

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

Специальность 01.04.05 — Оптика

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в Физическом институте имени П.Н. Лебедева РАН (ФИАН).

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

Научный консультант: **Амброзович Сергей Александрович**
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Вайнштейн Илья Александрович**,
доктор физико-математических наук, профессор
РАН,
Федеральное государственное автономное образова-
тельное учреждение высшего образования «Ураль-
ский федеральный университет имени первого Пре-
зидента России Б.Н. Ельцина»,
главный научный сотрудник Научно-
образовательного центра «Наноматериалы и
нанотехнологии»

Трофимов Алексей Владиславович,
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учрежде-
ние науки Институт биохимической физики им. Н.М.
Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН),
заместитель директора по науке

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учрежде-
ние науки Институт проблем химической физики
Российской академии наук

Защита состоится «21» июня 2021 г. в 11:00 на заседании диссертационного со-
вета Д 002.023.03 на базе Физического института имени П.Н. Лебедева РАН по
адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института име-
ни П.Н. Лебедева РАН и на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.023.03,
доктор физико-математических наук

А.С. Золотько

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

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

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

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

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

Коллоидные растворы нанокристаллов могут быть нанесены на подложки с помощью спин-коатинга (spin-coating), струйной печати и техники непрерывного нанесения материала (roll-to-roll casting). Указанные технологии могут

значительно удешевить и расширить производство устройств, в основе которых лежит использование подобных наноматериалов, и обладают существенным конкурентным преимуществом по отношению к вакуумным технологиям, применяемым в настоящее время для производства полупроводниковых проборов.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

Научная новизна:

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

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

Достоверность полученных результатов определяется тем, что для их объяснения были разработаны модели, в основе которых лежали положения, не противоречащие известному на сегодняшний день подходу к описанию нанокристаллов такого типа. Результаты моделирования показали количественное согласие с большим объемом экспериментальных данных, что позволяет сделать вывод о достоверности полученных результатов.

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

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

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

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в научных журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus [A1—A6], 1 статье в журнале из списка, рекомендованного ВАК [V1], 11 публикациях в тезисах докладов и трудах конференций [C1—C11], а также в одном патенте [P1].

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

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, определена структура диссертации.

В **первой главе** диссертации приведен аналитический обзор литературы, содержащий общие сведения об оптических свойствах полупроводниковых нанокристаллов, о материалах и методах синтеза коллоидных наночастиц, люминесцентных свойствах и о влиянии поверхностных состояний нанокристаллов на их оптические и люминесцентные характеристики. Сформулированы подходы к исследованию поверхностных состояний нанокристаллов с помощью термолюминесцентных методов.

Вторая глава посвящена исследованию спектров и спектрально разрешенных кинетических зависимостей фотолюминесценции нанокристаллов CdS сферической формы. В качестве объектов исследования были выбраны нанокристаллы со средним размером 4.5 нм и покрытые олеиновой кислотой. Нанокристаллы были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

В спектрах фотолюминесценции нанокристаллов CdS, измеренных в диапазоне температур 10–300 К (рис. 1, слева), была обнаружена полоса основного межзонного перехода в районе 2.5–2.8 эВ, а также широкая область люминесценции дефектов в районе 1.2–2.5 эВ. Эта область состоит из трех гауссовых

полос, хорошо проявляющихся при температурах ниже 70 К, и имеющих максимумы в области 2.15 эВ, 1.76 эВ и 1.37 эВ (на рис. 1, в центре, обозначены как А, В и С соответственно). Кинетические зависимости, измеренные в указанных спектральных полосах, имели различные характерные времена (рис. 1, справа).

Интенсивности I_{ex} , I_a , I_b , I_c соответствующих полос Ex, А, В, С и интегральная интенсивность I_{tot} всего спектра существенно зависят от температуры (рис. 2, справа). Для описания экспериментальных данных была построена энергетическая диаграмма нанокристаллов CdS (рис. 2, слева) с учетом наличия электронных и дырочных состояний наночастиц, а также активационного характера процессов захвата и эмиссии носителей зарядов на эти состояния.

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

Третья глава посвящена исследованию электронных состояний нанокристаллах CdSe планарной геометрии. В качестве образцов были использованы нанопластины прямоугольной формы с характерными латеральными размерами от 20 до 70 нм, фиксированной толщиной около 1.5 нм для всего ансамбля

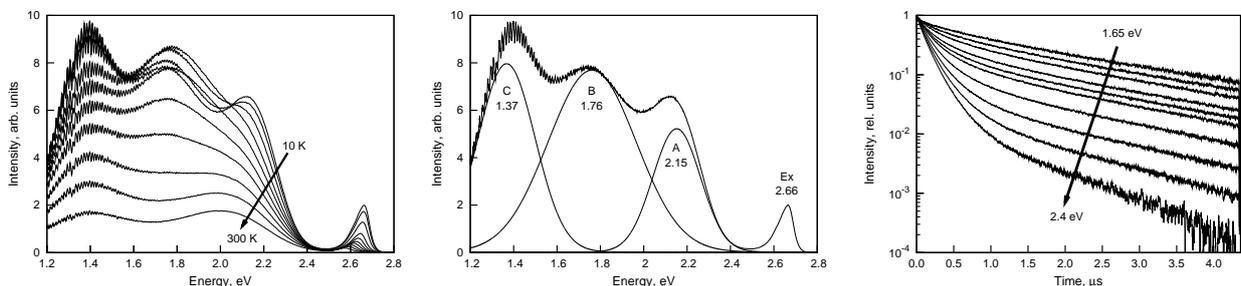


Рис. 1 — Спектры фотолюминесценции нанокристаллов CdS при различных температурах с шагом около 30 К (слева); деконволюция спектров с помощью гауссовых функций при 10 К (в центре); кинетические зависимости фотолюминесценции при 77 К в диапазоне энергий 1.65–2.4 эВ.

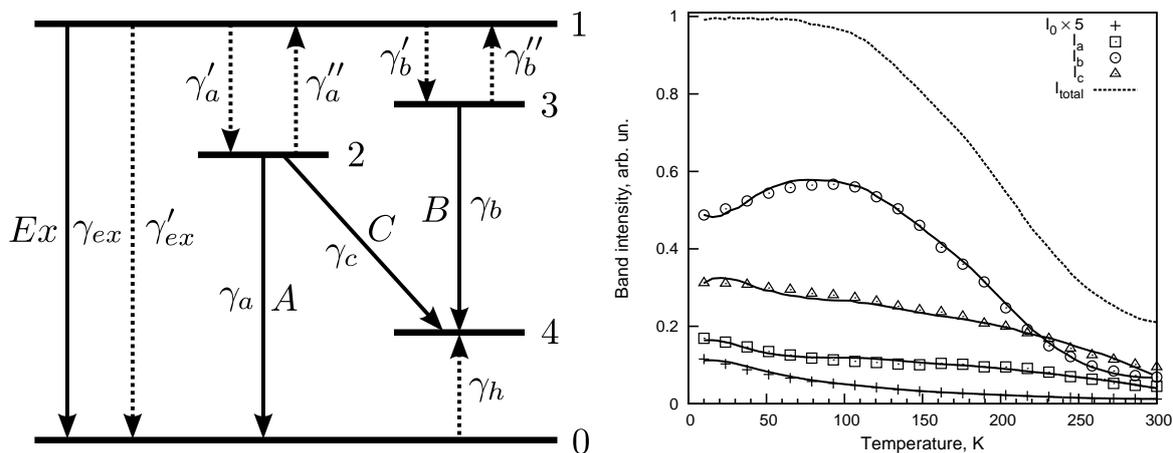


Рис. 2 — Энергетическая диаграмма нанокристаллов CdS. Излучательные переходы показаны сплошными линиями, безызлучательные обозначены пунктиром. (слева); температурная зависимость интенсивностей полос Ex, A, B, C и интегральной спектральной интенсивности (справа).

наночастиц и покрытые олеиновой кислотой. Нанокристаллы были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

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

В сигнале ТСЛ, полученном по предложенной методике, наблюдаются два ярко выраженных максимума в области температур 130 К и 270 К (рис. 3, слева). Полное отсутствие сигнала, полученного методом классической ТСЛ свидетельствует о наличии в системе ловушек, возбуждение которых происходит каскадным образом через промежуточное состояние. Эмиссия с локализованного состояния происходит под действием температуры, и только затем — с помощью возбуждающего излучения.

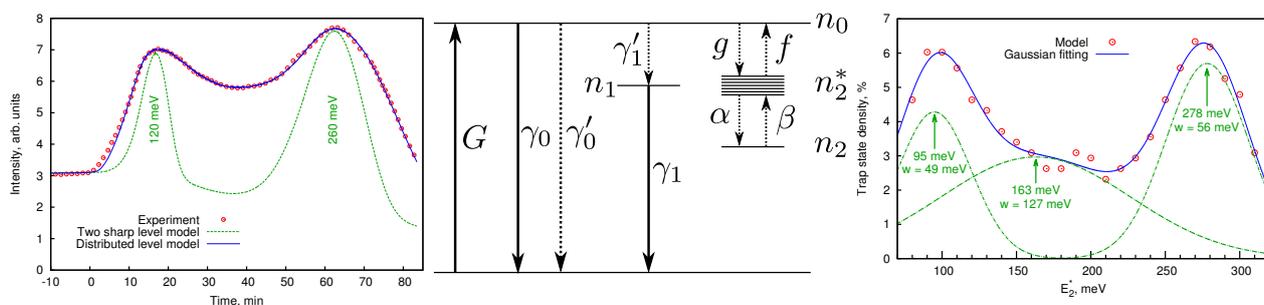


Рис. 3 — Сигнал термостимулированной фотолюминесценции нанопластин CdSe при нагреве (слева). Энергетическая диаграмма уровней в нанопластинах CdSe (в центре). Восстановленная энергетическая плотность поверхностных состояний в нанопластинах CdSe (справа).

Для объяснения наблюдаемого явления была построена кинетическая модель, в основе которой лежит схема энергетических уровней, представленная на рис. 3, в центре, а также наличие каскадно возбуждаемых электронных ловушек. Анализ экспериментальных данных в рамках предложенной модели показал, что распределение промежуточных состояний n_2^* по энергиям имеет сложную структуру, в которой выделяются два максимума в области 100 мэВ и 280 мэВ (рис. 3, справа).

Таким образом, впервые было установлено наличие каскадно возбуждаемых ловушек в нанопластинах CdSe, и было определено, что энергетическая плотность возбужденных состояний таких ловушек имеет характерные максимумы в области 100 мэВ и 280 мэВ с ширинами около 50 мэВ.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния поверхностных состояний в полупроводниковых нанокристаллах CdSe сферической геометрии на интенсивность их люминесценции. В качестве объектов исследования были использованы наночастицы со средним размером около 4.5 нм, покрытые олеиновой кислотой. Размер наночастиц определен по результатам электронной просвечивающей микроскопии.

Обнаружение ловушек в нанокристаллах проводилось с модифицированным термостимулированным методом, в котором охлаждение и нагрев образца сопровождалось его постоянным оптическим возбуждением и регистрацией спектров фотолюминесценции. При этом определение характеристик электронных ловушек производится по их косвенному влиянию на интенсивность фотолюминесценции при изменении температуры.

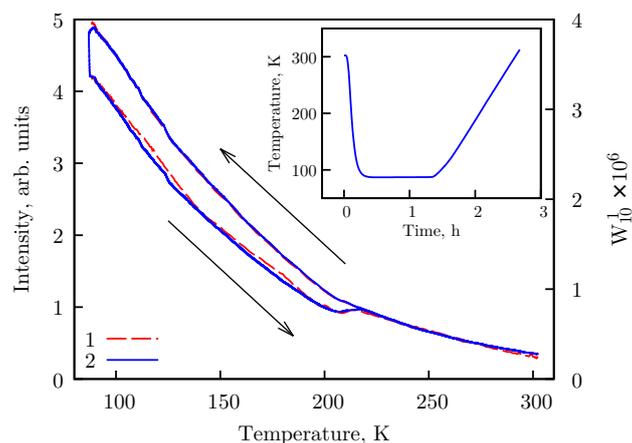


Рис. 4 — Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdSe при постоянном оптическом возбуждении. 1 – экспериментальные данные, 2 – результаты моделирования. Стрелками указано направление изменения температуры. На вставке показана зависимость температуры образца от времени эксперимента.

Результаты измерения зависимости интенсивности люминесценции нанокристаллов от температуры в диапазоне от 90 до 300 К (рис. 4) показали, что при температурах ниже 220 К наблюдается гистерезис указанной зависимости; в этом диапазоне интенсивность фотолюминесценции при нагреве оказывается ниже, чем при охлаждении.

Наблюдаемый гистерезис свидетельствует об эффектах накопления зарядов в нанокристаллах. Такое накопление вызвано захватом и локализацией носителей зарядов в ловушках. Возвращение интенсивности люминесценции на прежний уровень при температурах выше 220 К указывает на термически активируемый механизм эмиссии локализованных носителей с этих ловушек. Возникновение дополнительных каналов безызлучательной релаксации связано с локализацией носителей в долгоживущих термически активируемых состояниях. При этом носители заряда, локализованные на таких состояниях, не участвуют в процессах излучательной рекомбинации. Это подтверждается отсутствием дополнительных полос фотолюминесценции при низких температурах и отсутствием длительного свечения (фосфоресценции) нанокристаллов после выключения оптического возбуждения.

Для объяснения наблюдаемого эффекта предложена модель релаксации возбуждения в нанокристаллах CdSe (рис. 5), учитывающая возникно-

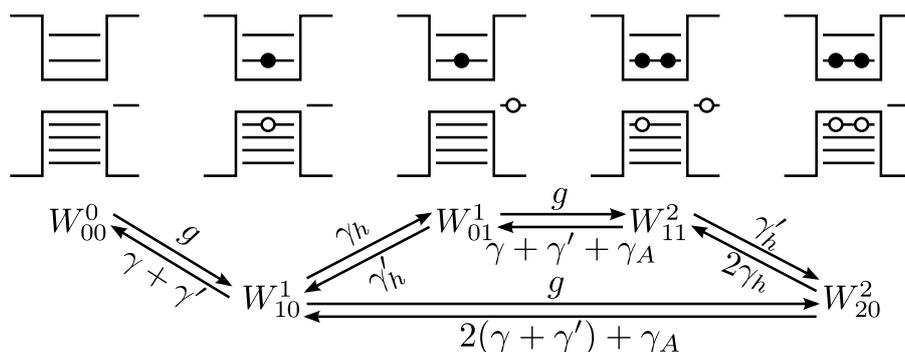


Рис. 5 — Диаграмма состояний нанокристаллов CdSe.

вление дополнительных каналов безызлучательной релаксации за счет Оже-рекомбинации при захвате носителей зарядов на ловушки поверхности.

Предложенная кинетическая модель позволила определить энергию активации эмиссии дырок из ловушек и константы скорости захвата и эмиссии дырок. Наилучшее согласие численного моделирования и эксперимента было достигнуто при следующих параметрах модели: энергия активации эмиссии дырок составила $E_h = 0.7$ эВ, скорость эмиссии дырок при высоких температурах $\gamma_h^0 = 4 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$, скорость захвата дырок $\gamma_h = 10 \text{ с}^{-1}$. Предлагаемая простая методика может быть использована для выявления и установления природы ловушек носителей заряда в ансамбле полупроводниковых нанокристаллов.

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

При непрерывном лазерном возбуждении при 85 К и 300 К наблюдается постепенное уменьшение интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов (рис. 6, слева). Полученные зависимости сложны и аппроксимируются суммой двух экспонент. Такое приближение указывает на наличие как минимум двух процессов фотодegradации. Характерное время первой компоненты составляет около 260 с, как при 85 К, так и при 300 К. Второй компоненте соответствует характерное время около 2 часов при 300 К и более 70 часов при 85 К.

При прерывистом возбуждении при 300 К (рис. 6, в центре) после повторного включения возбуждения интенсивность фотолюминесценции увеличивалась относительно уровня, наблюдавшегося до выключения оптического

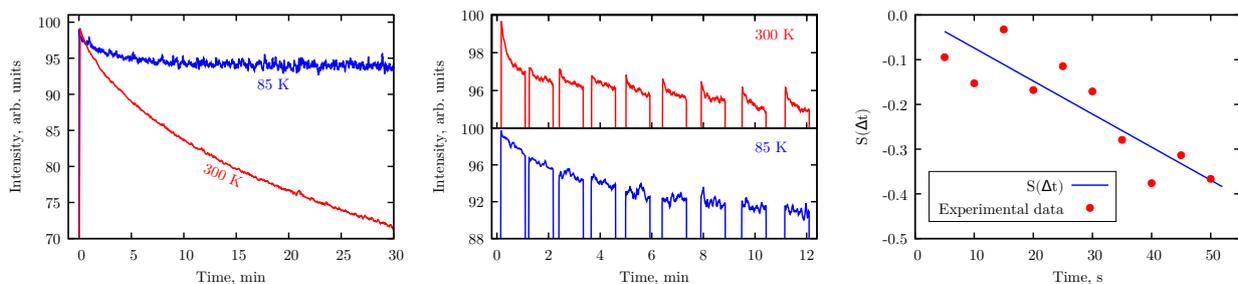


Рис. 6 — Временная зависимость интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов CdS/ZnSe при 85 К и 300 К с постоянным (слева) и прерывистым (в центре) возбуждением. Зависимость логарифма относительного изменения интенсивности фотолюминесценции ($S(\Delta t)$) от продолжительности временного интервала (Δt), когда оптическое возбуждение было выключено (справа).

возбуждения. При увеличении временных интервалов в отсутствие возбуждения, прирост интенсивности фотолюминесценции также возрастал. Средняя интенсивность монотонно уменьшалась на больших временах. Это указало на наличие двух типов механизмов деградации — необратимого и частично обратимого. При 85 К частично обратимый процесс явно не выражен, а процесс необратимой деградации присутствует. Это свидетельствует о том, что процесс обратимой деградации обусловлен появлением дополнительного канала безызлучательной релаксации за счет Оже-рекомбинации при захвате носителей зарядов ловушками, имеющими термически активируемый механизм эмиссии.

Характерное время выхода дырок из ловушек было определено по увеличению интенсивности фотолюминесценции после повторного включения оптического возбуждения. Поскольку увеличение интенсивности фотолюминесценции ΔI пропорционально количеству наночастиц, в которых дырка не захвачена в ловушке ($\Delta I \sim \Delta N$), можно показать, что

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

где $\Delta I(\infty)$ — увеличение интенсивности фотолюминесценции нанокристаллов при первом включении оптического возбуждения. С помощью этой формулы была проведена аппроксимация экспериментальных данных (рис. 6, справа) и определено характерное время эмиссии дырки из ловушки $\tau = 135 \pm 10$ с при 300 К.

Сравнение экспериментальных результатов с данными, представленными в литературе, показало, что вероятной причиной возникновения процесса необратимой деградации является захват дырки на молекулу пассиватора и ее последующий отрыв. Возникающие при этом ненасыщенные связи атомов поверхности нанокристаллов приводят к появлению дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации. Характерное время длительной компоненты необратимой деградации при 85 К составило более 70 ч, а при 300 К — около 2 ч.

Таким образом, было показано, что для нанокристаллов CdS/ZnSe существует три характерных процесса фотодеградации, один из которых частично обратим. Необратимые процессы деградации имеют характерные времена компонент 260 с (короткая) и 2 ч (длинная) при 300 К. Характерное время длинной компоненты деградации при 85 К составило более 70 ч. Такое температурное поведение было связано с захватом фотоиндуцированной дырки на лиганд с последующим его отрывом. Частично обратимый процесс фотодеградации связан с активацией Оже-рекомбинации при захвате дырок на поверхности нанокристаллов. Характерное время захвата дырок в ловушки составило около 9.9 с, а время эмиссии дырок составило около 135 с при 300 К.

В **заключении** приведены основные результаты работы:

1. Разработан комплекс методов исследования центров люминесценции и электронных ловушек в нанокристаллах халькогенидов кадмия, основанный на измерении серии спектров и кинетики люминесценции при различных температурах, а также на моделировании процессов передачи и релаксации энергии электронного возбуждения с учетом вклада поверхностных состояний.
2. В нанокристаллах CdS, пассивированных олеиновой кислотой, найдены полосы люминесценции с максимумами 2.15 эВ и 1.37 эВ, которые ранее не наблюдались. Данным полосам отвечает донорный уровень, отделенный от объемных состояний нанокристаллов CdS потенциальным барьером высотой 18.2 мэВ.
3. В нанокристаллах CdSe планарной геометрии обнаружены электронные ловушки поверхности, обладающие каскадным механизмом эмиссии и захвата электронов на соответствующие уровни через промежуточные уровни возбужденного состояния. Определена энергетика

ческая плотность возбужденных состояний таких ловушек в нанопластинах CdSe. Показано, что она обладает характерными максимумами в области 100 мэВ и 280 мэВ и ширинами около 50 мэВ.

4. В ансамбле нанокристаллов CdSe сферической геометрии обнаруженные электронные ловушки поверхности могут приводить к возникновению дополнительных каналов безызлучательной релаксации, обусловленных механизмом Оже-рекомбинации при захвате одного из носителей зарядов. Показано, что данный механизм при непрерывном возбуждении может приводить к уменьшению интенсивности люминесценции нанокристаллов.
5. Обнаружено два типа процессов фотодеградации люминесценции ансамбля нанокристаллов CdS/ZnSe сферической геометрии. Первый тип процессов является частично обратимым, и в его основе лежит активация дополнительных каналов безызлучательной релаксации за счет Оже-рекомбинации при захвате носителей заряда ловушками. Второй тип процессов является необратимым и обусловлен отрывом органического пассиватора от поверхности наночастицы. Характерные времена необратимых процессов деградации составляют 260 с и 2 ч при 300 К, а обратимых — 9.9 с.
6. Построены математические модели физических процессов передачи электронного возбуждения в нанокристаллах CdS, CdSe и CdS/ZnSe с учетом поверхностных состояний.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus

- A1. Surface states effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals / A. Katsaba, S. Ambrozevich, A. Vitukhnovsky, V. Fedyanin, A. Lobanov, V. Krivobok, R. Vasiliev, I. Samatov // Journal of Applied Physics. — 2013. — May. — Vol. 113, no. 18. — P. 184306. — DOI: [10.1063/1.4804255](https://doi.org/10.1063/1.4804255). — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4804255>.
- A2. Характеризация дефектов в коллоидных нанокристаллах CdSe модифицированным методом термостимулированной люминесценции / А. Кацаба, В. Федянин, С. Амброзевич, А. Витухновский, А. Лобанов, А. Се-

- люков, Р. Васильев, И. Саматов, П. Брунков // Физика и Техника Полупроводников. — 2013. — Т. 47, № 10. — С. 1339. — URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/5094> ; [переводная версия: Semiconductors. — 2013. — Oct. — Vol. 47, no. 10. — P. 1328–1332. — DOI: [10.1134/s1063782613100138](https://doi.org/10.1134/s1063782613100138)].
- A3. Плотность поверхностных состояний в полупроводниковых нанопластинах CdSe / А. Кацаба, В. Федянин, С. Амброзевич, А. Витухновский, М. Соколикова, Р. Васильев // Физика и техника полупроводников. — 2015. — Т. 49, № 10. — С. 1367—1370. — URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42307> ; [переводная версия: Semiconductors. — 2015. — Oct. — Vol. 49, no. 10. — P. 1323–1326. — DOI: [10.1134/s1063782615100103](https://doi.org/10.1134/s1063782615100103)].
- A4. Effect of Auger recombination in ensemble of CdSe nanocrystals on their luminescence / A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, V. V. Fedyanin, A. G. Vitukhnovsky, R. B. Vasiliev // Journal of Luminescence. — 2019. — Oct. — Vol. 214. — P. 116601. — DOI: [10.1016/j.jlumin.2019.116601](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116601). — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116601>.
- A5. Reversible and Irreversible Degradation of CdS/ZnSe Nanocrystals Capped with Oleic Acid / M. S. Zabolotskii, A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, A. G. Vitukhnovsky, R. B. Vasiliev // physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. — 2020. — May. — Vol. 14, no. 7. — P. 2000167. — DOI: [10.1002/pssr.202000167](https://doi.org/10.1002/pssr.202000167). — URL: <https://doi.org/10.1002/pssr.202000167>.
- A6. Механизмы деградации люминесценции коллоидных нанокристаллов CdS/ZnSe / М. С. Заболотский, А. В. Кацаба, С. А. Амброзевич, А. Г. Витухновский, Р. Б. Васильев // Краткие сообщения по физике. — 2020. — № 6. — С. 47—56. — URL: https://ksf.lebedev.ru/outputfile_mainpage.php?id=5447 ; [переводная версия: Bulletin of the Lebedev Physics Institute. — 2020. — June. — Vol. 47, no. 6. — P. 185–189. — DOI: [10.3103/s1068335620060020](https://doi.org/10.3103/s1068335620060020)].

Статьи в журналах из списка, рекомендованного ВАК

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

Публикации в сборниках трудов международных и всероссийских конференций

- C1. Фотолюминесценция поверхностных состояний полупроводниковых нанокристаллов CdS / А. Кацаба, С. Амброзевич, А. Витухновский, И. Саматов // Труды 54-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе». Общая и прикладная физика. — Долгопрудный, 2011. — С. 53.
- C2. Структура уровней поверхностных состояний квантовых точек сульфида кадмия / А. Кацаба, А. Витухновский, С. Амброзевич, А. Лобанов, В. Федянин, Р. Васильев, И. Саматов // Труды 55-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе». Общая и прикладная физика. — Долгопрудный, 2012. — С. 82.
- C3. Энергетическая схема уровней поверхностных состояний квантовых точек сульфида кадмия / А. Витухновский, А. Кацаба, С. Амброзевич, А. Лобанов, В. Федянин, Р. Васильев, И. Саматов // Сборник трудов XIV Школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики». — Звенигород, 2012. — С. 101.
- C4. Особенности люминесценции полупроводниковых нанокристаллов CdS / Р. Васильев, И. Саматов, А. Кацаба, А. Витухновский, С. Амброзевич // Труды XIII международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. — оз. Байкал, Иркутская обл.,

2012. — С. 24. — URL: <http://llph.ru/library/2012/LLPH-2012.pdf>.
- С5. Роль поверхностных состояний в люминесценции полупроводниковых квантовых точек / А. Кацаба, С. Амброзевич, А. Селюков, В. Федянин, А. Витухновский // Труды 21-ого международного симпозиума «Передовые дисплейные и световые технологии». — Мытищи, 2013. — С. 43.
- С6. Исследование нелюминесцирующих дефектов в квантовых точках CdSe спектрально разрешенным методом термостимулированной люминесценции / А. Кацаба, В. Федянин, С. Амброзевич, А. Витухновский // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников (XI РКФП). — Санкт-Петербург, 2013. — С. 275. — URL: http://www.ioffe.ru/semicond2013/main_menu/semicond13ba.pdf.
- С7. Модифицированная методика термостимулированной люминесценции и ее применение для характеристики дефектов в полупроводниковых нанокристаллах / А. Кацаба, В. Федянин, С. Амброзевич, А. Витухновский, Р. Васильев, И. Саматов // Тезисы лекций и докладов XIV Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. — п. Аршан, респ. Бурятия, 2014. — С. 68. — URL: <http://llph.ru/library/2014/LLPH-2014.pdf>.
- С8. Термостимулированное оптическое поглощение полупроводниковыми нанокристаллами CdSe / А. Кацаба, В. Федянин, С. Амброзевич, А. Витухновский, Р. Васильев, М. Метлин // Сборник статей XIX Международной молодежной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». — Казань, 2015. — С. 126—129.
- С9. Термостимулированное оптическое поглощение полупроводниковыми нанокристаллами CdSe / А. Кацаба, С. Амброзевич, В. Федянин, А. Селюков, А. Витухновский, Р. Васильев // Тезисы лекций и докладов XV Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. — п. Аршан, респ. Бурятия, 2016. — С. 87. — URL: <http://llph.ru/library/2016/LLPH-2016.pdf>.

- C10. Auger recombination observed in ensemble of CdSe nanocrystals / A. Katsaba, V. Fedyanin, S. Ambrozevich, A. Vitukhnovsky // XIII International Conference on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science and Applications. Book of abstracts. — Suzdal - Moscow, Russia, 2018. — P. 71–72. — URL: <http://hbsm2018.ru/wp-content/uploads/2018/11/HBSM2018-thesis-postdeadline-final-all.pdf>.
- C11. Фотодеградация коллоидных нанокристаллов CdS/ZnSe / М. Заболотский, А. Кацаба, С. Амброзевич, А. Витухновский // IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов. — Москва, Россия, 2020. — С. 97—98. — URL: <http://fioconf.mephi.ru/files/2019/12/FIO2020-Sbornik.pdf>.

Патенты

- P1. Method of determining parameters of cascade-excited traps of charge media in semiconductor : RU2649065C1 / A. V. Katsaba, S. A. Ambrozevich, V. V. Fedyanin, A. G. Vitukhnovsky. — 03/2018.

Список литературы

1. Lead sulphide colloidal quantum dots for room temperature NO₂ gas sensors / F. Mitri, A. D. Iacovo, M. D. Luca, A. Pecora, L. Colace // Scientific Reports. — 2020. — July. — Vol. 10, no. 1. — DOI: [10.1038/s41598-020-69478-x](https://doi.org/10.1038/s41598-020-69478-x). — URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69478-x>.
2. Fully Stretchable and Humidity-Resistant Quantum Dot Gas Sensors / Z. Song, Z. Huang, J. Liu, Z. Hu, J. Zhang, G. Zhang, F. Yi, S. Jiang, J. Lian, J. Yan, J. Zang, H. Liu // ACS Sensors. — 2018. — May. — Vol. 3, no. 5. — P. 1048–1055. — DOI: [10.1021/acssensors.8b00263](https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00263). — URL: <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00263>.