

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук»

На правах рукописи

Певцов Дмитрий Николаевич

Люминесценция коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS

Специальность 1.4.4 — Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
Разумов Владимир Федорович

Черноголовка — 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Актуальность темы исследования и степень ее разработанности	4
Цели и задачи.....	5
Научная новизна.....	5
Теоретическая и практическая значимость работы.....	6
Методология и методы исследования	6
Положения, выносимые на защиту	6
Степень достоверности и апробация результатов	7
Личный вклад автора	7
Структура и объем работы	8
1. Литературный обзор.....	9
1.1. Квантово-размерный эффект	9
1.2. Получение коллоидных квантовых точек фосфида индия	15
1.3. Спектрально-люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек фосфида индия	24
1.4. Допированные коллоидные квантовые точки	30
2. Методы исследований и характеристики образцов	32
2.1. Стационарные спектрофотометрия и спектрофлуориметрия	33
2.2. Времяразрешенные спектры люминесценции.....	34
2.3. Кинетики затухания фосфоресценции.....	35
2.4. ЭПР-спектроскопия	36
2.5. Спектроскопия «зондирования–накачки»	37
2.6. Методы и подходы к характеристике образцов.....	38
3. Синтез и характеристика коллоидных квантовых точек.....	47
3.1. Методика синтеза допированных квантовых точек и подтверждение факта допирования.....	47
3.2. Исследуемые в работе образцы	56

4. Теоретический анализ замедленной термически активированной флуоресценции в рамках трехуровневой диаграммы Яблонского	65
4.1. Квантовые выходы излучательных процессов.....	68
4.2. Расчет времени жизни и квантовых выходов люминесценции системы ККТ InP:Mn/ZnS.....	73
5. Совместный анализ кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции	78
5.1. Сопоставление кинетик недопированных ККТ	79
5.2. Сравнение кинетик недопированных и допированных ККТ	87
6. Определение энергии 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} в матрице ККТ InP/ZnS.....	90
6.1. Времяразрешенные спектры люминесценции образца 4	90
6.2. Моделирование смещения пика замедленной флуоресценции во времени.....	94
7. Использование модели для определения распределения по энергиям ККТ.....	99
7.1. Кинетика затухания фосфоресценции	99
7.2. Моделирование кинетики затухания фосфоресценции	100
Заключение	106
Благодарности.....	108
Список литературы.....	112

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Коллоидные квантовые точки (ККТ) – новый класс люминофоров, который нашел широкое применение в светоизлучающих диодах [1, 2], солнечных элементах [3] и фотодетекторах [4], а также в биомедицинских метках [5]. Квантовые точки представляют собой полупроводниковые нанокристаллы, а их ключевым отличием от других люминофоров является зависимость структуры электронных уровней от размера нанокристалла и, как следствие, спектральных свойств. Данное свойство, основанное на квантово-размерном эффекте, создает новый подход к получению люминофоров с заданными спектральными свойствами и выгодно выделяет их на фоне люминофоров прошлых поколений.

Первое поколение люминофоров – кристаллофосфоры – представляет собой широкозонный полупроводник с введенными люминесцирующими ионами. В данном случае полупроводник выступает в качестве фотопоглощающей матрицы, а примесные ионы – центрами излучательной рекомбинации. В связи с этим контроль спектральных характеристик определяется в первую очередь подбором ионов-допантов.

Второе поколение люминофоров – это молекулярные люминофоры, спектральные свойства которых определяются дизайном молекулы и подбором функциональных групп.

Третье поколение люминофоров – это коллоидные квантовые точки. Их спектральные свойства меняются с размером, что обусловлено квантово-размерным эффектом.

Вопрос создания новых люминофоров, объединяющих в себе принципы создания люминофоров разных поколений, является малоизученным. Данная диссертация посвящена исследованию люминесцентных свойств кристаллофосфоров в форме коллоидных квантовых точек. В качестве исследуемой системы выбраны ККТ InP/ZnS, допированные ионами Mn^{2+} .

В работе рассматриваются способы создания кристаллофосфора в форме коллоидных квантовых точек и результаты исследований спектрально-кинетических характеристик такого люминофора на масштабе времен от 10^{-12} до 10^{-2} с⁻¹. На регистрируемые спектральные свойства влияют квантово-размерный эффект в матрице InP, наличие примесного иона Mn²⁺, а также взаимное расположение энергетических уровней матрицы и иона-допанта [6].

Цели и задачи

Целью настоящей работы является определение влияния квантово-размерного эффекта на спектрально-кинетические свойства гибридного люминофора – допированных квантовых точек. В качестве объекта были выбраны ККТ InP/ZnS, допированные ионами Mn²⁺. В ходе выполнения работы были поставлены следующие задачи:

- Разработка методов синтеза коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS и подтверждение встраивания примесного иона в кристаллическую решетку;
- Исследование влияния допирования ионами Mn²⁺ на спектрально-кинетические свойства растворов ККТ InP:Mn/ZnS;
- Разработка теоретической модели, связывающей размер квантовой точки со спектрально-кинетическими свойствами.

Научная новизна

- Обнаружена замедленная флуоресценция в системах ККТ InP:Mn/ZnS и показана её зависимость от размера ККТ;
- Показана принципиальная возможность создания люминофора с управляемым временем жизни люминесценции на основе рассматриваемых систем.

Теоретическая и практическая значимость работы

Диссертация является фундаментальной работой и направлена на исследование влияния допирования ионами Mn^{2+} коллоидных квантовых точек InP/ZnS на процессы люминесценции и переноса возбуждения внутри ККТ между нанокристаллом и примесным ионом. Результаты работы могут быть фундаментом для исследований и разработок аналогичных систем допированных квантовых точек с другим химическим составом. Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы при проектировании светоизлучающих диодов и наноразмерных люминесцентных датчиков температуры.

Методология и методы исследования

В работе были использованы методы высокотемпературного коллоидного синтеза, стационарной спектрофотометрии, стационарной и времязрешенной спектрофлуориметрии, электронного парамагнитного резонанса, спектроскопии «накачки–зондирования». Были изучены спектрально-кинетические свойства ККТ InP/ZnS и InP:Mn/ZnS.

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие результаты работы:

1. В системах полидисперсных допированных ККТ InP:Mn/ZnS наблюдаются собственная и замедленная флуоресценция, а также примесная фосфоресценция. Для разных размеров ККТ наблюдаются количественно разные соотношения этих трех видов излучения. Спектрально-кинетические характеристики рассматриваемых ККТ хорошо описываются моделью на основе трёхуровневой схемы Яблонского;
2. Совместный анализ кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценция позволяет в ряде случаев сделать оценку

константы переноса возбуждения с ККТ на примесный ион марганца. Экспериментально полученное значение составило $1.9 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$;

3. Получены уравнения, связывающие вид времяразрешённых спектров долгоживущей люминесценции ККТ InP:Mn/ZnS с распределением ККТ по энергиям возбуждения и с энергией возбуждения примесного иона.

Степень достоверности и апробация результатов

Обоснованность и достоверность результатов и выводов работы обеспечиваются использованием проверенных методик измерения и применением современных методов анализа и интерпретации данных и воспроизводимостью экспериментальных данных. Теоретическая часть работы опирается на исследования цитируемых российских и зарубежных авторов. Обоснованность выводов диссертации подтверждена проверкой адекватности результатов в сравнении с другими работами.

Научные статьи, основанные на результатах работы, прошли процесс рецензирования и были опубликованы в ведущих индексируемых научных журналах. Результаты работы были доложены на 9 всероссийских и международных научных конференциях. По результатам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора

Формулировка задач научно-исследовательской работы, анализ литературы, экспериментальная работа, а также анализ полученных результатов выполнены автором лично или при его непосредственном участии в лабораториях фотоники квантово-размерных структур МФТИ (Долгопрудный) и фотоники наноразмерных структур ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Черноголовка).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 126 страниц, включая 47 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 150 наименований.

1. Литературный обзор

1.1. Квантово-размерный эффект

Квантово-размерный эффект – изменение энергетического спектра полупроводника вследствие квантования движения электронов и дырок при наноразмерном ограничении (когда характерный размер сопоставим с их длиной волны де Бройля), которое приводит к дискретизации уровней и увеличению эффективной ширины запрещённой зоны по сравнению с объёмным материалом. Теоретически квантово-размерный эффект был предсказан А.С. Давыдовым в 1963 году [7]. Впервые экспериментально его удалось наблюдать на нанокристаллах CuCl А.И. Екимову и А.А. Онущенко в матрице силикатных стекол [8]. В работе братьев Эфросов [9] квантово-размерный эффект в полупроводниках был теоретически обоснован, а затем в течение последующих нескольких лет экспериментально обнаружен на ультрадисперсных частицах ряда полупроводников (CdS, CuBr, CdSe, PbS, ZnS, Zn₃P₂, Cd₃P₂), синтезированных в силикатных стеклах [10] и в коллоидных растворах [11–14]. Анализ полученных к тому времени экспериментальных и теоретических результатов по квантово-размерному эффекту, представленный в обзоре [15], показал, что обнаружен целый класс объектов с уникальными свойствами, которые могут найти применение в молекулярной спектроскопии и химической физике.

Объяснение данного эффекта сводится к следующему. При поглощении фотона с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, в массивном полупроводнике в зоне проводимости возникает квазисвободный электрон, а в валентной зоне – квазисвободная дырка. Под «квазисвободой» подразумевается, что и электрон, и дырка распространяются в кристалле как квантовая частица, волновая функция которой представляет собой плоскую волну. Это означает, что они могут иметь любые значения энергии, лежащие в пределах зоны проводимости для электрона и валентной зоны для дырки. Единственное отличие

состоит в том, что массы этих частиц, как правило, значительно меньше массы электрона, свободно движущегося в вакууме. В соответствии с этим и длина волны де Бройля будет значительно больше, чем в вакууме при таких же значениях кинетической энергии. Когда размер наночастицы сравнивается с длиной волны де Бройля, непрерывный спектр разрешенных значений энергии для электронов и дырок превращается в дискретный. Соответствующие значения разрешенных уровней энергии электронов и дырок можно найти из решения уравнения Шредингера [7]:

$$E_{n_e l_e} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_e l_e}^2}{2m_e R^2} \quad (1.1)$$

$$E_{n_h l_h} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_h l_h}^2}{2m_h R^2} \quad (1.2)$$

где n, l – орбитальные числа, ρ – набор чисел, определяемых корнями сферических функций Бесселя, возникающих при решении уравнения Шредингера для трехмерной потенциальной ямы радиуса R , m – эффективные массы, нижние индексы e и h – обозначения электронов и дырок соответственно. На рисунке 1.1 схематично изображены электронная структура массивного полупроводника, структура уровней квантовой точки (определяемых формулами (1.1) и (1.2)), а также возможные переходы между ними.

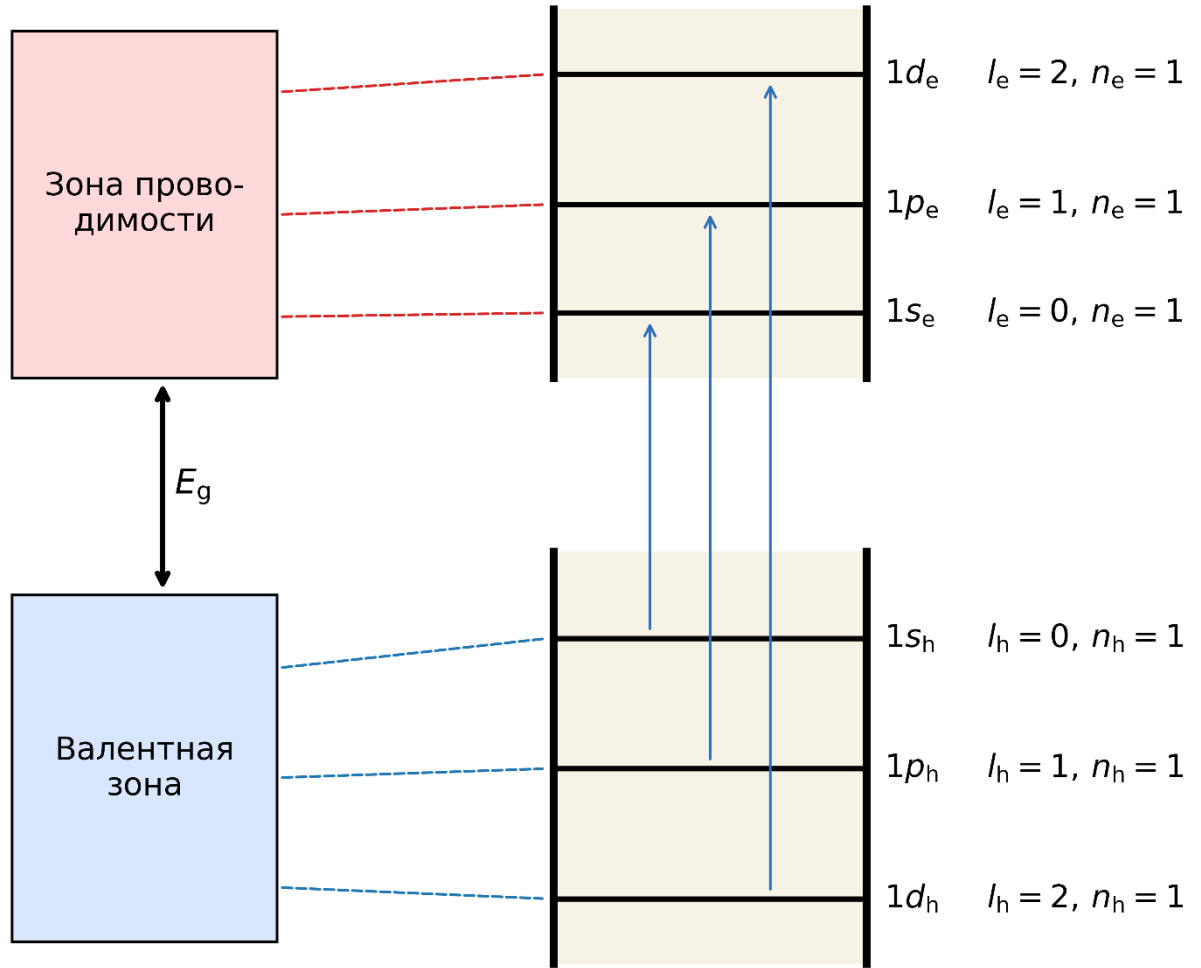


Рисунок 1.1. Электронная структура массивного полупроводника (слева) и схема электронных переходов в квантовой точке (справа) между соответствующими электронно-дырочными состояниями. Адаптировано из работы [16].

Переходы между этими энергетическими уровнями, разрешенные по правилам отбора, задают спектры поглощения и люминесценции. Л. Брюсом в работе [15] была предложена формула, описывающая ширину запрещенной зоны, изменившейся в результате квантово-размерного эффекта:

$$E(R) \approx E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2 (m_e + m_h)}{2R^2 m_e m_h} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}, \quad (1.3)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны объемного полупроводника, ε – относительная диэлектрическая проницаемость материала, e – элементарный заряд. Второе слагаемое учитывает энергии электрона и дырки в потенциальной яме, а третье слагаемое отражает кулоновское взаимодействие электронно-дырочной пары в ККТ.

В уравнении (1.3) заложены значительные приближения, определяющие границы его применимости. Основное приближение – это параболичность энергетических зон полупроводника около запрещенной зоны. Таким образом, формула Брюса дает тем более завышенные значения, чем меньше размер квантовой точки. На рисунке 1.2 приведена зонная структура для массивного полупроводника фосфида индия.

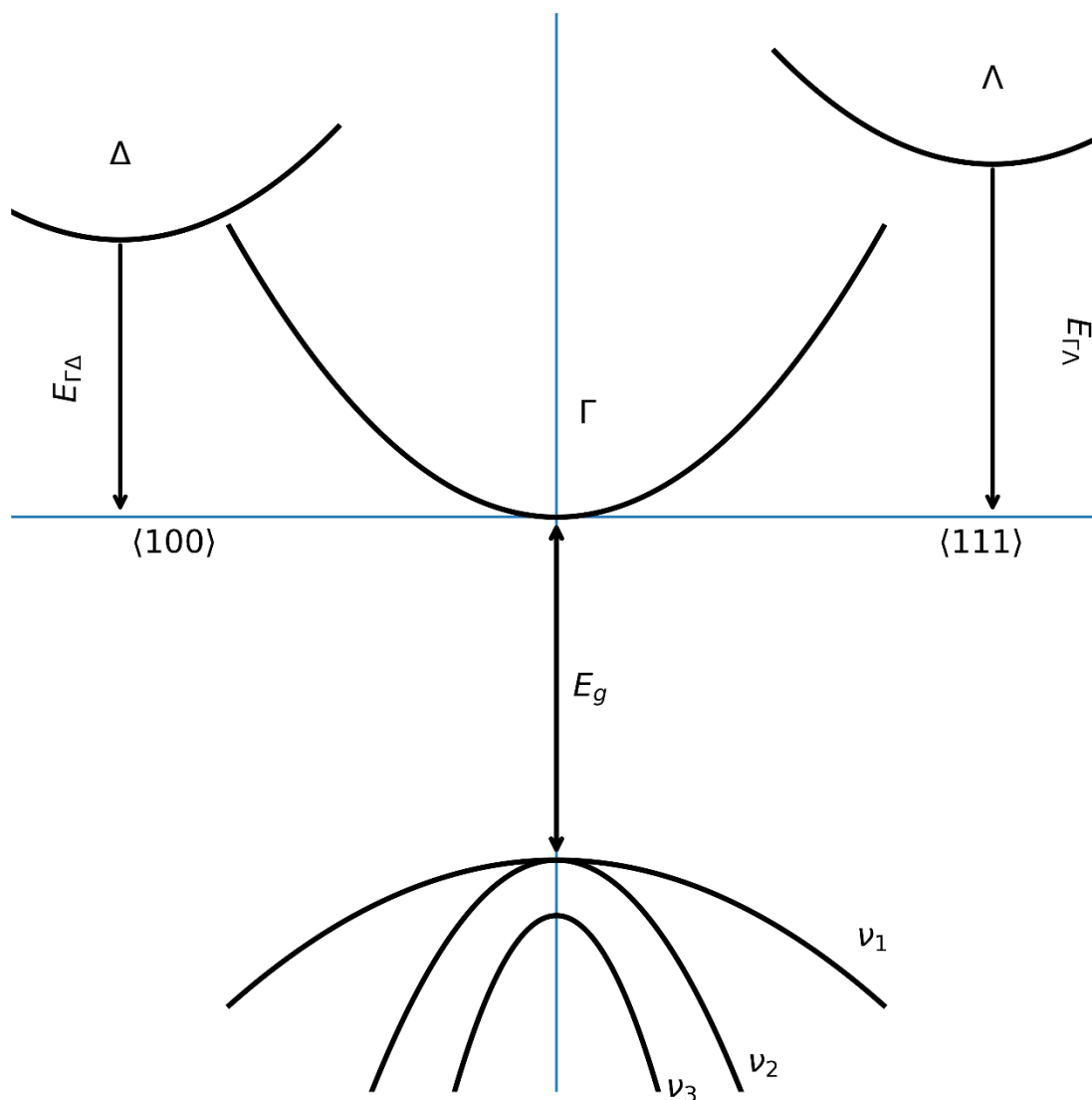


Рисунок 1.2. Зонная структура InP. Основано на данных из [17].

В связи с тем, что формула Брюса экспериментально оказывается полезной только для оценочных выводов, на практике зачастую прибегают к использованию просвечивающей электронной микроскопии и эмпирических размерных кривых, где сопоставляются данные с микрофотографий и положение первого экситонного пика в спектре поглощения. Для фосфида индия как правило используют размерную кривую, представленную на рисунке 1.3, взятую из работы [18].

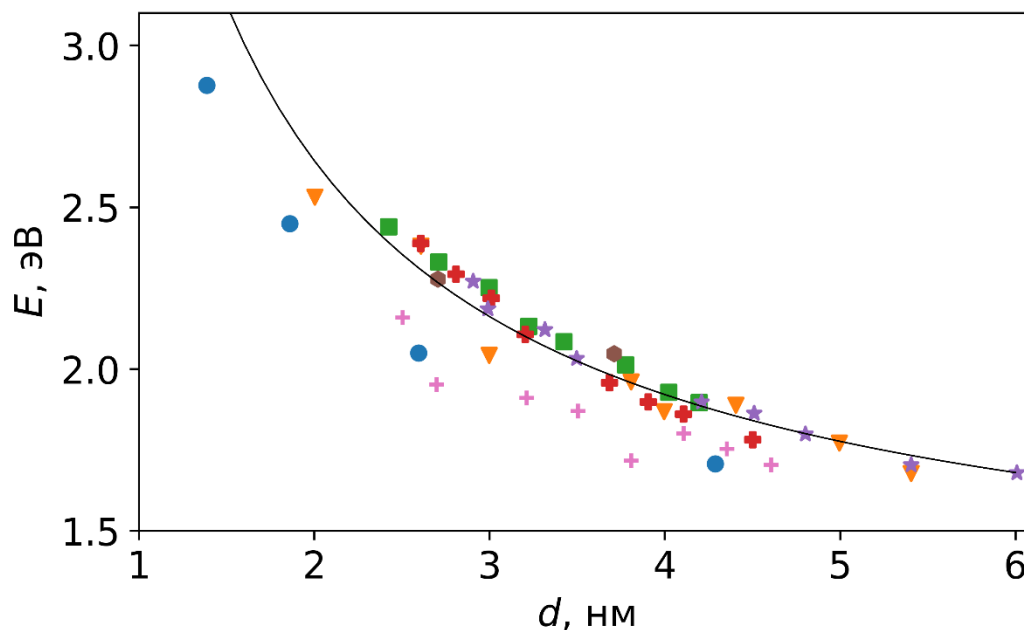


Рисунок 1.3. Размерная кривая для ККТ InP. Построено по данным статьи [18].

Для разных полупроводников квантово-размерный эффект проявляется в разной степени. Так, для ККТ CdS квантово-размерный эффект существенно проявляется при диаметрах кристалла меньше 9.60 нм, для ККТ CdSe – 12.04 нм, для ККТ InP – 15 нм [19, 20]. На рисунке 1.4 приведены боровские радиусы экситонов и ширины запрещенной зоны для ряда полупроводников типа A2B6 и A3B5.

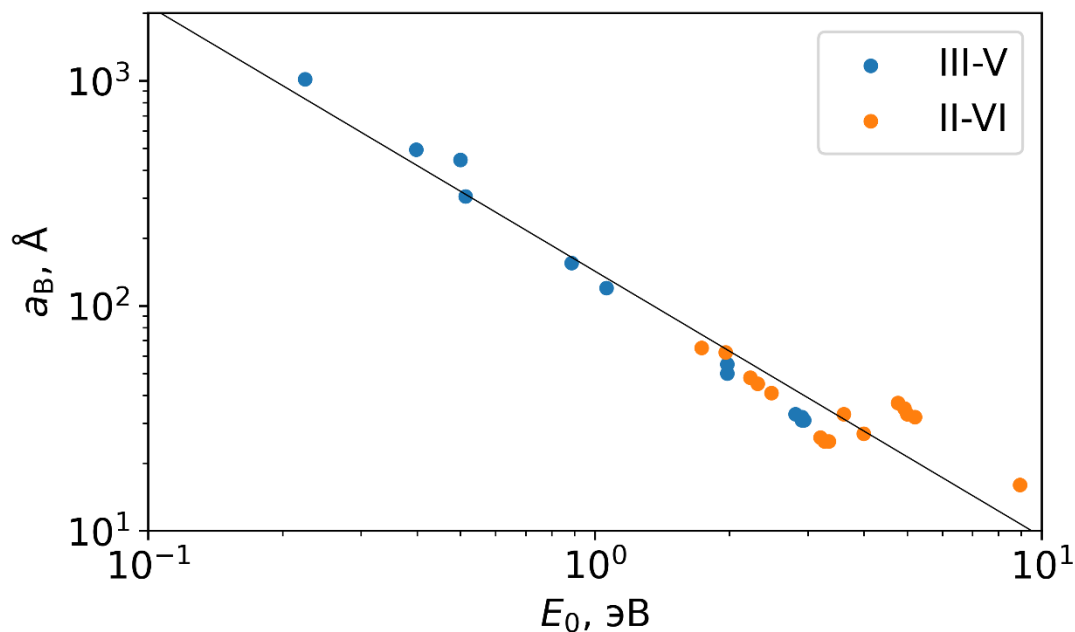


Рисунок 1.4. Радиус экситона Бора от ширины запрещенной зоны для A2B6 и A3B5 полупроводников. Прямая линия отражает аппроксимацию вида $a_B = (66.9/E_0)^{1.18}$. Адаптировано из [21].

1.2. Получение коллоидных квантовых точек фосфида индия

Методы получения квантовых точек можно разделить на физические и химические. Под физическими методами подразумеваются методы, где не происходит химического превращения вещества, а под химическими – методы, где получение итогового материала происходит в результате химической реакции.

Главным способом получения квантовых точек среди физических методов является метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Он заключается в осаждении атомов и молекул на специальные кристаллические подложки. Осаждение производится в условиях глубокого вакуума, а к подложкам предъявляется строгое требование в виде гладкости поверхности на атомарном уровне. В результате становится возможным получение квантовых точек с минимальной дисперсией по размерам. Так, в работе [22] авторам удалось получить квантовые точки PbSe с полидисперсностью на уровне 2%. Ключевые недостатки метода заключаются в технической сложности оборудования, необходимости

поддержания сверхвысокого вакуума и использовании материалов крайне высокой степени чистоты.

Химические методы выступают более практичным способом получения квантовых точек в лабораторных условиях и включают в себя такие методы как гидротермальный синтез [23, 24], синтез в обратных мицеллах [25, 26], химический синтез в водных растворах [27], синтез в сверхкритических флюидах [28], но основным методом является высокотемпературный коллоидный синтез в высококипящих органических растворителях.

Впервые о высокотемпературном коллоидном синтезе было сообщено в работе [29]. Тогда были получены халькогениды кадмия (CdS , CdSe , CdTe) в среде триоктилфосфина и триоктилфосфиноксида. Синтезы на основе триоктилфосфина и его производных хорошо себя зарекомендовали, однако для ряда ККТ длительность реакции растягивалась вплоть до сотен часов [30]. В связи с этим шли поиски других высококипящих растворителей. На данный момент хорошо себя зарекомендовали длинноцепочечные насыщенные и ненасыщенные углеводороды (1-октадецен, 1-децен, гексадекан и др.) в роли некоординирующих растворителей, жирные кислоты (миристиновая, пальмитиновая, олеиновая, стеариновая кислоты и др.) в роли координирующего металл лиганда, а длинноцепочечные амины (олеиламин, гексадециламин, октадециламин и др.) выступают в качестве координирующего лиганда и растворителя для неметаллического прекурсора [29, 31, 32]. Для ряда полупроводников высокотемпературный коллоидный синтез позволяет получать полидисперсность образцов на уровне $<5\%$ [33, 34]. Возможность достижения такого низкого уровня полидисперсности требует отдельного обсуждения.

Традиционно считается, что синтез ККТ происходит из пересыщенных растворов и включает в себя три основных процесса: создание пересыщения, зародышеобразование и рост частиц. Пересыщение может возникать в результате изменения растворимости, слияния растворов или протекания химической

реакции. Классическим примером является получение наночастиц галогенидов серебра, происходящее, например, в результате смешения растворов иодида калия и нитрата серебра. В итоговом растворе возникает пересыщение относительно иодида серебра и зародышеобразование с последующим ростом частиц [35].

Процесс зародышеобразования принято описывать в рамках классической теории зарождения. Для сферических частиц свободная энергия образования зародыша имеет вид

$$\Delta F = -\frac{4\pi}{3\nu}r^3\Delta\mu + 4\pi\sigma r^2, \quad (1.4)$$

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{c}{c_0},$$

где σ – межфазное натяжение, ν – объем молекулы мономера, r – радиус зародыша, $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов мономера в растворе и в твердом теле, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, c – концентрация мономеров в растворе, c_0 – концентрация насыщенного раствора.

Если рассматривать свободную энергию как функцию от радиуса (1.4), то можно обнаружить, что она имеет максимум при некотором критическом размере r_c . Частицы меньше критического размера растворяются, а большие – продолжают расти. Критические размер и изменение свободной энергии можно найти из (1.4):

$$r_c = \frac{2\sigma\nu}{\Delta\mu} = \frac{2\sigma\nu}{k_B T \ln \frac{c}{c_0}}, \quad (1.5)$$

$$\Delta F_c = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \sigma,$$

Зельдовичем было предложено описание зарождения с помощью функции распределения частиц по радиусам [36, 37]. В случае, когда изменение размера частиц происходит за счет присоединения и отщепления мономеров, становится возможным использование уравнения Фоккера–Планка

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial r}, \quad (1.6)$$

где $f(r, t)$ – функция распределения частиц по радиусам, J – поток зародышей.

Решая уравнение (1.6), Зельдович вывел выражение для скорости зарождения

$$J = 2\sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} B(r_c) f_0(r_c), \quad (1.7)$$

где $B(r, t)$ – коэффициент диффузии зародышей в пространстве их радиуса, $f_0(r_c)$ – равновесная доля зародышей с критическим радиусом. Можно показать, что зависимость скорости зарождения от пересыщения является экспоненциально сильной. Поэтому вводится понятие критического пересыщения, при котором зародышеобразование становится наблюдаемым за разумное время для обычных лабораторных условий.

При обсуждении зародышеобразования также важно отметить, что механизм их образования может быть гетерогенным, что имеет большое значение в условиях малого пересыщения.

Описание роста частиц является очень объемной темой ввиду обилия возможных механизмов. Вкратце можно сказать, что рост может происходить непрерывно за счет присоединения мономеров или дискретно в результате коагуляции. Непрерывный рост может лимитироваться диффузией мономеров к поверхности частиц либо реакцией на поверхности частиц. В свою очередь скорость коагуляции главным образом определяется энергетическим барьером слипания частиц.

Перейдем к описанию синтеза ККТ InP и разберем выбор прекурсоров. Выбор источника индия как правило ограничивается выбором ацетата или галогенида индия, а также координирующих лигандов – жирных кислот и/или координирующих аминов [38–41]. При этом варьирование прекурсора индия влияет на итоговые спектральные характеристики: в работе [42] изменение прекурсора с иодида на бромид и хлорид приводило к сдвигу максимума

флуоресценции с 510 нм до 630 нм. Однако остальные параметры (квантовый выход флуоресценции, полидисперсность) существенно не менялись. Поскольку добиться нужного размера ККТ и, как следствие, требуемого положения пиков поглощения и люминесценции можно варьированием температуры и времени синтеза, выбор прекурсора индия, как правило, является второстепенной задачей. Это обусловлено тем, что прекурсор индия не задает механизм реакции, а в связи с этим влияние выбора прекурсора индия логично обсуждать после обсуждения прекурсора фосфора.

Куда большее влияние на конечный продукт имеет выбор прекурсора фосфора. Как правило источниками фосфора выступают, трис(триметилсилил)фосфин $P(TMS)_3$ или его производные [38, 43, 44] и трис(диметиламин)фосфин $P(DMA)_3$ или его аналоги [45–47], хотя встречаются работы с использованием фосфина PH_3 [48]. В большинстве работ выбор падает на $P(TMS)_3$, потому что он обеспечивает наилучшее качество ККТ, хотя имеет и недостаток в виде высокой реакционной способности, препятствующий разделению стадий зародышеобразования и роста наночастиц [49]. На рисунке 1.5 приведена предполагаемая схема реакции галогенида индия с $P(TMS)_3$. Реакция идет через образование интермедиата с последующим поэтапным удалением триметилсилилгалогенида, причем его удаление является лимитирующей стадией. Предположение о данной схеме протекания реакции основано на термогравиметрическом анализе и хорошем совпадении изменения массы со всеми промежуточными продуктами [50–52].

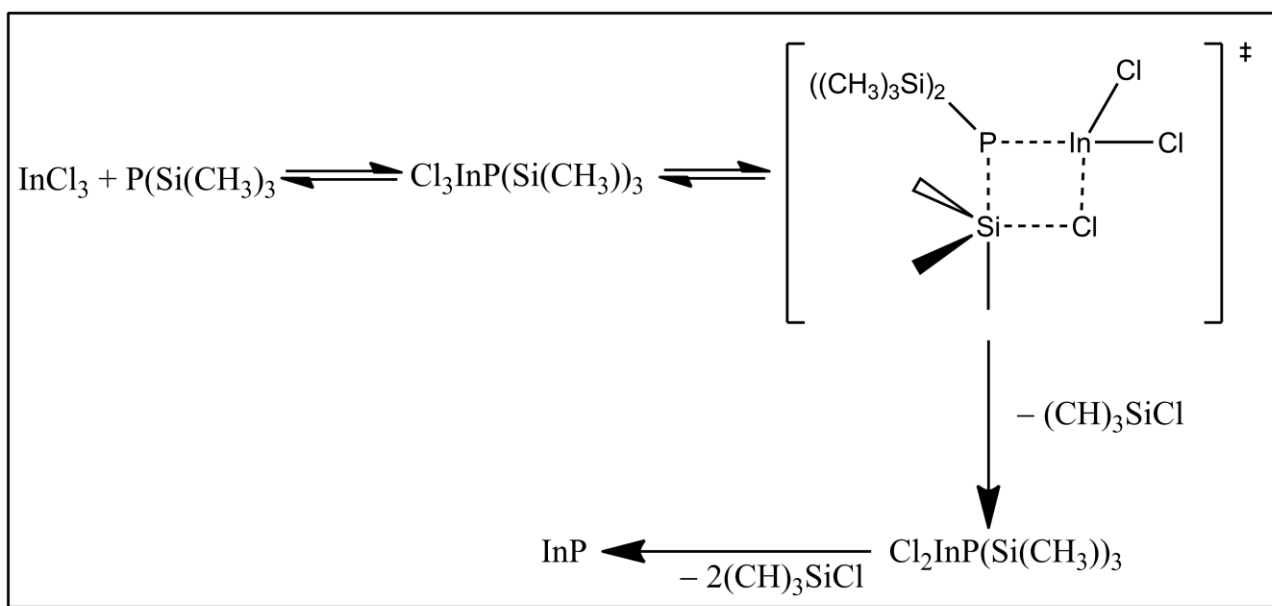


Рисунок 1.5. Предполагаемый механизм реакции синтеза ККТ InP с $\text{P}(\text{TMS})_3$.

Другим существенным недостатком данного прекурсора является сложность использования, т.к. $\text{P}(\text{TMS})_3$ подвержен самовоспламенению и токсичен. В рамках представленных работ в качестве прекурсора фосфора использовался другой источник, а именно трис(диметиламин)фосфин $\text{P}(\text{DMA})_3$. Ввиду того, что данный прекурсор являлся основным, его особенности будут рассмотрены более детально. Данное соединение является более доступным и удобным на практике и позволяет получать ККТ с довольно низкой полидисперсностью. Впервые $\text{P}(\text{DMA})_3$ был предложен в 2004 году в работе [53] и хорошо показал себя позднее в работе [54]. Данный прекурсор отчасти является более требовательным по сравнению с $\text{P}(\text{TMS})_3$, так как требует использования координирующих аминов. В работе 2016 года [55] был предложен механизм реакции формирования связи In-P (рисунок 1.6) на основе $\text{P}(\text{DMA})_3$.

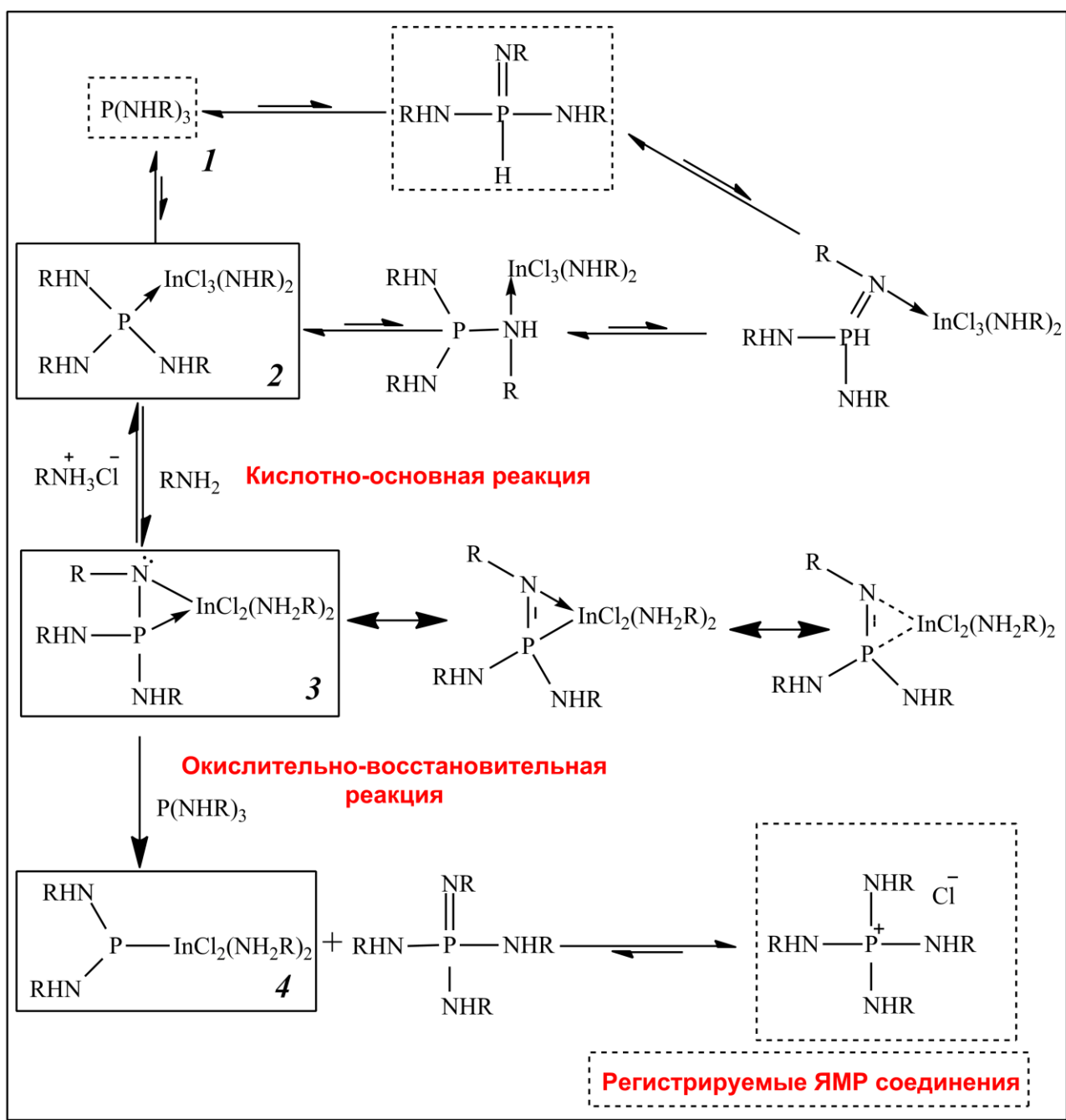


Рисунок 1.6. Предполагаемый механизм реакции синтеза ККТ InP с P(DMA)_3 . Адаптировано из [55].

Видно, что амины (RNH_2 на схеме) выступают важными соединениями, координирующими оба прекурсора, а также влияющими на переходные состояния между предполагаемыми интермедиатами. Важно отметить, что соединение 1 на схеме является продуктом взаимодействия P(DMA)_3 и координирующего амина. Также из данной схемы следует, что в результате

реакции на поверхности ККТ могут оставаться вторичные амины, связанные с фосфором и первичные амины, координированные на индий (соединение 4 на схеме). Ввиду того, что координированный амин имеет меньшую энергию связи, чем связь P–N, для соединения 4 основным каналом последующей реакции будет присоединение дополнительного фосфора. Таким образом можно ожидать что итоговая поверхность ККТ InP будет богата вторичными аминами. Дополнительно можно сделать вывод, что максимальный выход реакции по продукту будет при соблюдении мольного отношения между In:P:RNH₂ как 1:4:12, что было экспериментально подтверждено в работе. В статье подчеркивается, что роль аминов здесь является двойной, т.к. они переводят прекурсор фосфора в активную форму и координируют прекурсор индия. Наконец, можно выделить скорость-лимитирующую стадию, которой является формирование связи In–P. Такой вывод можно сделать из того, что все остальные реакции являются либо обратимыми реакциями присоединения, либо обратимыми изменениями между таутомерами и, следовательно, имеют низкий активационный барьер.

Примечательно, что также в 2016 году другой группой была опубликована работа [42], в которой также подробно исследовался механизм реакции. Предложенный в этой работе механизм отличается в некоторых аспектах, но координирующий амин в описываемой авторами схеме играет такую же важную роль. Авторы также подчеркивают, что реакция синтеза InP начинается только после полной замены диметиламинных хвостов в P(DMA)₃ на длинноцепочечные амины.

Последним вопросом, требующим обсуждения в синтезе ККТ InP, является большое количество поверхностных ловушек, обусловленное плохим качеством поверхности ККТ [56–58], что приводит к существенному тушению люминесценции. Спектральный аспект будет обсужден в следующем разделе, сейчас же вкратце обсудим пути решения данной проблемы. Можно выделить два

основных подхода. Первый подход мало относится к настоящей работе и заключается в химической обработке поверхности, как правило плавиковой кислотой HF или фторидом аммония NH_4F [59, 60]. В работе [59] наблюдали десятикратный рост квантового выхода люминесценции и объясняли это заполнением фторид-ионами вакансий фосфора на поверхности InP. Второй подход заключается в наращивании оболочки широкозонного полупроводника. Как правило ими выступают оболочки ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, а также двойные оболочки ZnSe/ZnS [61–64]. В результате наращивания таких оболочек происходил значительный рост квантового выхода люминесценции – вплоть до 80% [42], а также росла устойчивость ККТ к воздействию воздуха. В литературе чаще встречается использование оболочки сульфида цинка, она же использовалась в рамках данной работы, поэтому обсудим процесс ее наращивания подробнее.

Как правило синтез ККТ InP с прекурсором $\text{P}(\text{DMA})_3$ и оболочкой ZnS подразумевает одновременную загрузку прекурсоров индия и цинка с последующими растворением в олеиламине и дальнейшем впрыске прекурсора фосфора. В качестве прекурсора цинка как правило выступают галогениды цинка либо цинковые соли карбоновых кислот [47, 65]. В качестве источника серы выступают молекулярная сера в триоктилфосфине [46], и додекантиол [66]. Прекурсор серы вводится после роста ККТ, причем в ряде работ допускается многократное введение прекурсоров цинка и серы [42, 46]. Авторы связывают данную процедуру с наращиванием более толстой оболочки. К сожалению, экспериментально данный факт подтвердить затруднительно ввиду низкого контраста снимков с просвечивающего электронного микроскопа, однако нельзя не отметить, что данная процедура повышает итоговый квантовый выход люминесценции.

В синтезе ККТ InP с прекурсором $\text{P}(\text{DMA})_3$ обсуждение выбора галогенидов индия и цинка можно объединить и в центр обсуждения удобно взять

упомянутую выше работу [42]. Здесь были проварьированы источники индия и цинка и было продемонстрировано влияние выбора галогена на итоговый размер ККТ и положение экситонного пика в спектре поглощения. В таблице 1.1 приведены результаты этого варьирования.

Таблица 1.1. Положение экситонного пика (в нм) ККТ InP в зависимости от источника In и Zn. Данные из работы [42].

Источник In	Источник Zn		
	ZnCl ₂	ZnBr ₂	ZnI ₂
InCl ₃	570	515	420
InBr ₃	550	450	410
InI ₃	520	440	400

Видно, что средний размер ККТ зависит не столько от источника индия, сколько от наличия крупных галогенид-анионов в источнике цинка. Авторы работы связывают это с растворимостью частиц и адсорбцией анионов на поверхности. Другим объяснением может быть взаимодействие источника цинка с прекурсором фосфора. При этом влияние галогенида индия можно объяснить равновесием между соединениями 2 и 3 на схеме (рисунок 1.6) и определяется константой равновесия между координирующим амином и галогенидом координирующего аммония, причем чем больше размер галоген-аниона, тем сильнее равновесие смещено в сторону амина и тем медленнее происходит формирование связи In–P.

1.3. Спектрально-люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек фосфида индия

Обсуждение спектральных свойств ККТ InP подразумевает под собой описание стационарных спектров поглощения и флуоресценции, кинетик затухания флуоресценции, квантовый выход флуоресценции и спектральные методы характеристики образцов.

Спектр поглощения ККТ определяется ее материалом и размером. Как обсуждалось выше, из-за квантово-размерного эффекта в полупроводниковых

нанокристаллах вместо зон возникают дискретные уровни. Сильнее всего это проявляется в длинноволновой области, где происходит сдвиг края поглощения в область больших энергий. Также в длинноволновой области плотность уровней минимальна и возникает выраженный экситонный пик. В коротковолновой части плотность уровней большая и существенных изменений в форме спектра поглощения не происходит. Коэффициент экстинкции в данной области меняется пропорционально объему нанокристалла, что имеет большое практическое значение: появляется возможность измерить концентрацию раствора ККТ зная лишь средний размер частиц и оптическую плотность раствора. Средний размер можно оценить по размерной кривой, представленной на рисунке 1.3. Подобная зависимость коэффициента экстинкции в коротковолновой области от размера применяется для большинства исследуемых ККТ, например для ZnS [67], CdS [67], CdSe [68, 69], PbS [70, 71], PbSe [71–73], CdTe [71, 74]. Для ККТ InP коэффициент пропорциональности между коэффициентом экстинкции и объемом ККТ можно найти по данным статьи [60].

Форма спектров люминесценции ККТ имеет мало особенностей. Можно отметить, что для ККТ InP характерен сравнительно небольшой стоксов сдвиг (около 25 нм). Заметно отличие в спектрах люминесценции ККТ InP и InP/ZnS. На рисунке 1.7 представлены спектры флуоресценции для ККТ без оболочки (рис. 1.7а) и с оболочкой (рис. 1.7б). Видно, что в случае не покрытых оболочкой ККТ в длинноволновой части спектра люминесценции наблюдается широкий пик. Этот пик принято называть пиком ловушечной люминесценции, и его природа кроется в захвате возбуждения на энергетические ловушки в ККТ. Наличие же оболочки позволяет наблюдать ярко выраженную экситонную флуоресценцию.

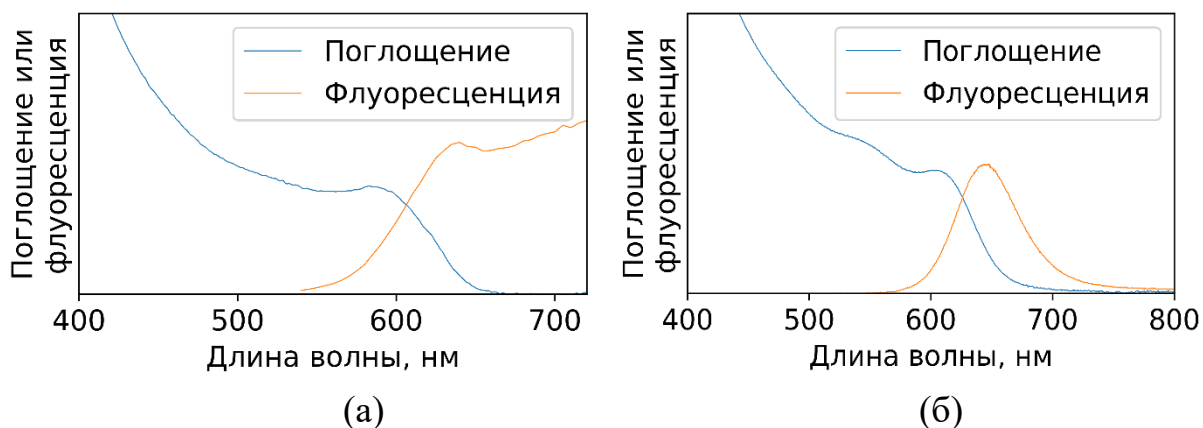


Рисунок 1.7. Спектры люминесценции ККТ InP (а), и ККТ InP/ZnS (б).

Существенным отличием ККТ от молекулярных люминофоров является кинетика затухания флуоресценции. Излучательная константа в первую очередь определяется материалом и слабо меняется с размером [75]. В первом приближении ее можно считать одинаковой для разных образцов ККТ. Безызлучательная константа не имеет одного значения и имеет распределение. Это обусловлено тем, что разные ККТ в ансамбле имеют разные дефекты и энергетические ловушки электронов и дырок, в следствие чего каждая отдельная ККТ имеет свое время жизни. Такое поведение приводит к хаотичному во времени изменению квантового выхода люминесценции и имеет название «блинкинг» или мерцание люминесценции [76–79]. На рисунке 1.8 приведен пример проявления блинкинга в люминесценции единичных ККТ CdSe и CdSe/ZnS. В таких случаях часто используется терминология, что квантовая точка находится в состоянии “ON”, то есть состоянии способному к излучению и в состоянии “OFF”, когда возбуждение в ней гибнет по безызлучательным механизмам.

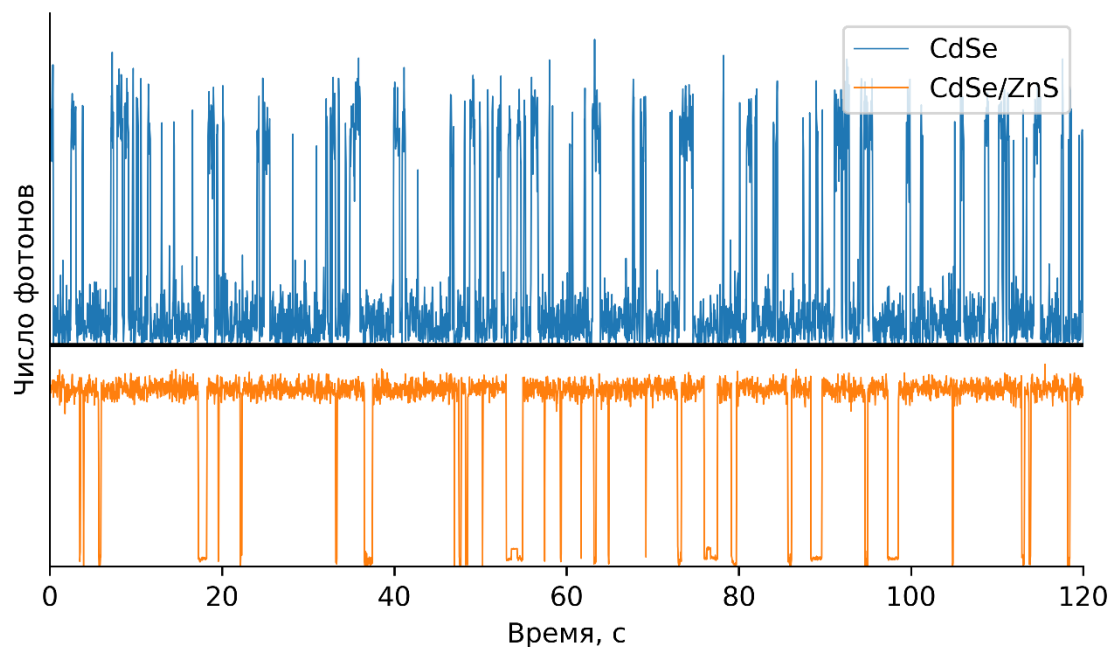


Рисунок 1.8. Временная зависимость интенсивности люминесценции одиночных нанокристаллов CdSe и CdSe/ZnS. Адаптировано из [76].

На рисунке 1.9 приведено типичное распределение времен жизни для ККТ InP/ZnS, которое было получено ранее в лаборатории фотоники наноразмерных структур ФИЦ ПХФ и МХ РАН [80]. Видно, что независимо от длины волны наблюдения форма распределения времен жизни примерно сохраняется: сильно уширенный пик на 3–4 нс и более узкий пик в районе 35 нс. Следует отметить, что кинетика затухания люминесценции в таких образцах далека от моноэкспоненциальной.

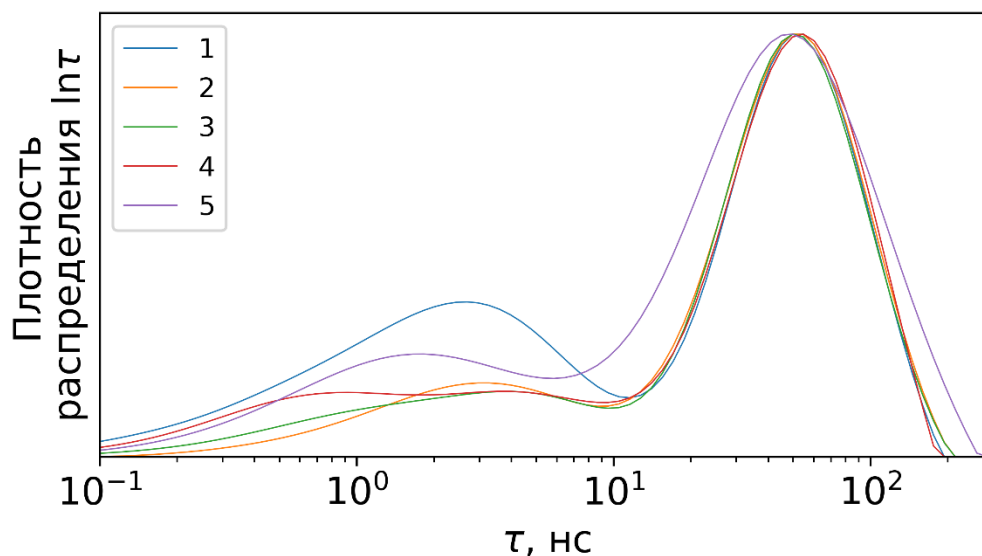


Рисунок 1.9. Распределения логарифма времени спада люминесценции ККТ InP@ZnS при наблюдении на длине волны 655 нм. на разных стадиях отмытки. Распределения нормированы на высоту пика при ~ 35 нс. Возбуждение люминесценции осуществлялось на длине волны 470 нм, ширина импульсной характеристики (IRF) на полувысоте составляла при этом 185 пс. Построено по экспериментальным данным от авторов работы [80].

Единственный способ добиться моноэкспоненциальной кинетики (или близкой к ней) затухания люминесценции является достижение высокого квантового выхода люминесценции образца ($>80\%$). В предыдущем разделе были описаны химические способы увеличения квантового выхода: обработка поверхности фтороводородом и наращивание оболочки. Также можно упомянуть фотохимический отжиг, предложенный в работе [81], где ККТ обрабатывали УФ-излучением с длиной волны 365 нм и мощностью 400 Вт в течение восьми часов.

Рекордных показателей – с квантовым выходом люминесценции выше 90% с пиками люминесценции в диапазоне 530–630 нм – удавалось достигать на ККТ с двойными оболочками, где сперва на ККТ InP наращивалась оболочка ZnSe, а потом дополнительная оболочка ZnS [82–89]. В работе [90] было наглядно продемонстрировано, что наращивание смесевой оболочки $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ позволяет

не только увеличить квантовый выход, но и сохранить малое уширение спектральных полос. Причем состав этой смесевой оболочки определяется размером ККТ: для больших ККТ InP с пиком люминесценции >600 нм промежуточная оболочка состоит из чистого селенида цинка, тогда как для ККТ с пиком люминесценции короче 500 нм максимальный квантовый выход обеспечивает оболочка из чистого сульфида цинка.

Завершить данный раздел можно описанием спектральных методов характеристики образцов. Выше было описано использование размерной кривой, представленной на рисунке 1.3. Аппроксимационная функция для нее:

$$\frac{\lambda_{\max}}{\lambda} = 1 + \frac{d_0}{d}, \quad (1.8)$$

где $\lambda_{\max} = 1035$ нм и $d_0 = 2.414$ нм, λ – положение экситонного пика в спектре поглощения, d – диаметр нанокристаллов. Знание размера позволяет оценить коэффициент экстинкции в коротковолновой части спектра и измерить концентрацию раствора.

В лаборатории фотоники наноразмерных структур ФИЦ ПХФ и МХ РАН был разработан метод, позволяющий находить профиль неоднородного уширения из анализа матрицы «возбуждение–люминесценция». Такие матрицы активно использовались в рамках данной работы. Они представляют собой зависимость интенсивности люминесценции как функцию от двух переменных: длины волны возбуждения и длины волны наблюдения. Напомним, что в приближении быстрой деполяризации полное описание функции люминофора есть зависимость интенсивности от трех переменных: длины волны возбуждения, длины волны наблюдения и времени наблюдения люминесценции после импульсного возбуждения. Матрицы «возбуждение–люминесценция» являются интегралом от функции люминофора по времени и потому очень важны для описания образцов. В случаях, когда профиль неоднородного уширения ККТ близок к нормальному, экситонный пик на этой матрице можно описать двумерным гауссианом, а его

срез будет эллипсом, геометрическая характеристика которого даст величину неоднородного уширения. Подробно методика описана в работе [91]. Дифференциал размерной кривой (1.8) позволяет связать неоднородное уширение и полидисперсность образца:

$$\frac{\delta d}{d} = \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\max}}\right)^{-1} \frac{\delta \lambda_0}{\lambda}, \quad (1.9)$$

где $\delta d/d$ – полидисперсность образца, $\delta \lambda_0$ – неоднородное уширение полосы люминесценции, λ – положение пика люминесценции.

1.4. Допированные коллоидные квантовые точки

Допирование квантовых точек некоторыми переходными элементами приводит к появлению дополнительной полосы люминесценции. Данный процесс можно рассмотреть как подход к созданию нового гибридного типа люминофоров, основанного на объединении поколений кристаллофосфоров и квантовых точек. В связи с этим интересно обсудить различия в механизмах излучения этих поколений люминофоров.

Напомним, что кристаллофосфоры представляют собой матрицу широкозонного полупроводника с введёнными в них люминесцирующими ионами d - или f -элементов. Спектр поглощения кристаллофосфоров задается полупроводниковой матрицей; из-за малого сечения поглощения вклад примесных ионов пренебрежимо мал. Спектр люминесценции определяется в первую очередь выбранной примесью, причем излучательные линии примеси являются достаточно широкими для d -элементов и узкими для f -элементов. В кристаллофосфорах возможно два механизма излучения. Первый – рекомбинационный, возникающий в результате поглощения фотона матрицей и разделения зарядов. Такой механизм наблюдается, когда ионизируются центры излучения. В таком случае кинетика затухания люминесценции будет иметь вид кинетики затухания второго порядка. В случаях, когда примесные центры не

ионизируются, а возбуждаются, кинетика затухания имеет экспоненциальный характер, как у молекулярных люминофоров.

В случаях, когда на кристаллофосфор накладывается квантово-размерный эффект, проявляется интересная картина, которая хорошо видна на ККТ InP:Mn: в одних случаях видна только собственная люминесценция ККТ, а в других видна двойная люминесценция ККТ и примеси [6, 92–94], хотя марганец входит в состав ККТ во всех случаях. Вероятно, это связано с тем, что существует некоторая размерная зависимость. Так, для ККТ CdSe:Mn и для ККТ больше определенного размера примесная люминесценция не наблюдается [95]. Позже нами была количественно описана такая зависимость для ККТ InP:Mn/ZnS [6], что подробно будет представлено в главе 5.

Для ККТ InP:Mn подробно исследовались ферромагнитные свойства нанокристаллов [96, 97]. Магнитное упорядочение наблюдалось при температурах ниже ~ 40 К в первом случае и ниже ~ 25 К во втором. В то же время в работе [98] нанокристаллический InP:Mn не проявлял ферромагнетизма. Вероятно, различная локализация ионов марганца (в объёме ядра или в приповерхностной области) ведёт к отличающемуся локальному окружению ионов и, как следствие, к разному оптическому и магнитному отклику. Стоит отметить, что разная локализация может влиять и на фотолюминесцентные свойства, в частности на положение пика люминесценции примеси и константу переноса возбуждения с ядра на примесь.

Фотолюминесцентные свойства нанокристаллов InP:Mn изучались в работах [92, 94, 99–102]. Нанокристаллы в этих исследованиях были покрыты оболочкой сульфида цинка, которая используется для повышения квантового выхода люминесценции: так же, как и для нелегированных наночастиц InP [103]. Основным результатом этих работ состоит в том, что спектры фотолюминесценции нанокристаллов InP:Mn/ZnS состоят из двух полос: одна из них имеет пик при 500 ± 20 нм и связана с собственной флуоресценцией фосфида индия, а вторая

имеет пик при 587 ± 5 нм и связана с переходом иона Mn^{2+} из нижнего возбуждённого состояния $^4\text{T}_1$ в основное состояние $^6\text{A}_1$ [104–110]. Этот переход запрещён по спину, из-за чего примесная люминесценция имеет время жизни порядка 1 мс. Ион Mn^{2+} в этих экспериментах возбуждается за счёт переноса энергии возбуждения от квантовой точки. Перенос происходит очень быстро по сравнению с излучательными распадами возбуждённых состояний квантовых точек и иона Mn^{2+} : в работе [101] методом фемтосекундной спектроскопии наведённого поглощения пришли к выводу, что характерное время этого процесса гораздо быстрее характерных излучательных времен ККТ (десятки наносекунд) и примеси (единицы миллисекунд) и составляет ~ 51 пс, при этом механизм данного переноса неизвестен.

Важным фактором формирования люминесцентных свойств нанокристаллов InP:Mn является возможность замедленной собственной флуоресценции из-за переноса возбуждения с примесного иона обратно на уровни самой квантовой точки [101]. В работе [111] аналогичное явление наблюдали для наночастиц ZnSe:Mn/ZnCdSe и предложили описывающую его кинетическую схему. В главе 4 представлен подробный теоретический анализ трехуровневой схемы, которую можно использовать как базис для описания замедленной флуоресценции отдельных ККТ.

2. Методы исследований и характеристики образцов

В работе исследовались образцы ККТ InP , InP/ZnS и InP:Mn/ZnS . Все образцы были получены методом высокотемпературного коллоидного синтеза, подробное описание методик приведено в главе 3. Для характеристики образцов использовались методы стационарной спектрофотометрии, стационарной и времязрешенной спектрофлуориметрии, электронного парамагнитного резонанса и спектроскопии «зондирования–накачки». Подробное описание методик синтеза и результаты характеристики растворов представлены в главе 3.

В данной главе изложены подходы, использованные и частично опубликованные в статьях [6, 112–115].

2.1. Стационарные спектрофотометрия и спектрофлуориметрия

Стационарные спектры поглощения измерялись с помощью спектрофотометров JASCO V-770 и Shimadzu UV3101PC. Стационарные спектры флуоресценции и матрицы возбуждение–люминесценция измерялись на спектрофлуориметре JASCO FP-8300, в котором предусмотрены коррекция спектра источника возбуждения и чувствительности детектирующей системы, а также автоматическая установка фильтров, блокирующих свет высших порядков дифракции на монохроматорах прибора, а также на спектрофлуориметрах Shimadzu RF-6000 и PerkinElmer LS 55. Оба прибора дают спектры, скорректированные на спектральную чувствительность детектирующей системы и спектр возбуждающего излучения. Номинальные ширины полос пропускания монохроматоров возбуждения и наблюдения составляли по 3 или 5 нм для нанокристаллов InP:Mn/ZnS и по 3 нм для нанокристаллов InP/ZnS.

При измерениях на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 на путях возбуждающего и детектируемого света вручную устанавливались оптические фильтры, не пропускающие свет высших порядков дифракции на монохроматорах прибора, а для устранения искажений из-за рэлеевского и рамановского рассеяний все спектры корректировались путём вычитания из них спектров, записанных в идентичных условиях для чистого растворителя. То же самое делалось для матриц возбуждение–люминесценция. Спектрофлуориметр Shimadzu RF-6000 возбуждает образец и наблюдает его излучение непрерывно. Таким образом, в выдаваемые им данные вносят вклад все виды излучений, к которым чувствителен его детектор: рассеяние, флуоресценция, фосфоресценция, замедленная флуоресценция и т.д.

В спектрофлуориметре PerkinElmer LS 55 на пути возбуждающего света автоматически устанавливался оптический фильтр для устранения высших

порядок дифракции. Других фильтров с этим прибором не использовалось. Спектрофлуориметр PerkinElmer LS 55 использовался в режиме «флуоресценция». В этом режиме он возбуждает образец импульсами света с шириной на полувысоте менее 10 нс, интегрируя сигнал с детектора в течение 80 нс, в пределах которого находится возбуждающий импульс. Интервал между возбуждающими импульсами составляет 20 мс. Сигнал с детектора в момент перед возбуждающим импульсом используется для коррекции темнового тока. Таким образом, вся фотолюминесценция с временем жизни более 80 нс, включая фосфоресценцию, была эффективно исключена из регистрируемых спектров.

Все описанные измерения проводились в стандартных флуоресцентных кварцевых кюветах с внутренним квадратным сечением $1\text{ см} \times 1\text{ см}$ при комнатной температуре без термостатирования. Люминесцентные измерения проводились с соблюдением стандартного требования низкой оптической плотности на длинах волн возбуждения и наблюдения.

2.2. Времяразрешенные спектры люминесценции

Измерения кинетик затухания флуоресценции проводили на времяразрешённом спектрофлуориметре «FluoTime 200», подключённом к счётчику импульсов «PicoHarp 300» (PicoQuant GmbH). В качестве источника возбуждения использовались полупроводниковый лазер с длиной волны 372 нм. Длительность импульса переходной приборной функции (IRF) на полувысоте составляла 70 пс. Характерное значение величины дрейфа положения пика IRF за время эксперимента составляло 15 пс. Период следования импульсов был равен 4 нс или 33 нс. При измерении образцов количество срабатываний фотоэлектронного умножителя в расчёте на один возбуждающий импульс не превышало 0.024. Путём регистрации кинетик затухания при различных длинах волн наблюдения были получены времяразрешённые спектры флуоресценции наночастиц. Для того, чтобы отсеять рэлеевское и рамановское рассеяния перед

детектором устанавливали фильтр ЖС11, прозрачный в области от 450 нм и непрозрачный в области более коротких длин волн.

Времяразрешенные спектры флуоресценции были получены на времяразрешенном спектрометре Fluotime 300 (Picoquant). Лазер LDH-D-C-375 был использован в качестве источника возбуждения ($\lambda_{\text{ex}}=375$ нм). При измерении времен больше 20 мкс прибор работал в режиме мультиканального масштабирования (Multi-Channel scaling, MCS), при этом для возбуждения использовались не одиночные импульсы, а их «очередь» (burst). Частота следования импульсов выбиралась максимально возможной. Регулируя частоту повторения «очереди» и количество импульсов в них, можно было задавать длительность вспышки света. Форма фронта такой вспышки определяется характеристиками одиночного импульса, ширина на полувысоте для которого составляла около 40 пс. При этом эффективный возбуждающий сигнал можно было рассматривать как прямоугольный.

2.3. Кинетики затухания флуоресценции

Кривые затухания флуоресценции измерялись сотрудником отдела нанофотоники ФИЦ ПХФ и МХ РАН Назаровым Валерием Борисовичем с помощью специально сконструированной установки в диапазоне от ~0.7 до 30 мс. Возбуждение осуществлялось светодиодом UVTOP355, излучающем в диапазоне длин волн от 355 до 375 нм с пиком при 365 нм. Питание светодиода осуществлялось от генератора Г5-63 периодическими прямоугольными импульсами с длительностью ~0.7 мс и периодом повторения 30 мс. Полное время накопления сигнала составило 256 мс. Световые импульсы от светодиода подавались на образец через светофильтр УФС5 толщиной 2 мм, хорошо пропускающий свет в диапазоне от ~260 до ~380 нм и почти не пропускающий свет в диапазоне от ~400 до ~600 нм, а также через светофильтр ПС11 толщиной 2 мм, хорошо пропускающий свет в диапазоне от ~240 до ~440 нм и почти не пропускающий свет в диапазоне от ~540 до ~630 нм. Сигнал флуоресценции от

образца проходил через светофильтр ОС14 толщиной 3 мм, не пропускающий свет с длинами волн менее ~560 нм и хорошо пропускающий свет с длинами волн более ~600 нм, и затем регистрировался с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79 (область спектральной чувствительности: 300–830 нм). В результате измерения было получено восемь кинетик затухания длительностью по 30 мс, которые были сложены между собой. Эта сумма затем была аппроксимирована в рамках трёхэкспоненциальной модели с учётом прямоугольной формы возбуждающего импульса по формуле

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\theta(t-t_0)}{t_2-t_1} \sum_{i=1}^3 a_i \exp\left(-\frac{t_0-t}{\tau_i}\right) dt_0 =$$

$$= \frac{\theta(t-t_1)}{t_2-t_1} \sum_{i=1}^3 a_i \tau_i \left(\exp\left(\min\left(\frac{t_2-t}{\tau_i}, 0\right)\right) - \exp\left(-\frac{t_1-t}{\tau_i}\right) \right), \quad (3.1)$$

где t есть время, t_1 есть время начала импульса, t_2 есть время окончания импульса, $\theta(x)$ есть функция Хевисайда (равная нулю при $x < 0$ и единице при $x \geq 0$), τ_i и a_i есть соответственно время жизни и предэкспоненциальный множитель i -ой компоненты.

2.4. ЭПР-спектроскопия

Спектры ЭПР были получены сотрудником отдела строения вещества ФИЦ ПХФ и МХ РАН Акимовым Александром Владимировичем на спектрометре Bruker Eleksys E500, работающим в X-диапазоне. Образцы нанокристаллов InP/ZnS и InP:Mn/ZnS в толуоле в различной концентрации сначала замораживались в ампуле в жидком азоте с образованием стеклообразного образца, а затем быстро переносились в гелиевый проточный криостат спектрометра ЭПР. Все измерения ЭПР проводились при температуре 5 К. Частота модуляции составляла 100 кГц. Амплитуда модуляции и микроволновая мощность выбирались достаточно низкими, чтобы исключить влияние на форму линии спектров или эффектов насыщения.

2.5. Спектроскопия «зондирования–накачки»

Спектры наведённого поглощения измерялись методом фемтосекундной накачки с зондированием суперконтинуумом сотрудниками ЦКП ФИЦ ХФ РАН Айбушем Арсением Валерьевичем, Шелаевым Иваном Викторовичем и Гостевым Федором Евгеньевичем при личном участии автора. Лазерные импульсы от задающего генератора (800 нм, 80 МГц, 80 фс, Tsunami, Spectra-Physics, USA) усиливались регенеративным усилителем (Spitfire, Spectra-Physics, USA) для получения частоты импульсов 100 Гц. Усиленные импульсы расщеплялись на два пучка. Первый пучок, использовавшийся для получения импульса накачки, преобразовывался параметрическим усилителем (TOPAS-WHITE, Light-Conversion, Lithuania), сжимался и использовался для генерации второй гармоники в диапазоне длин волн 350–450 нм; типичная длительность импульса накачки составляла ~50 фс, энергии импульсов лежали в диапазоне 10–100 нДж. Второй пучок, использовавшийся для генерации пробного импульса, фокусировался на заполненную водой ячейку из плавленого кварца для генерации широкого суперконтинуума в диапазоне от 400 до 800 нм. Импульсы накачки и зондирования разносились во времени с помощью управляемого компьютером каскада задержки. Диапазон задержек составлял от 0 фс до 0.5 нс. Далее они объединялись и фокусировались на ячейке с характерной длиной ~0.5 мм между окнами из плавленого кварца толщиной ~0.2 мм. Импульсы накачки и зондирования имели диаметры ~0.2 мм и ~0.13 мм соответственно. Относительные поляризации импульсов накачки и зондирования выставлялись под углом 54.7° (магический угол). После прохождения образца суперконтинуум разлагался спектрометром (Acton SP-300, Roper Scientific, USA) и регистрировался EMCCD-камерой (Newton-970, Andor, Oxford Instruments, UK) в многоканальном режиме. Разностные спектры поглощения $\Delta A(t, \lambda)$, где ΔA есть изменение оптического поглощения, t есть время задержки, а λ есть длина волны, записывались в диапазоне 400–700 нм. Измеренные спектры были

скорректированы на дисперсию групповой скорости суперконтинуума. Накачка осуществлялась на длинах волн 425 нм и 360 нм. Оптическая плотность исследуемых образцов на длине волны 425 нм составляла примерно 0.5, а на длине волны 360 нм – примерно 1.3.

2.6. Методы и подходы к характеристизации образцов

Для характеристики образцов использовались методы стационарной спектрофотометрии, стационарные матрицы «возбуждение–люминесценция» и матрицы времяразрешенных спектров люминесценции.

Положение экситонного пика в спектре поглощения использовалось для оценки среднего диаметра в ансамбле ККТ с помощью размерной кривой (1.8). Ширина пика поглощения выступала в качестве индикатора ширины распределения по размерам – сильно уширенный пик в спектре поглощения свидетельствует о широком распределении по размерам.

Люминофор в виде ансамбля квантовых точек по своим спектрально-кинетическим характеристикам существенно отличается от молекулярного люминофора: например, имеет разные спектры и квантовый выход люминесценции при разных длинах волн возбуждения и немонотонную кинетику затухания люминесценции. В связи с этим отдельный спектр люминесценции или отдельная кинетика затухания не описывают образец в полной мере и необходимо использование более сложных методов характеристики образцов. Обычно для полноценного описания ансамбля квантовых точек образцы следует рассматривать как смесь большого количества люминофоров и использовать соответствующие подходы, описанные ниже.

Для описания стационарной люминесценции используются матрицы «возбуждение–люминесценция» – интенсивность люминесценции как функции двух переменных: длины волны возбуждения и длины волны наблюдения. В результате регистрации такой матрицы становится возможным более детальное исследование образцов и описание ряда сложных процессов, включая перенос

возбуждения. Для наглядности на верхних панелях рисунка 2.1 приведены спектры поглощения и люминесценции модельных молекулярных люминофоров, а на нижних панелях – соответствующие матрицы «возбуждение–люминесценция». Срез такой матрицы по горизонтали даёт спектр люминесценции на определенной длине волны возбуждения, а по вертикали – спектр возбуждения на определенной длине волны наблюдения.

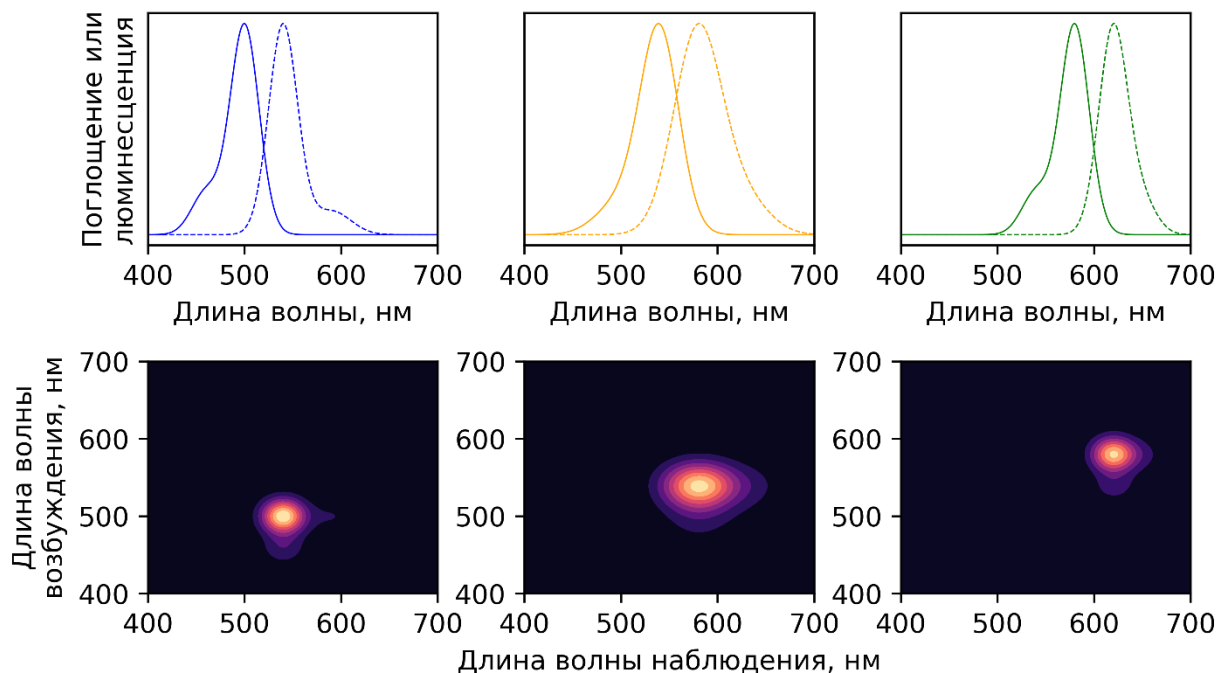


Рисунок 2.1. Спектры поглощения и люминесценции модельных молекулярных люминофоров (верхний ряд) и соответствующих им матриц «возбуждение–люминесценция» (нижний ряд).

В случае квантовых точек важной является область экситонного пика, находящаяся рядом с линией $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}}$. При построении матрицы таким образом, чтобы эта линия шла под углом 45° , степень растянутости экситонного пика содержит информацию о величине неоднородного уширения и степени полидисперсности образца (Рисунок 2.2) [91, 116].

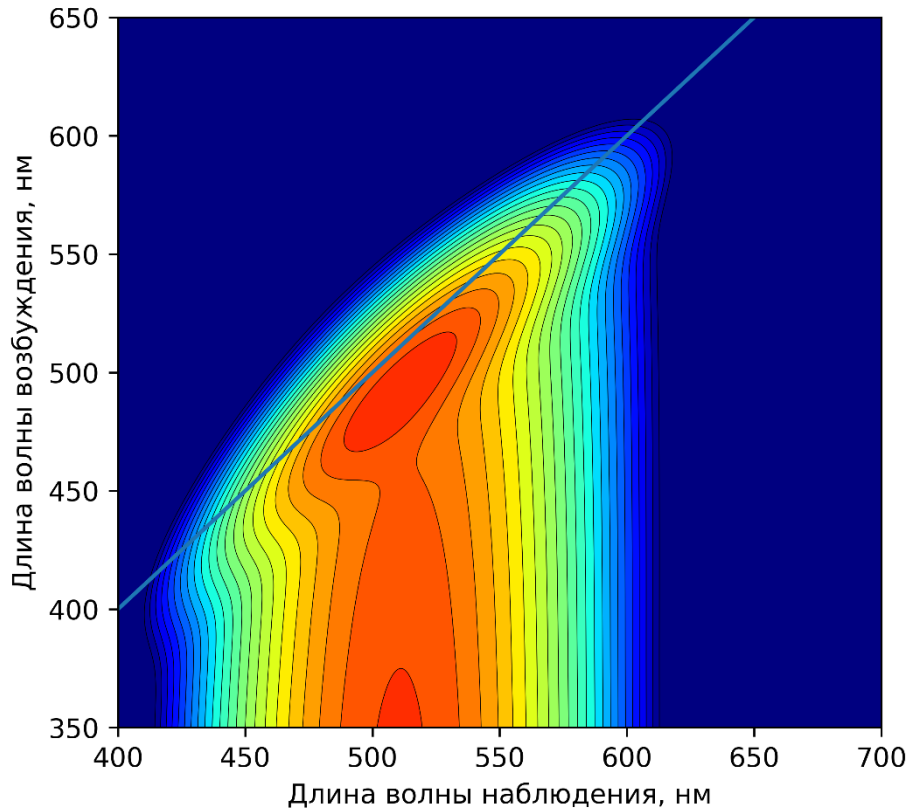


Рисунок 2.2. Матрица возбуждение-люминесценция ККТ. Синяя линия соответствует $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}}$.

В нашем случае это не работает в полной мере из-за переноса возбуждения с ККТ на примесной ион и искажения формы экситонного пика. В результате этого подходы, предложенные в статьях [91, 116] не могут быть корректно использованы, так как рассматривают экситонный пик в приближении двумерного гауссиана.

Экситонный пик также искажен рэлеевским рассеянием. Оно было удалено по следующему алгоритму. Для каждого спектра f и функции весов w , приписываемых точкам спектра, рассчитывалась такая функция g с коэффициентом сглаживания k , чтобы интеграл от выражения $w/2 \times (g - f)^2 + k(g'')^2$ по длине волны был минимальным. В области пика рэлеевского рассеяния веса принимались равными нулю. В результате такой минимизации область пика рэлеевского рассеяния аппроксимировалась примерно линейно, а оставшаяся часть спектра немного сглаживалась. Данная процедура не является идеальной и

сохраняет некоторые артефакты, но в последующей работе оказалась достаточной.

В связи с тем, что важно иметь хотя бы полуколичественное представление о распределении по размерам, для всех матриц «возбуждение–люминесценция» была проделана процедура, позволяющая получить характеристику образца, связанную с распределением по размерам – фрагмент распределения по энергиям. Для получения этой характеристики использовалась следующая логика: интенсивность люминесценции вдоль линии $\lambda_{ex} = \lambda_{em}$ после вычета рассеяния примерно дает спектр 0–0-переходов в ансамбле ККТ, который при температуре 0 К с хорошей точностью соответствовал бы распределению ККТ по энергиям. Предлагаемая процедура является менее точной, по сравнению с тем, что предлагается в работах [91, 116], но позволяет увидеть ключевые особенности и форму распределения по энергиям для флуоресцирующих ККТ без сложной обработки. Данный подход по своей логике близок к подходу синхронного сканирования (synchronous scan), используемого для анализа смеси люминофоров. Отличие состоит в том, что при синхронном сканировании устанавливается значимая величина сдвига (вплоть до нескольких десятков нанометров), тогда как в нашем случае рассматривается спектр при сдвиге ноль нанометров и после вычета рассеяния.

Для наглядности рассмотрим модельную матрицу «возбуждение–люминесценция» (Рисунок 2.3) для смеси люминофоров, представленных выше на рисунке 2.1. На правой нижней панели приведен спектр возбуждения на длине волны наблюдения 560 нм, а на верхней левой панели – спектр люминесценции при длине волны наблюдения 525 нм. Общей проблемой для интерпретации этих спектров является уширение линий, обусловленное тем, что это смесь люминофоров. Для облегчения интерпретации можно использовать спектры синхронного сканирования – спектры идущие параллельно линии $\lambda_{ex} = \lambda_{em}$. На правой верхней панели серый спектр отражает синхронный спектр со сдвигом

40 нм, а красный со сдвигом 0 нм. В обоих случаях заметно разрешаются пики и становится возможным идентифицировать соединения. В случае квантовых точек это становится особо актуальным ввиду дисперсии по размерам.

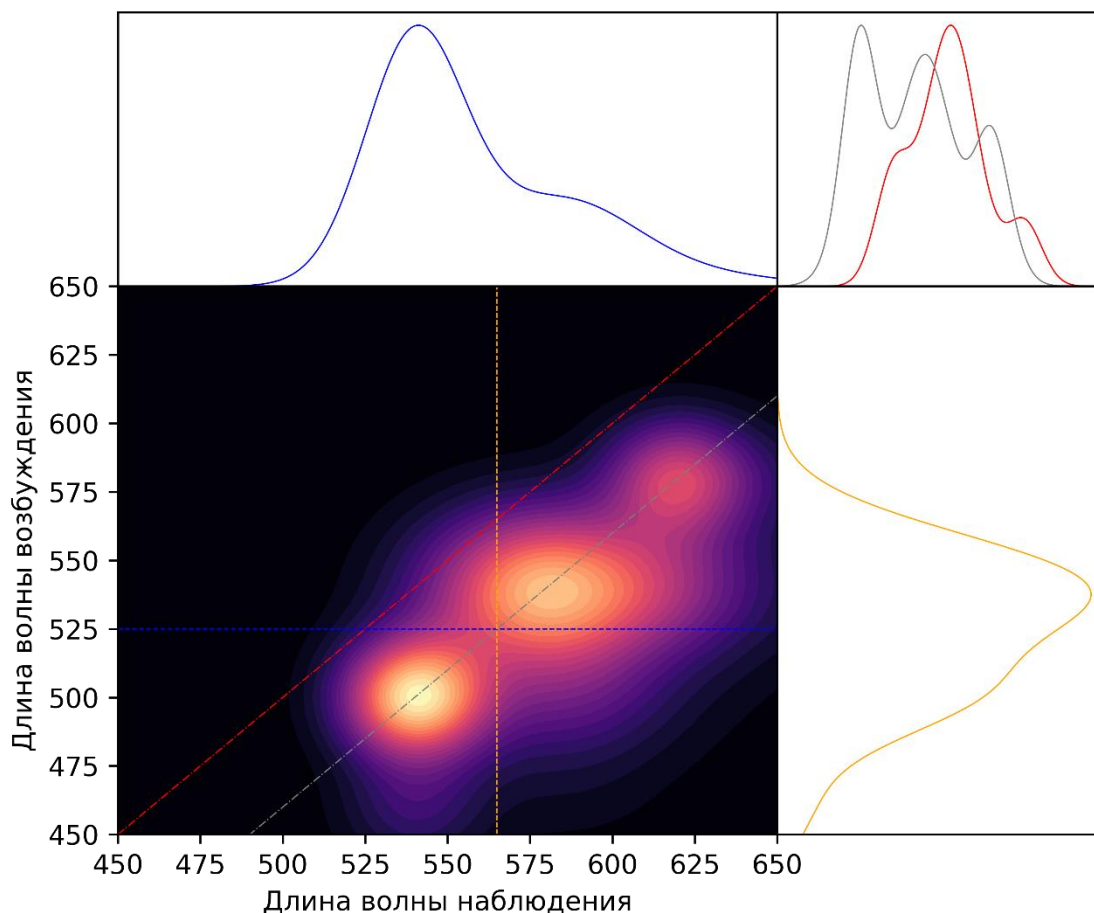


Рисунок 2.3. Модельная матрица «возбуждение–люминесценция» для смеси люминофоров, приведённых на рисунке 2.1. На правой нижней панели оранжевый спектр соответствует спектру возбуждения на длине волны 560 нм. На верхней панели синий спектр соответствует спектру люминесценции на длине волны возбуждения 525 нм. Красный и серый спектры – спектры синхронного сканирования при сдвиге 0 нм и 40 нм соответственно.

С хорошей точностью связь между распределениями по размерам и энергиям можно описать следующим образом: распределение по размерам связано со спектром поглощения и размерной кривой (1.8), а спектр поглощения сдвинут относительно спектра 0–0-переходов на какую-то энергетическую величину, отражающую степень электрон–фононного взаимодействия.

Схематично взаимосвязь процессов поглощения и люминесценции, положение пиков в спектрах и энергия 0–0-перехода с электронной структурой люминофора описана на рисунке 2.4.

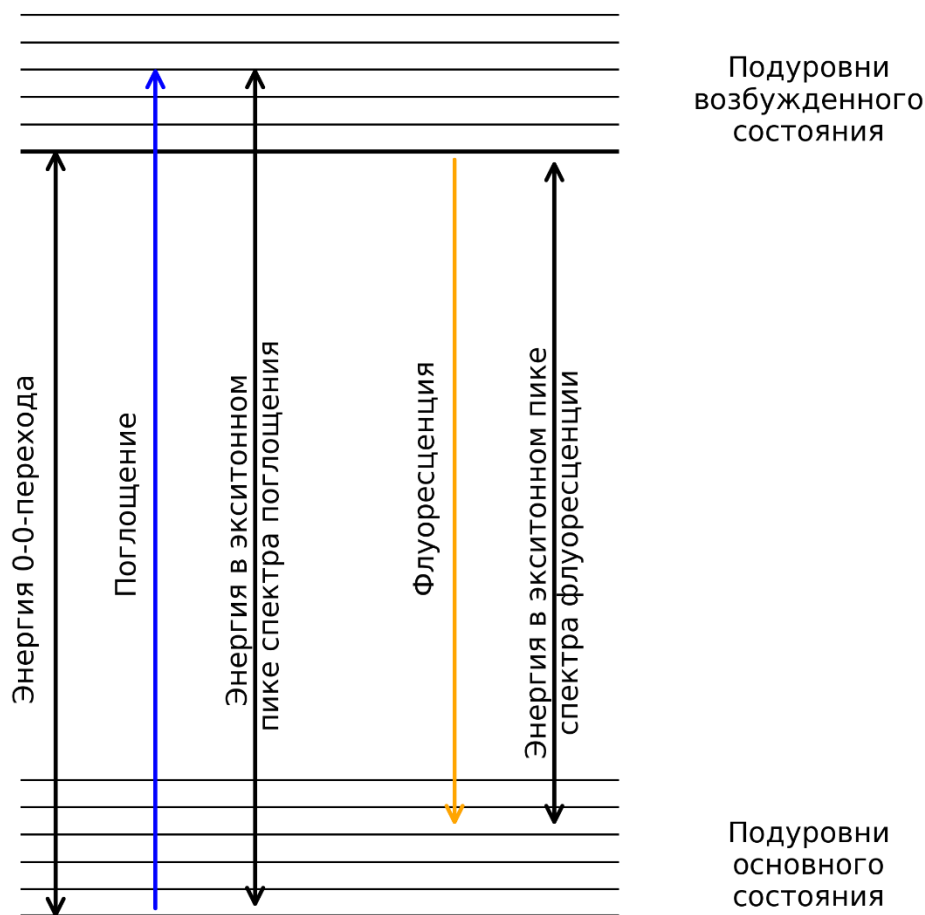


Рисунок 2.4. Схематичное описание процессов поглощения, люминесценции с электронной структурой люминофора.

Далее в работе основным подходом для описания распределения ККТ будет именно распределение по энергиям. При этом важно отметить, что получаемое распределение описывает только флуоресцирующие частицы и не описывает частицы, для которых реализуется перенос возбуждения. Учет данных частиц является нетривиальной задачей и связан с сильным наложением спектров друг на друга.

Для исследования процессов переноса возбуждения во времени измерялись матрицы времяразрешенной люминесценции: набор кинетик на разных длинах волн. Особенностью кинетик спада люминесценции ККТ является многоэкспоненциальный характер, обусловленный блинкингом. В работе исследовались кинетики затухания люминесценции на широком масштабе времен. Перейдем к описанию общей логики регистрации кинетик и их последующей обработки.

Большая часть кинетик спада люминесценции регистрировалась методом скоррелированного счёта одиночных фотонов (TCSPC). Для съёма данных принципиальны два набора параметров: во-первых, период повторения импульсов источника возбуждения ($T_{\text{геп}}$) и временная дискретизация данных (Δt , ширина временной ячейки); во-вторых, собственное временное разрешение прибора, определяемое инструментальной функцией отклика (IRF). После каждого импульса образец возбуждается и фиксируется время прилета фотона, попавшего на детектор. Таким образом копится гистограмма времен прилета фотонов. Ширина столбца гистограммы равна Δt ; количество столбцов гистограммы приблизительно равно $T_{\text{геп}}/\Delta t$. Срабатывания детектора включают сигнальные фотоны, пришедшие в пределах текущего периода; фотоны, испущенные позднее $T_{\text{геп}}$, которые в TCSPC сворачиваются по модулю $T_{\text{геп}}$ и попадают в ранние времена следующего периода; а также несигнальные события (в основном – темновые срабатывания детектора). Отсюда следуют два практических вывода. Во-первых, временные ячейки изначально равны по линейной шкале – в таком случае не видны процессы на малых временах. При переходе в логарифмический масштаб по времени эти процессы становятся видны, но плотность точек становится неоднородной. В связи с этим для всех флуоресцентных кинетик была проведена процедура перегруппировки данных в интервалы равной ширины в логарифмическом масштабе. Это позволило практически полностью избежать процедур по сглаживанию экспериментальных

изначально сильно зашумленных кривых. Во-вторых, если регистрируются фотоны, пришедшие позднее одного или нескольких периодов следования импульсов, то они учитываются в следующих периодах, и их вклад примерно равномерно распределяется по всем временным ячейкам. В предельном случае большого отношения времени жизни люминесценции к периоду следования возбуждающих импульсов это может выглядеть как постоянная добавка к гистограмме, неотличимая от фона. Схематично это проиллюстрировано на рисунке 2.5. Слева представлена зависимость кинетики спада для абстрактного люминофора с временем жизни 20 нс. Видно, что темновые срабатывания дают небольшую ровную добавку, а вклад фотонов, прилетевших после периода следования импульсов, немного завышает кинетику на коротких временах. Справа приведена кинетика спада для абстрактного люминофора с временем жизни 70 нс. Видно, что вклад темновых срабатываний сопоставим, а вклад от фотонов, прилетевших после периода следования импульсов, больше, но более пологий. Как было сказано выше, в предельном случае ($\tau \gg T_{\text{rep}}$) этот вклад может иметь ту же форму, что и фон. В рамках данной работы это является важным и было необходимо учитывать, поскольку большая часть времяразрешенных исследований была проведена на приборе «FluoTime 200», имеющего программное ограничение на максимальный период следования импульсов (33 мкс) и количество столбцов гистограммы (65536).

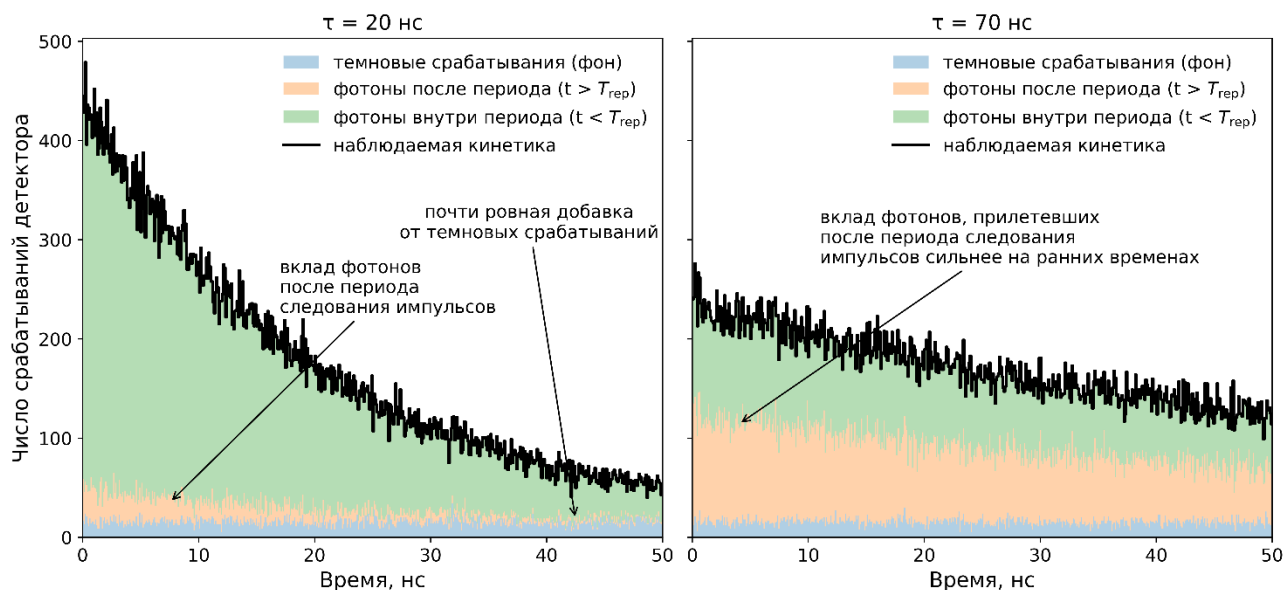


Рисунок 2.5. Иллюстрация вкладов разных типов фотонов в наблюдаемую кинетику спада люминесценции. Слева – кинетика спада для абстрактного люминофора с временем жизни 20 нс, справа – оно же для абстрактного люминофора с временем жизни 70 нс.

3. Синтез и характеристика коллоидных квантовых точек

Синтез допированных ККТ является довольно сложной задачей в связи с тем, что рост наночастиц происходит при довольно высоких температурах и примесной ион может не встроиться в решетку. Это связано с тем, что при высоких температурах легко происходит переход к наиболее термодинамически стабильному состоянию, заключающемуся в очищении полупроводника от примесей. В данной работе эту проблему удалось решить путем введения избытка соли марганца на стадии загрузки. В этой главе будут описаны процедура получения допированных ККТ и подтверждение факта допирования, после чего будут описаны и охарактеризованы все образцы допированных ККТ, рассматриваемые в работе.

3.1. Методика синтеза допированных квантовых точек и подтверждение факта допирования

В данной главе частично изложены результаты, опубликованные в статье [6].

Для синтеза и дальнейшего исследования нанокристаллов InP:Mn/ZnS (образец *I*) и InP/ZnS (образец *I.I*) типа ядро/оболочка были использованы следующие реактивы: хлорид индия (III) (99.995%, «Acros Organics»), иодид цинка (безводный, 99.999%, «Sigma-Aldrich»), бромид марганца (II) (безводный, 98%, «Sigma-Aldrich»), трис(диметиламино)фосфин (97%, «Sigma-Aldrich»), олеиламин (80–90%, «Acros Organics»), 1-додекантиол (98%, «Sigma-Aldrich»), 1-октадецен (technical grade, 90%, «Sigma-Aldrich»), гексан (96% HPLC grade, «Sharlau»), этанол (ХЧ, «Химмед») и толуол (99.8%, «Acros Organics»).

Нанокристаллы были синтезированы сотрудником отдела нанофотоники ФИЦ ПХФ и МХ РАН Николенко Любовью Михайловной по модифицированной методике из работы [99]. Вials с олеиламином и колбу, содержащую InCl_3 (0.36 ммоль), ZnI_2 (1.09 ммоль) и, в случае синтеза легированных нанокристаллов, MnBr_2 (0.504 ммоль) высушивали в вакуумном шкафу при

100 °C в течение 1 часа. Затем в колбу добавляли 3 мл олеиламина и 2 мл октадецена. Смесь продували в токе аргона при температуре 120 °C в течение 1 часа. Далее температуру смеси поднимали до 220 °C и вводили трис(диметиламино)фосфин (0.688 ммоль). После этого смесь выдерживали при температуре 240 °C в течение 17 мин для роста ядер. Затем в реакционную смесь покапельно вводили 1.5 мл 1-додекантиола и оставляли на 4 часа при температуре 200 °C. Реакцию останавливали охлаждением, подавая в рубашку реакционного сосуда холодную воду. Полученную таким образом реакционную смесь растворяли в гексане. Затем частицы осаждали этанолом и центрифугировали 3 мин при 3000 об/мин. Осадок диспергировали в гексане.

На рисунке 3.1 показаны спектры поглощения и фотолюминесценции синтезированных нанокристаллов InP/ZnS и InP:Mn/ZnS в гексане. Экситонный пик в спектрах поглощения не выражен. Это говорит о высокой полидисперсности наночастиц. Исходя из положения пика спектра люминесценции нанокристаллов InP/ZnS, 515 нм, путём сопоставления с литературными данными [117] можно заключить, что средний диаметр наночастиц равен ~2 нм. В спектре люминесценции нанокристаллов InP:Mn/ZnS, возбуждаемых при 372 нм, видно два пика: при 532 нм и при 607 нм. Первый из них явно обусловлен флуоресценцией фосфида индия. Относительно второго пика с учётом литературных данных можно предположить, что он обусловлен фосфоресценцией примесного иона Mn^{2+} . Для того чтобы удостовериться в справедливости этого предположения, были проведены измерения спектра ЭПР и кинетики затухания фосфоресценции.

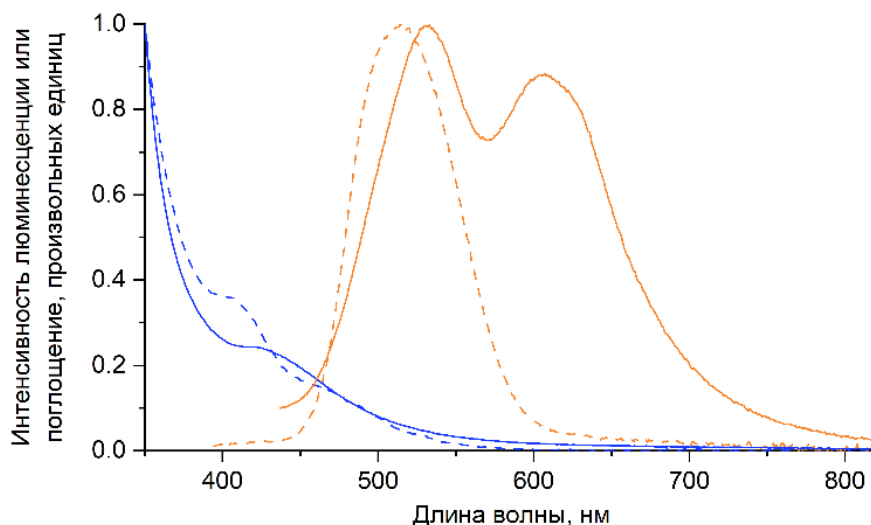


Рисунок 3.1. Спектры поглощения (синие линии) и фотолуминесценции при возбуждении на длине волны 372 нм и регистрации на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 (оранжевые линии) для нанокристаллов InP/ZnS (штриховые линии) и InP:Mn/ZnS (сплошные линии) в гексане.

На рисунке 3.2 показан спектр ЭПР нанокристаллов InP:Mn/ZnS в толуоле. Согласно литературным данным, спектр ЭПР иона Mn^{2+} , замещающего ион In^{3+} в составе массивного фосфида индия представляет собой почти бесструктурную линию с g -фактором 1.997 ± 0.003 [118–120]. Размытие сверхтонкой структуры, по-видимому, обусловлено взаимодействием с магнитными моментами ядер индия [121, 122]. Представленный на рисунке 3.2 спектр нанокристаллов InP:Mn/ZnS также является бесструктурным, имеет близкий g -фактор (1.999 ± 0.003), однако шире литературных спектров для массивного InP:Mn в ~ 1.6 раза.

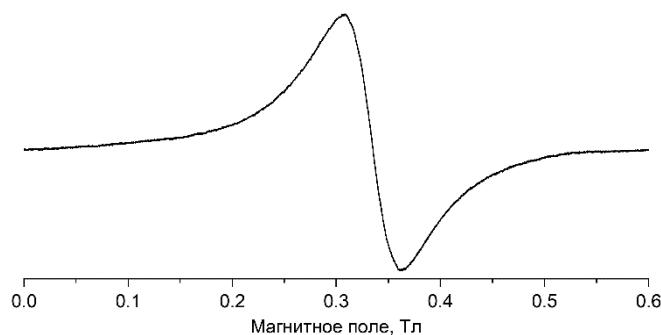


Рисунок 3.2. Спектр ЭПР нанокристаллов InP:Mn/ZnS в толуоле при 5 К. Частота микроволнового излучения – 9.38048 ГГц.

На рисунке 3.3 показана кинетика затухания фосфоресценции нанокристаллов InP:Mn/ZnS в гексане, полученная при периодическом возбуждении образца импульсами света с длиной волны ~ 365 нм, длительностью ~ 0.7 мс и периодом 30 мс. Наблюдение велось по полосе длин волн от ~ 600 до ~ 830 нм. На рисунке также представлена аппроксимация экспериментальной кривой выражением (3.1). Эта аппроксимация даёт три времени жизни с сопоставимыми предэкспоненциальными множителями: 0.15 мс, 0.8 мс и 4.1 мс. Это тримодальное распределение следует рассматривать лишь как дискретную аппроксимацию истинного непрерывного распределения, которое не может быть получено из экспериментальных данных из-за их ограниченной точности. Значение 4.1 мс следует трактовать как некое характерное максимальное время в пределах его распределения. Значение 0.15 мс близко ко времени нарастания и спада возбуждающего импульса (~ 0.1 мс), что почти наверняка означает наличие меньших времён в истинном распределении. То, что в данных измерениях удалось наблюдать люминесценцию в миллисекундном диапазоне, является аргументом в пользу предположения о том, что пик при 607 нм в спектре люминесценции на рисунке 3.1 обусловлен ионом Mn^{2+} .

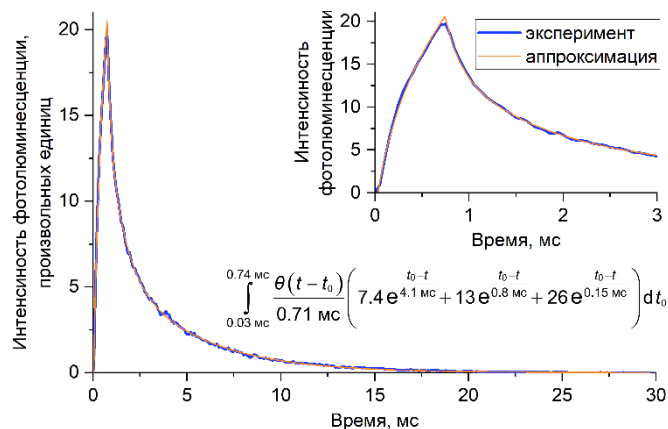


Рисунок 3.3. Кинетика затухания фосфоресценции нанокристаллов InP:Mn/ZnS в гексане (синяя линия) и её аппроксимация по трёхэкспоненциальной модели с учётом прямоугольной формы возбуждающего импульса функций (оранжевая линия и формула). На вставке показан начальный участок кинетики в увеличенном масштабе. Длина волны возбуждения составляла ~ 365 нм. Регистрация излучения велась по всем длинам волн от ~ 600 до ~ 830 нм. Ширина возбуждающего импульса составляла ~ 0.7 мс.

Для того чтобы изучить перенос возбуждения с собственных уровней коллоидной квантовой точки на примесный ион Mn^{2+} , были измерены матрицы «возбуждение–люминесценция» и времязерешённые спектры люминесценции. В отличие от обычных спектров или кинетик они являются функциями двух переменных и поэтому являются более информативными.

На рисунке 3.4 показаны матрицы «возбуждение–люминесценция» нанокристаллов InP/ZnS и InP:Mn/ZnS. Эти матрицы представляют собой зависимости интенсивности фотолюминесценции от длин волн возбуждения (λ_{ex}) и испускания (λ_{em}). Сечения этих матриц при фиксированной λ_{ex} дают спектры люминесценции, а сечения при фиксированной λ_{em} – спектры возбуждения люминесценции.

Левая матрица на рисунке 3.4 относится к InP/ZnS. Её пик с вершиной при $\lambda_{\text{ex}} = 470$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 500$ нм является экситонным пиком. Его вытянутость вдоль прямой $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}}$ говорит о существенном неоднородном уширении, которое в основном вызвано полидисперсностью частиц [91, 116]. Возрастание

интенсивности люминесценции с уменьшением λ_{ex} при $\lambda_{\text{ex}} < \sim 400$ нм обусловлено возрастанием поглощения. В этой области квантово-размерный эффект несущественен.

Средняя матрица на рисунке 3.4 относится к нанокристаллам InP:Mn/ZnS. По сравнению с матрицей для InP/ZnS на ней имеется пик при $\lambda_{\text{ex}} = 430$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 606$ нм, обусловленный фосфоресценцией иона Mn^{2+} . Спектр возбуждения при наблюдении на 606 нм качественно соответствует спектру возбуждения нанокристаллов, что ожидаемо в силу того, что ион Mn^{2+} должен возбуждаться за счёт переноса возбуждения с собственных уровней коллоидной квантовой точки. Однако полного совпадения этих спектров возбуждения быть не может хотя бы в силу того, что спектр возбуждения коллоидных квантовых точек не является однозначным, так как зависит от длины волны наблюдения.

Левая и средняя матрицы на рисунке 3.4 измерены на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Этот прибор возбуждает образец и наблюдает его излучение непрерывно, тем самым детектируя все виды люминесценции независимо от времени жизни, включая долгоживущую фосфоресценцию иона Mn^{2+} . Альтернативный подход к измерению фотолюминесценции состоит в возбуждении образца последовательностью импульсов с наблюдением излучения в течение самого импульса и немного после его окончания. В таком случае фосфоресценция не будет давать вклад в измеряемый сигнал. Такой подход используется в спектрофлуориметрах PerkinElmer LS 55: они детектируют сигнал лишь в течение 80 мкс для каждого импульса. На правой матрице на рисунке 3.4 показана матрица «возбуждение–люминесценция» нанокристаллов InP:Mn/ZnS, снятая на спектрофлуориметре PerkinElmer LS 55. Как видно, на ней действительно отсутствует пик от фосфоресценции иона Mn^{2+} , который для того же образца в случае Shimadzu RF-6000 имеется.

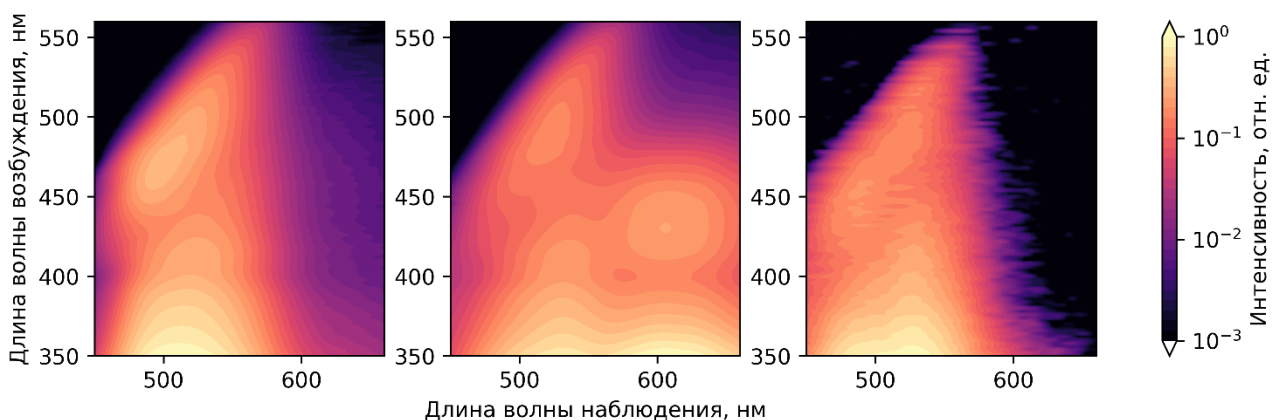


Рисунок 3.4. Матрицы «возбуждение–люминесценция» нанокристаллов в гексане. Слева: InP/ZnS, справа: InP:Mn/ZnS.

На рисунке 3.5 показаны времяразрешённые спектры люминесценции нанокристаллов InP/ZnS и InP:Mn/ZnS. Эти спектры были получены путём измерения набора кинетик затухания люминесценции в пределах полосы люминесценции с шагом 5 нм. Длина волны возбуждения составляла 372 нм – в этом случае нанокристаллы возбуждаются со скоростью, пропорциональной их объёму. Период следования возбуждающих импульсов был 4 мкс. Для нанокристаллов InP/ZnS формы кинетик затухания на различных длинах волн излучения более-менее близки между собой. Для нанокристаллов InP:Mn/ZnS времяразрешённый спектр люминесценции отличается от такового для InP/ZnS появлением полос люминесценции при ~ 525 и ~ 600 нм с временами жизни, значительно превышающими 4 мкс. Времяразрешённый спектр фотолюминесценции был использован для оценки вклада этих полос в стационарный спектр люминесценции. Результат показан на рисунке 3.6. Синяя кривая со сплошными кружочками на этом рисунке представляет собой вклад в стационарный спектр малых времён жизни, а оранжевая кривая с полыми квадратиками – вклад больших времён жизни. Поскольку строгого критерия различения «малых» и «больших» времён жизни в нашем случае не существует, была проделана следующая несколько произвольная процедура. Было предположено, что события срабатывания детектора можно разделить на три

сорта: регистрация фотонов, прилетевших в пределах 1 мкс после импульса, регистрация фотонов, прилетевших сильно позже 4 мкс после импульса, и темновые срабатывания, не связанные с фотонами от образца. Срабатывания детектора двух последних сортов равномерно распределены по ячейкам гистограммы времён прилёта фотонов. В рамках этого предположения синяя кривая, соответствующая малым временам жизни, была построена как разность между количеством отсчётов детектора в диапазоне времён от 0 мкс до 1 мкс и половиной количества отсчётов в диапазоне времён от 2 мкс до 4 мкс, а оранжевая кривая, соответствующая большим временам, была построена как удвоенная разность между количеством отсчётов детектора в диапазоне времён от 2 мкс до 4 мкс и количеством темновых отсчётов за то же время (полученного из отдельных измерений). Из рисунка 3.6 видно, что вклад долгоживущей люминесценции с пиком при ~ 600 нм в стационарный спектр является существенным. Он соответствует пику при 607 нм на рисунке 3.1. Также из рисунка 3.6 видно, что является существенным вклад долгоживущей люминесценции с пиком при ~ 525 нм. Однако вклад этого пика в стационарный спектр на рисунке 3.1 совершенно не очевиден, поскольку сильно перекрывается с вкладом от короткоживущей люминесценции.

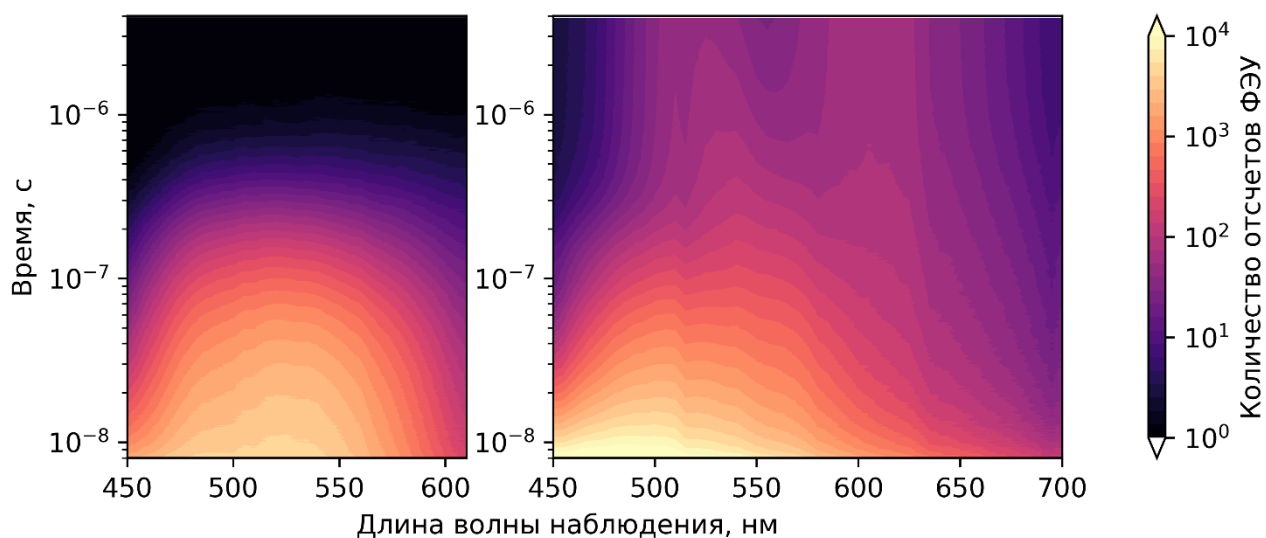


Рисунок 3.5 Интенсивности люминесценции нанокристаллов InP/ZnS (слева) и InP:Mn/ZnS (справа) при возбуждении на длине волны 372 нм в зависимости от длины волны наблюдения и времени после импульсного возбуждения.

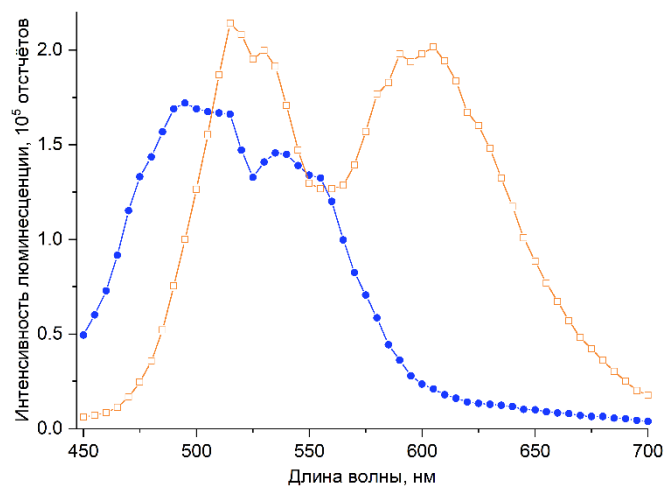


Рисунок 3.6. Вклады короткоживущей и долгоживущей люминесценции в стационарный спектр фотолюминесценции нанокристаллов InP:Mn/ZnS при возбуждении на длине волны 372 нм, вычисленные из времяразрешённых данных, показанных на рисунке 3.5 справа. Синяя кривая со сплошными кружочками относится к временам жизни менее ~1 мкс. Оранжевая кривая с полыми квадратиками относится к временам жизни много больше ~4 мкс. Сумма этих кривых даёт полный стационарный спектр.

На основании сравнения образцов и анализа стационарных матриц «возбуждение–люминесценция», времяразрешённых спектров люминесценции, кинетики затухания в миллисекундном диапазоне и данных ЭПР-спектроскопии

был сделан вывод, что ионы марганца действительно допируют квантовые точки фосфида индия. В дальнейшем для подтверждения факта допирования использовались отдельные спектральные признаки: появление новой полосы примесной люминесценции и/или изменения кинетики в спектрах люминесценции с временным разрешением.

3.2. Исследуемые в работе образцы

Всего в работе рассматривается пять образцов ККТ InP:Mn/ZnS. Общая схема синтеза похожа на таковую для образца *1* с некоторыми отличиями. Используемые реактивы и их навески приведены в таблице 3.1. В таблице используются следующие обозначения для веществ: P(DMA)₃ – трис(диметил)аминофосфин, DDT – додекантиол, ODE – 1-октадецен, OLA – олеиламин. Ключевые параметры режимов синтеза в таблице 3.2. Образцы *2 – 4* были синтезированы сотрудником лаборатории фотоники квантово-размерных структур МФТИ Галушко Анной Александровной, образец *5* сотрудником лаборатории фотоники квантово-размерных структур МФТИ Попковым Денисом Сергеевичем, образец *6* сотрудником отдела нанофотоники ФИЦ ПХФ и МХ РАН Николенко Любовью Михайловной.

Таблица 3.1. Используемые реактивы и навески.

Образец	Источник In, количество вещества (ммоль)	Источник Mn, количество вещества (ммоль)	Источник Zn, количество вещества (ммоль)	Источник P, количество вещества (ммоль)	Источник S, количество вещества (ммоль)	Растворители, объем (мл)
<i>1</i>	InCl ₃ , 0.36	MnBr ₂ , 0.50	ZnI ₂ , 1.09	P(DMA) ₃ , 0.688	DDT, 6.26	OLA, 3.0 ODE, 2.0
<i>2</i>	InCl ₃ , 0.72	MnBr ₂ , 1.00	ZnI ₂ , 2.16	P(DMA) ₃ , 1.200	DDT, 12.52	OLA, 6.0 ODE, 4.0
<i>3</i>	InCl ₃ , 0.36	MnBr ₂ , 0.50	ZnCl ₂ , 1.09	P(DMA) ₃ , 0.688	DDT, 6.26	OLA, 3.0 ODE, 2.0
<i>4</i>	InCl ₃ , 0.72	MnBr ₂ , 1.00	ZnI ₂ , 2.16	P(DMA) ₃ , 0.688	DDT, 8.35	OLA, 6.0 ODE, 4.0
<i>5</i>	InCl ₃ , 0.36	MnBr ₂ , 0.50	ZnI ₂ , 1.08	P(DMA) ₃ , 0.688	DDT, 6.26	OLA, 3.0 ODE, 2.0
<i>6</i>	InCl ₃ , 0.36	MnBr ₂ , 0.37	ZnI ₂ , 1.08	P(DMA) ₃ , 0.688	DDT, 6.26	OLA, 5.0

Таблица 3.2. Ключевые параметры режимов синтеза.

Образец	Время роста ККТ, мин	Температура роста ККТ, °C	Время роста оболочки, мин	Температура роста оболочки, °C
1	17	240	240	200
2	17	240	90	200
3	17	220	150	200
4	24	240	220	200
5	15	240	120	200
6	17	240	240	200

Итоговые растворы представляли собой прозрачные дисперсии ККТ в неполярном растворителе. В качестве таких растворителей использовались *n*-гексан, толуол и 1,2,3,4-тетрахлорэтилен. Спектры поглощения всех образцов представлены на рисунке 3.7.

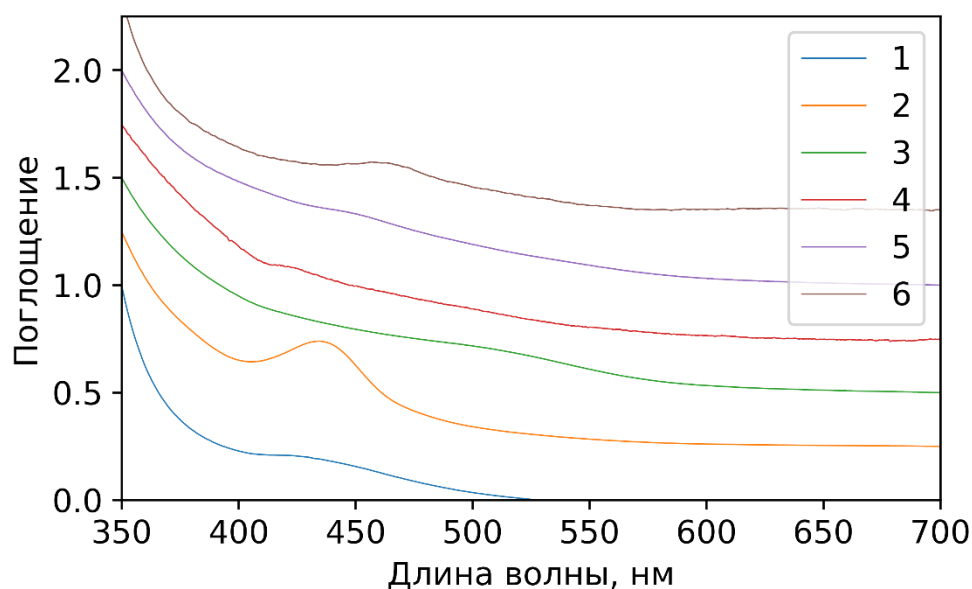


Рисунок 3.7. Спектры поглощения образцов, сдвинутые по вертикали для наглядности. В форму спектров дает вклад искажение рассеянием.

Экситонный пик поглощения четко выражен только для образца **2**, что говорит о высокой степени полидисперсности образцов. Средний размер оценивался из положения длинноволнового экситонного пика в спектре поглощения по размерной кривой, основанной на известных экспериментальных данных [18]. Для образцов **1**, **2** и **4** средний диаметр составил ~1.76 нм, для образца **3** – ~2.53 нм, для образцов **5** и **6** – ~2.07 нм.

На рисунке 3.8 приведены матрицы «возбуждение–люминесценция» для всех образцов. Для всех образцов, кроме образца **3**, наблюдается неоднородно уширенный пик в области 400 – 460 нм, похожий на спектр возбуждения ККТ. Данный пик характеризует ту часть ККТ, для которой проявляется перенос возбуждения на примесной ион с последующей фосфоресценцией. Для образцов **1, 2, 4, 5** и **6** четко выражен пик примесной люминесценции марганца.

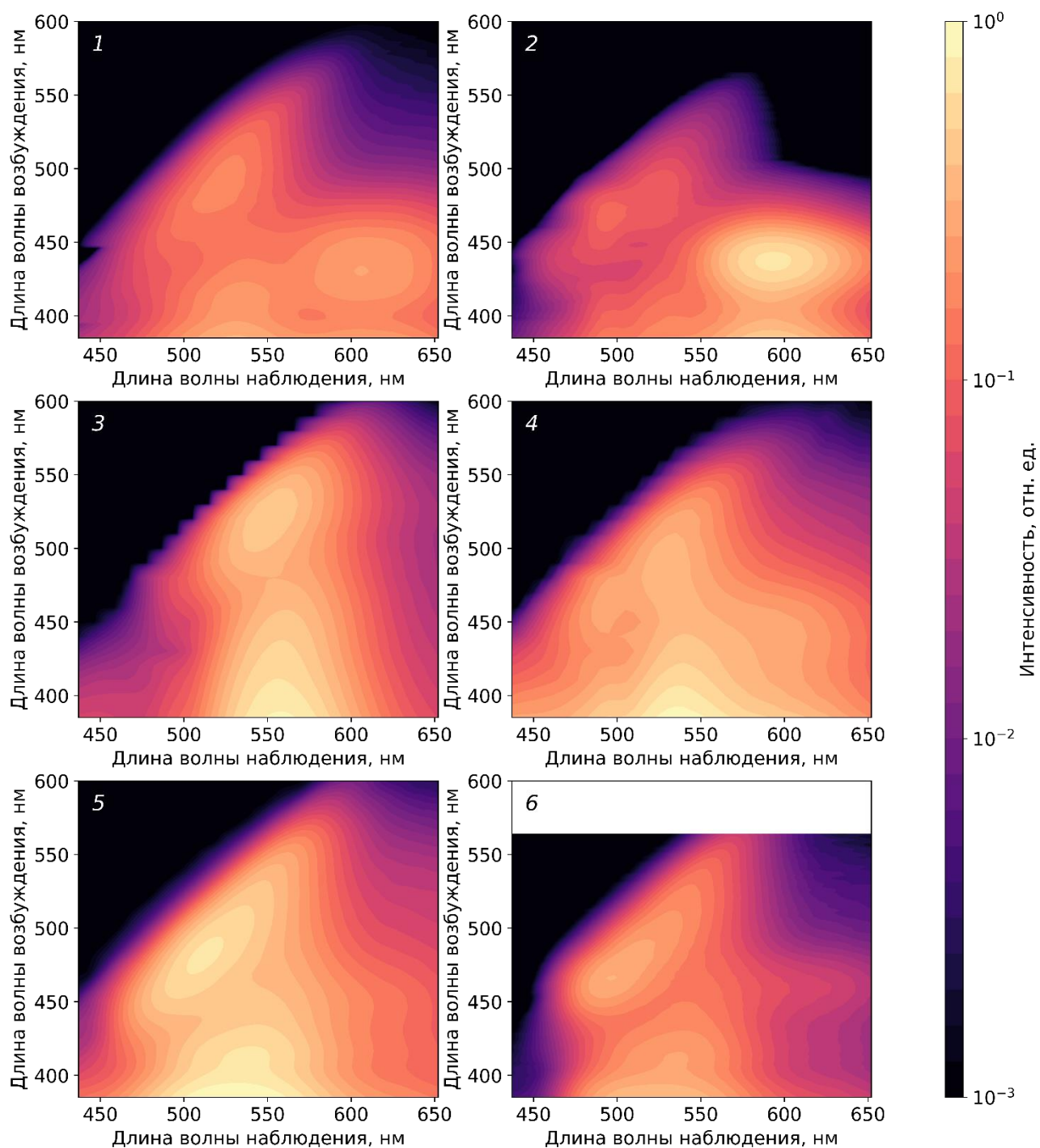


Рисунок 3.8. Матрицы «возбуждение–люминесценция» для образцов 1–6. Для образцов 1, 5, 6 матрицы были получены на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000, для образцов 2, 3, 4 на спектрофлуориметре Jasco FP-8300.

На рисунке 3.9 приведены матрицы времяразрешенной люминесценции с периодом следования 4 мкс без какой-либо обработки. Для образцов 1, 2 и 6 ярко

выражен пик примесной люминесценции марганца, для образцов *1, 2, 4 – 6* хорошо заметен пик замедленной флуоресценции. Образец *3* рассматривается как допированный, т.к. кинетика его спада существенно замедленна относительно недопированных ККТ: примерно в 5 раз. Общие характеристики исследуемых образцов представлены в таблице 3.3.

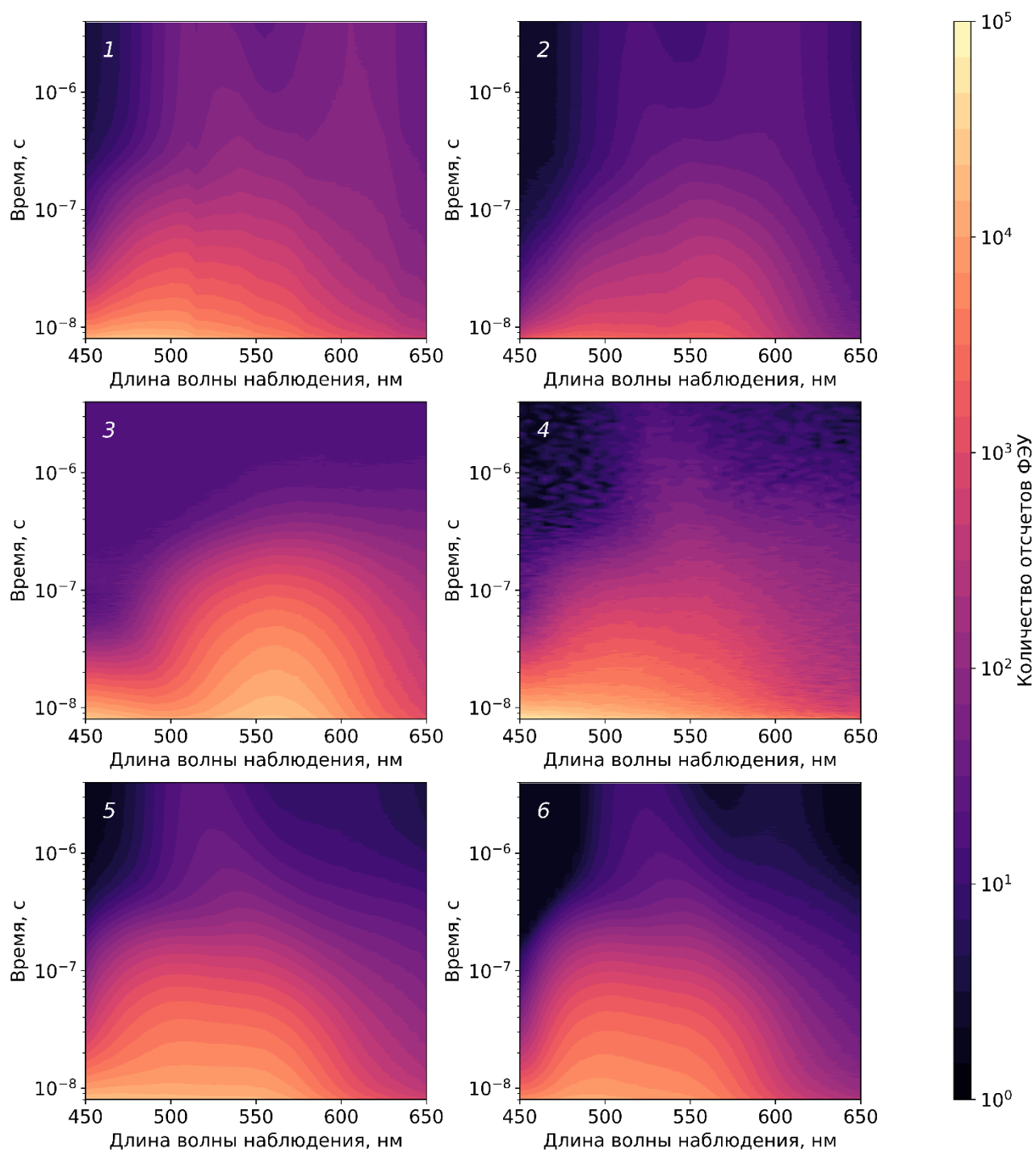


Рисунок 3.9. Времяразрешенные спектры люминесценции образцов **1 – 6** на масштабе времен 8 нс – 4 мкс.

Таблица 3.3. Характеристики исследуемых образцов.

Образец	Положение пика поглощения ККТ, нм	Средний диаметр ККТ, нм	Положение пика возбуждения люминесценции ККТ, нм	Положение пика люминесценции ККТ, нм	Положение пика возбуждения марганца, нм	Положение пика люминесценции марганца, нм
1	437	1.76	480	525	430	610
2	437	1.76	475	510	430	590
3	520	2.53	525	550	Не выражен	Не выражен
4	437	1.76	490	526	440	600
5	480	2.07	480	510	450	600
6	480	2.07	460	490	450	600

На рисунке 3.10 приведены фрагменты распределений ККТ по энергиям. Приведенные фрагменты взаимосвязаны с той частью распределения по размерам, которая дает вклад в флуоресценцию (быструю и замедленную) образца. Подробно их взаимосвязь с распределением по размерам и процедура извлечения из матриц «возбуждение–люминесценция» приведена в главе 2 раздел 6.

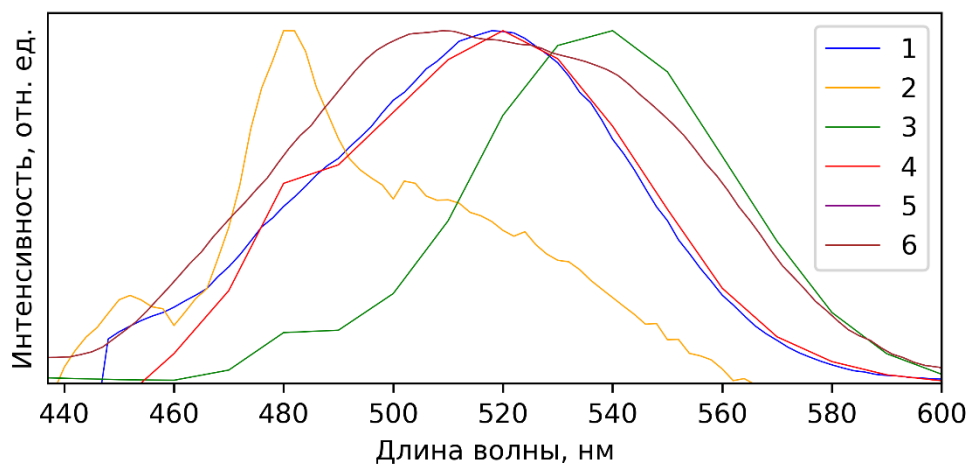


Рисунок 3.10. Фрагменты распределения ККТ по энергиям, определяющие вклад во флуоресценцию образца.

Также в работе рассматривается два дополнительных образца ККТ: InP и InP/ZnS. В работе они представляют значимость только в главе 5 в контексте совместного анализа кинетик релаксации наведенного поглощения и затухания люминесценции, в связи с чем вся необходимая характеристика по ним будет приведена далее. Образцы были синтезированы автором. Для синтезов использовались следующие вещества: безводный хлорид индия (III) (99.995%,

Acros Organics), безводный хлорид цинка (98%, Sigma–Aldrich), олеиламин (80%–90%, Acros Organics), трис(диметиламино)фосфин (97%, Sigma–Aldrich), 1-додекантиол (98%, Sigma–Aldrich), *n*-гексан (99%, Sigma–Aldrich), толуол (99%, Sigma–Aldrich).

Для синтеза наночастиц InP в заполненный аргоном реактор были внесены 0.21 г InCl_3 , 4 мл олеиламина и 3 мл октадецена. Смесь была нагрета на песчаной бане до 210 °C и при этой температуре продувалась в токе аргона в течение 1 ч при перемешивании. Далее в реакционную смесь было резко впрыснуто 0.2 мл трис(диметиламино)фосфина, что привело к образованию и последующему росту наночастиц фосфида индия. Через 13 мин реакция была остановлена охлаждением на ледяной бане и впрыском 7 мл толуола.

Сразу после охлаждения проводилась отмывка полученных наночастиц InP от побочных продуктов и непрореагировавших прекурсоров. Для этого в 1 мл реакционной смеси было добавлено 2 мл метанола и проведено центрифугирование при 3000 об/мин в течение 3 мин. Получавшийся надосадочный раствор был слит, а осадок редиспергирован в 2 мл толуола и осаждён путём добавления 2 мл метанола. После этого раствор центрифугировался при 3000 об/мин в течение 3 мин, надосадочный раствор сливался, осадок высушивался в токе аргона и диспергировался в необходимом объёме растворителя.

Для синтеза наночастиц типа ядро/оболочка InP/ZnS в заполненный аргоном реактор были внесены 0.16 г InCl_3 , 0.3 г ZnCl_2 , 6 мл олеиламина и 4 мл октадецена. Смесь была нагрета на песчаной бане до 230 °C и при этой температуре продувалась аргоном в течение 1.5 ч при перемешивании. Далее в реакционную смесь было введено 0.2 мл трис(диметиламино)фосфина, что привело к образованию и последующему росту наночастиц фосфида индия. Через 15 мин в реактор было введено 3 мл додекантиола, что привело к росту оболочки сульфида цинка. Этот процесс проводился в течение 1.5 ч при 210 °C. Далее

производилось охлаждение с помощью ледяной бани и впрыска 20 мл гексана с температурой 0 °С.

Сразу после охлаждения проводилась отмывка полученных наночастиц InP/ZnS от побочных продуктов и непрореагировавших прекурсоров. Для этого в 1 мл реакционной смеси было добавлено 1.75 мл этанола и проведено центрифугирование при 3000 об/мин в течение 3 мин. Полученный надосадочный раствор был слит. Осадок был диспергирован в 2 мл тетрахлорэтилена и осаждён путём добавления 2.5 мл метанола. После этого раствор был центрифугирован при 3000 об/мин в течение 3 мин, надосадочный раствор слит, осадок высушен в токе аргона и диспергирован в необходимом объёме растворителя.

4. Теоретический анализ замедленной термически активированной флуоресценции в рамках трехуровневой диаграммы Яблонского

Прежде чем приступить к исследованию фотофизики образцов, следует более детально рассмотреть процесс замедленной флуоресценции и уточнить в каких случаях этот процесс должен быть выраженным. В данной главе изложены результаты, представленные в статье [123], которая находится в печати.

Замедленная флуоресценция – достаточно хорошо известное явление в молекулярных системах, содержащих триплетный уровень [124]. Она наблюдается, когда становится возможным переход молекулы из триплетного состояния T_1 в синглетное S_1 (Рисунок 4.1). Вероятность такого перехода описывается константой скорости $k_{TS} = k_{ST} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)$, где ΔE – энергетическая разница между уровнями S_1 и T_1 , k_B – константа Больцмана, T – температура, k_{ST} – константа переноса возбуждения с уровня S_1 на T_1 .

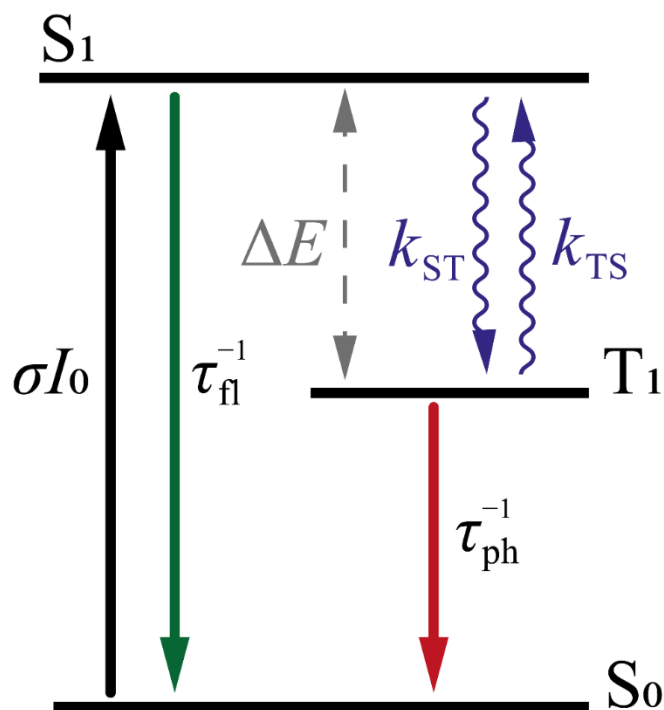


Рисунок 4.1. Трехуровневая диаграмма Яблонского.

В молекулярных системах выделяют три основных механизма возврата возбуждения с триплетного уровня T_1 на синглетный уровень S_1 , приводящих к

возникновению замедленной флуоресценции. Первый механизм – термически активируемый – реализуется при наличии энергетического зазора между уровнями T_1 и S_1 , который может быть преодолен за счёт тепловой энергии. Одним из первых примеров такой замедленной флуоресценции, который получил название «замедленная флуоресценция типа E», являются растворы эозина [124]. Второй тип замедленной флуоресценции, называемой аннигиляционной, имеет место при взаимодействии двух молекул в триплетном возбуждённом состоянии. Такое взаимодействие может происходить как при столкновении молекул (классический пример – растворы фенантрена), так и в результате переноса энергии от одного триплета к другому, как это наблюдается, например, у нафталина в твёрдой матрице полиметилметакрилата. Важно отметить, что в таких системах энергия расщепления может достигать 1 эВ, что значительно превышает значение $k_B T$, и, следовательно, делает процесс перехода в синглетное состояние возможным даже при комнатной температуре. Третий механизм – сенсibilизированная замедленная флуоресценция (замедленная флуоресценция типа P), реализуется при передаче триплетного возбуждения от сенсibilизатора на флуорофор. В результате этого процесса флуорофор переходит в триплетное состояние, откуда может возвращаться в синглетное, генерируя замедленную флуоресценцию. Типичными сенсibilизаторами служат комплексы тяжёлых металлов, таких как платина, иридий или родий, а также ароматические карбонильные соединения (например, бензофенон), обладающие высоким выходом триплетного возбуждения. Они способны эффективно активировать флуорофоры, не имеющие собственной триплетной эмиссии.

Замедленная флуоресценция имеет важное значение для увеличения эффективности OLED. В качестве примера можно привести 1,2,3,5-тетра(9H-карбазол-9-ил)-4,6-дицианобензол и его производные, которые используются при создании эмитирующего слоя OLED. В этих структурах донорные карбазольные фрагменты и акцепторные цианогруппы пространственно разделены, и величина

синглет-триплетного расщепления уменьшена до ~ 0.1 эВ. Это позволяет при комнатной температуре добиться почти полной конверсии триплетов в синглеты, обеспечивая квантовый выход, близкий к теоретическому пределу [125–128]. Другой пример – комплексы меди (I) [129–131]. Так, в комплексах с фенантролиновыми и бисфосфиновыми лигандами жёсткая хелатирующая структура стабилизирует возбуждённые состояния, а спин-орбитальное взаимодействие меди ускоряет триплет-синглетную конверсию, что делает возможным реализацию замедленной флуоресценции даже без термической активации.

Активно исследуемым направлением в последнее время являются системы с инвертированными S_1 и T_1 уровнями, то есть с отрицательной энергией расщепления ($\Delta E < 0$ эВ). Экспериментально данное явление удалось зарегистрировать в 2018 году в молекулах 2,5,8-(триметоксибензол)гептазина [132], а также и в других производных гептазина [133] и азинов [134]. Инверсия уровней достигается за счет сильной локализации S_1 и T_1 уровней и правильного подбора заместителей. Некоторые теоретические работы предсказывают, что инверсия уровней возможна в молекуле *пара*-нитроанилина в полярных растворителях за счет стабилизации S_1 уровня.

В отличие от органических молекул, где достижение требуемой энергии расщепления требует сложного молекулярного дизайна, в общем случае варьирование размера ККТ, допированных переходными элементами (Eu^{3+} , Mn^{2+} , Cu^+ , Ag^+) позволяет достигать требуемой энергии расщепления, что в перспективе открывает возможности их применения в светоизлучающих диодах, в том числе диодах белого свечения. При этом такая настройка уровней напрямую влияет на эффективность наблюдаемых процессов (флуоресценции, фосфоресценции и, при необходимости, замедленной флуоресценции) и их характерные времена. В связи с этим необходимо комплексно рассмотреть зависимости квантовых

выходов излучений и времен жизни люминесценции от энергии расщепления и эффективности переноса возбуждения с квантовой точки на ион-допант.

4.1. Квантовые выходы излучательных процессов

Рассмотрим трехуровневую диаграмму Яблонского, в которой заселение триплетного состояния T_1 может происходить только из возбужденного синглетного состояния S_1 в силу того, что переход $S_0 \rightarrow T_1$ запрещен по спину и коэффициент экстинкции такого перехода на много порядков меньше, чем для $S_0 \rightarrow S_1$. Запишем систему кинетических уравнений в виде:

$$\begin{aligned}\frac{dS_1}{dt} &= \sigma I S_0 - \frac{1}{\tau_f} S_1 + k_{TS} T_1 \\ \frac{dT_1}{dt} &= k_{ST} S_1 - \left(\frac{1}{\tau_{ph}^0} + k_{TS} \right) T_1 \\ S_0 + S_1 + T_1 &= C_0\end{aligned}\tag{4.1}$$

Здесь введены и далее будут использоваться следующие обозначения для «стандартных» (то есть для случаев, когда $k_{TS} = 0$) значений времен жизни возбужденных синглетного и триплетного состояний

$$\frac{1}{\tau_f} = k_f + k_{nf} + k_{ST} = \frac{1}{\tau_f^0} + k_{ST}, \quad \frac{1}{\tau_{ph}} = k_{ph} + k_{nph} + k_{TS} = \frac{1}{\tau_{ph}^0} + k_{TS},$$

и для соответствующих квантовых выходов флуоресценции

$$\varphi_f^0 = \frac{k_f S_1}{\sigma I S_0} = \frac{k_f \sigma I \tau_f S_0}{\sigma I S_0} = k_f \tau_f = \frac{k_f}{k_f + k_{nf} + k_{ST}},\tag{4.2}$$

и фосфоресценции

$$\varphi_{ph}^0 = \frac{k_{ph} T_1}{\sigma I S_0} = \frac{k_{ph} \tau_{ph}^0 k_{ST} S_1}{\sigma I S_0} = \frac{k_{ph} \tau_{ph}^0 k_{ST} \sigma I \tau_f S_0}{\sigma I S_0} = \varphi_{ST} k_{ph} \tau_{ph}^0,\tag{4.3}$$

где φ_{ST} , который в теории молекулярной люминесценции принято называть квантовым выходом триплетов, определяется как:

$$\varphi_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_f + k_{nf} + k_{ST}} = k_{ST} \tau_f.$$

В случае, когда $k_{TS} = 0$, он определяет долю молекул, находящихся в возбужденном триплетном состоянии, относительно общего числа возбужденных молекул при стационарном возбуждении. Далее по аналогии с квантовым выходом триплетных состояний из возбужденного синглетного состояния введем величину φ_{TS} , которую будем называть квантовым выходом синглетов из возбужденного триплетного состояния:

$$\varphi_{TS} = \frac{k_{TS}}{k_{ph} + k_{nph} + k_{TS}} = k_{TS}\tau_{ph} = \frac{k_{TS}\tau_{ph}^0}{1 + k_{TS}\tau_{ph}^0}.$$

Параметр φ_{TS} определяет долю молекул, возвращающихся из возбужденного триплетного состояния в возбужденное синглетное состояние, относительно всех молекул, находящихся в триплетном возбужденном состоянии. Стационарное решение системы уравнений (4.1) позволяет найти выражения для стационарных значений концентраций триплетного и синглетных состояний, а также получить общие формулы, определяющие квантовые выходы фосфоресценции и флуоресценции.

Переходя к рассмотрению случая, когда $k_{TS} \neq 0$ и приравнивая нулю производные по времени в уравнениях (4.1), получим значения стационарных концентраций триплетного и синглетного состояний:

$$S_1^q = \frac{\sigma I S_0^q \tau_f}{1 - k_{TS} \tau_f T_1^q / S_1^q}, \quad T_1^q = k_{ST} \tau_{ph} S_1^q.$$

Отсюда следует, что

$$S_1^q = \frac{\sigma I S_0^q \tau_f}{1 - k_{TS} k_{ST} \tau_{ph} \tau_f} = \frac{\sigma I S_0^q \tau_f}{1 - \varphi_{TS} \varphi_{ST}}, \quad T_1^q = k_{ST} \tau_{ph} S_1^q = \frac{\sigma I S_0^q \varphi_{ST} \tau_{ph}}{1 - \varphi_{TS} \varphi_{ST}}.$$

Квантовые выходы люминесценции из возбужденных синглетного и триплетного состояний определяются как отношение скорости излучения люминесценции к скорости поглощения светового потока. В соответствии с этим формулу для квантового выхода флуоресценции можно представить в виде

$$\varphi_f = \frac{k_f S_1^q}{\sigma I S_0^q} = \frac{k_f}{\sigma I S_0^q} \frac{\sigma I S_0^q \tau_f}{1 - \varphi_{TS} \varphi_{ST}} = \frac{\varphi_f^0}{1 - \varphi_{TS} \varphi_{ST}}. \quad (4.4)$$

Таким образом, за счет обратного перехода возбуждения из триплетного состояния в возбужденное синглетное состояние величина квантового выхода флуоресценции увеличивается и это увеличение нужно отнести к квантовому выходу замедленной флуоресценции, величину которого можно записать в виде:

$$\varphi_e = \varphi_f - \varphi_f^0 = \frac{\varphi_f^0 \varphi_{TS} \varphi_{ST}}{1 - \varphi_{TS} \varphi_{ST}}. \quad (4.5)$$

Следует особо отметить, что в классической монографии Паркера [124] формула для квантового выхода замедленной флуоресценции приведена в виде:

$$\varphi_e = \varphi_f^0 \varphi_{TS} \varphi_{ST}. \quad (4.6)$$

Данная формула идейно является не совсем корректной, потому что сам факт наличия замедленной флуоресценции предполагает, что в формуле (4.6) квантовый выход флуоресценции должен определяться не формулой (4.2), а формулой (4.4). Конечно, в нулевом порядке теории возмущения по малой величине φ_{TS} мы приходим к формуле Паркера (4.6), а в первом порядке – к выражению

$$\varphi_e \approx \varphi_f^0 \varphi_{TS} \varphi_{ST} (1 + \varphi_{TS} \varphi_{ST}),$$

в то время как формула (4.5) является точным выражением для квантового выхода замедленной флуоресценции при любых допустимых значениях параметров.

Формулу для квантового выхода фосфоресценции, можно выразить через квантовый выход фосфоресценции для случая $k_{TS} = 0$, то есть через φ_{ph}^0 .

$$\varphi_{ph} = \frac{k_{ph} T_1^q}{\sigma I S_0^q} = \frac{k_{ph} k_{ST} \tau_{ph} S_1^q}{\sigma I S_0^q} = \frac{\varphi_{ST} k_{ph} \tau_{ph}}{1 - \varphi_{TS} \varphi_{ST}} = \frac{\varphi_{ph}^0 (1 - \varphi_{TS})}{1 - \varphi_{TS} \varphi_{ST}} \quad (4.7)$$

Стоит отметить, что формулы, эквивалентные (4.4) и (4.5), встречались и в других работах [135, 136], однако вопрос квантового выхода фосфоресценции в таких системах не рассматривался.

Полное изменение квантового выхода, обусловленное учетом замедленной флуоресценции, по сравнению с квантовым выходом без учета замедленной флуоресценции будет:

$$\Delta\varphi = (\varphi_f + \varphi_{ph}) - (\varphi_f^0 + \varphi_{ph}^0) = \frac{\varphi_{TS}\varphi_{ST}(\varphi_f^0 + \varphi_{ph}^0) - \varphi_{ph}^0\varphi_{TS}}{1 - \varphi_{TS}\varphi_{ST}}. \quad (4.8)$$

В случае отсутствия безызлучательных процессов дезактивации возбужденных состояний квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции будут равны $\varphi_f^0 = 1 - \varphi_{ST}$, $\varphi_{ph}^0 = \varphi_{ST}$ соответственно. При этом их сумма равна единице. Подставляя эти значения квантовых выходов в формулу (4.8), получаем $\Delta\varphi = 0$. В этом случае квантовый выход замедленной флуоресценции в точности компенсирует убыль квантового выхода фосфоресценции.

При наличии безызлучательных процессов дезактивации возбужденных состояний, величина $\Delta\varphi$ может иметь любой знак. Действительно, пусть $\alpha_f = 1 - \varphi_{ST} - \varphi_f^0$ и $\alpha_{ph} = \varphi_{ST} - \varphi_{ph}^0$ квантовые выходы безызлучательной дезактивации возбужденных синглетного и триплетного состояний в основное состояние соответственно. Тогда, подставляя эти формулы в уравнение (4.8), приходим к следующему выражению для определения величины $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \frac{\varphi_{TS}}{1 - \varphi_{ST}\varphi_{TS}} \left[\alpha_{ph}(1 - \varphi_{ST}) - \alpha_f\varphi_{ST} \right]. \quad (4.9)$$

Стоит отметить, что по определению всегда выполняются следующие неравенства $\alpha_f \leq 1 - \varphi_{ST}$ и $\alpha_{ph} \leq \varphi_{ST}$. Анализ изменения $\Delta\varphi$ как функции квантовых выходов безызлучательных процессов α_f и α_{ph} наглядно представлен на рисунке 4.2. На плоскости допустимых значений (α_f, α_{ph}) прямая $\alpha_{ph} = \varphi_{ST}/(1 - \varphi_{ST})\alpha_f$ (черная пунктирная линия) отвечает значениям $\Delta\varphi = 0$. Область значений безызлучательных констант, удовлетворяющая неравенству $\alpha_{ph} > \varphi_{ST}/(1 - \varphi_{ST})\alpha_f$, соответствует $\Delta\varphi > 0$ (треугольник, заштрихованный красным), а при выполнении неравенства $\alpha_{ph} < \varphi_{ST}/(1 - \varphi_{ST})\alpha_f$ соответственно $\Delta\varphi < 0$ (треугольник, заштрихованный синим).

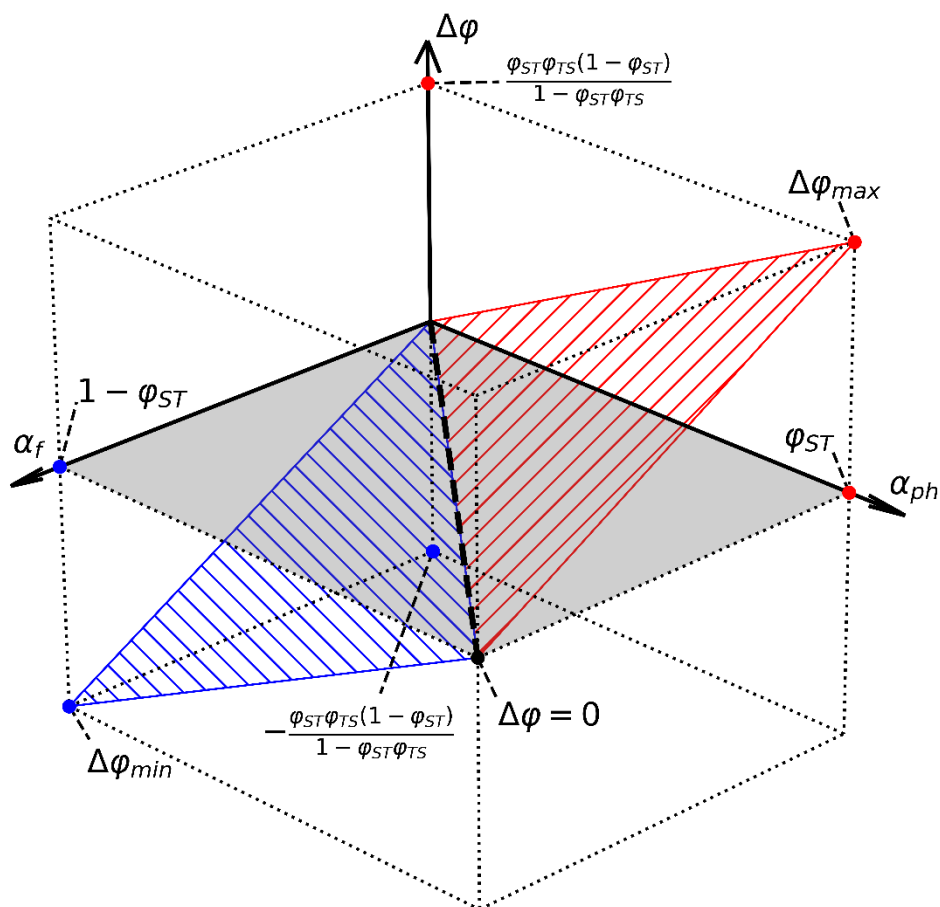


Рисунок 4.2. Изменение квантового выхода люминесценции $\Delta\varphi$ как функция от квантовых выходов безызлучательной дезактивации возбужденных синглетного α_f и триплетного α_{ph} состояний в основное состояние.

Максимальное положительное значение изменения квантового выхода люминесценции $\Delta\varphi_{\max} = \varphi_{ST}\varphi_{TS}(1-\varphi_{ST})/(1-\varphi_{ST}\varphi_{TS})$, достигается при $\alpha_{ph} = \varphi_{ST}$ и $\alpha_f = 0$, а минимальное отрицательное значение изменения квантового выхода люминесценции $\Delta\varphi_{\min} = -\varphi_{ST}\varphi_{TS}(1-\varphi_{ST})/(1-\varphi_{ST}\varphi_{TS})$ при $\alpha_{ph} = 0$ и $\alpha_f = 1-\varphi_{ST}$. Таким образом превалирование безызлучательных потерь в фосфоресценции над безызлучательными потерями во флуоресценции приводит к увеличению суммарного квантового выхода люминесценции системы, а в обратном случае мы наблюдаем обратную картину, то есть уменьшение квантового выхода люминесценции.

4.2. Расчет времени жизни и квантовых выходов люминесценции системы ККТ InP:Mn/ZnS

Общее решение системы кинетических уравнений (4.1) приведено в монографии Степанова и Грибковского [137]. Кинетика затухания люминесценции при выключении стационарного источника света описывается суммой двух экспонент с характерными временами:

$$\begin{aligned}\tau_{1,2}^{-1} &= b \pm \sqrt{b^2 - a}, \\ b &= \frac{1}{2} \left(\left(\tau_f^0 \right)^{-1} + \left(\tau_{ph}^0 \right)^{-1} + k_{ST} + k_{TS} \right), \\ a &= \left(\tau_{ph}^0 \right)^{-1} \left[\left(\tau_f^0 \right)^{-1} + k_{ST} \right] + k_{TS} \left(\tau_f^0 \right)^{-1}.\end{aligned}$$

Как было сказано выше, системы ККТ InP:Mn/ZnS интересны тем, что с изменением размера нанокристаллов можно варьировать время заселенности триплетов и эффективность фосфоресценции и замедленной флуоресценции. Рассмотрим общий случай, в который входит и описанная система. Для наглядности примем, что безызлучательная рекомбинация отсутствует. Излучательная константа ККТ InP составляет $k_f \approx 2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ [80], излучательная константа ионов марганца составляет $k_{ph} \approx 2.5 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$ [104, 105, 107]. Энергию расщепления ΔE будем варьировать от -1 до $+1$ эВ. В случае положительного расщепления будем считать, что $k_{ST} = k_0$, $k_{TS} = k_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$ и наоборот в случае отрицательного расщепления. Предэкспоненциальный множитель k_0 будем варьировать от 10^7 до 10^{11} с^{-1} . Диапазоны, в которых проводится варьирование несколько шире реально наблюдаемых значений, но будут использованы для наглядности. На рисунке 4.3 представлено изменение квантовых выходов трех типов излучения от k_0 и ΔE . Видно, что замедленная флуоресценция эффективна в случаях небольшого положительного расщепления ($0 \text{ эВ} < \Delta E < 0.25 \text{ эВ}$) для любой предэкспоненты и в области отрицательных расщеплений в случае больших предэкспонент. Видно, что на эффективность замедленной

флуоресценции в первую очередь влияет величина расщепления и в меньшей степени константа переноса с синглета на триплет.

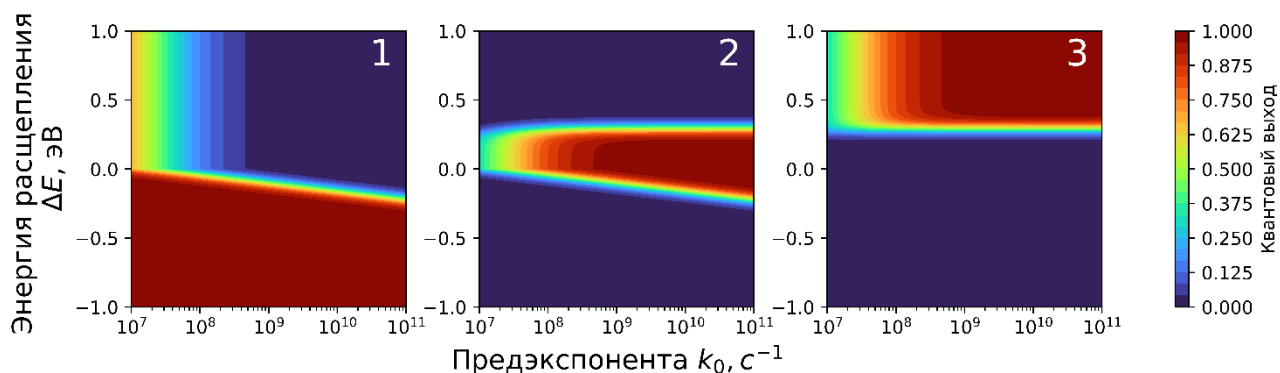


Рисунок 4.3. Квантовые выходы флуоресценции (1), замедленной флуоресценции (2) и фосфоресценции (3).

На рисунке 4.4 показаны характеристические времена как функции от k_0 и ΔE . Видно, что на первое время жизни, описывающего время жизни синглетного уровня, большое влияние имеет предэкспоненциальный множитель, т.е. оно будет определяться в первую очередь используемыми материалами. Второе время жизни, связанное с заселенностью триплетного уровня, определяется энергией расщепления и практически не зависит от предэкспоненциального множителя.

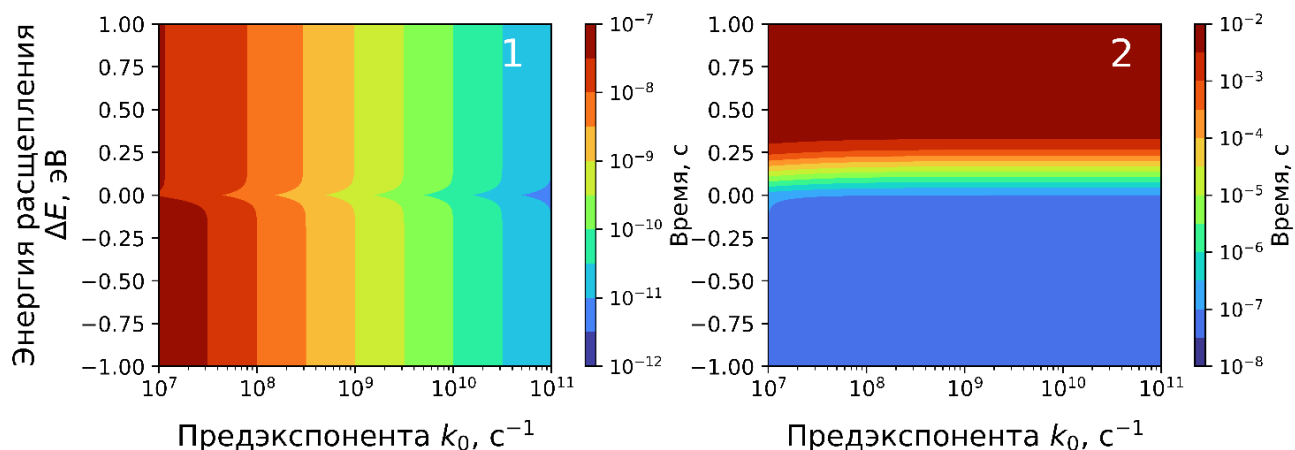


Рисунок 4.4. Характеристические времена τ_1 (1) и τ_2 (2) как функции от k_0 и ΔE .

В рассматриваемых системах наибольший интерес представляют ККТ, имеющие ярко выраженную замедленную флуоресценцию с большой задержкой.

Определим их через энергию расщепления относительно энергии 0–0-перехода марганца (в пике марганца $\Delta E = 0$ эВ). На рисунке 4.5 представлено наложение распределения квантовых выходов люминесценции и времени жизни триплетного состояния как функции от k_0 и ΔE ККТ InP.

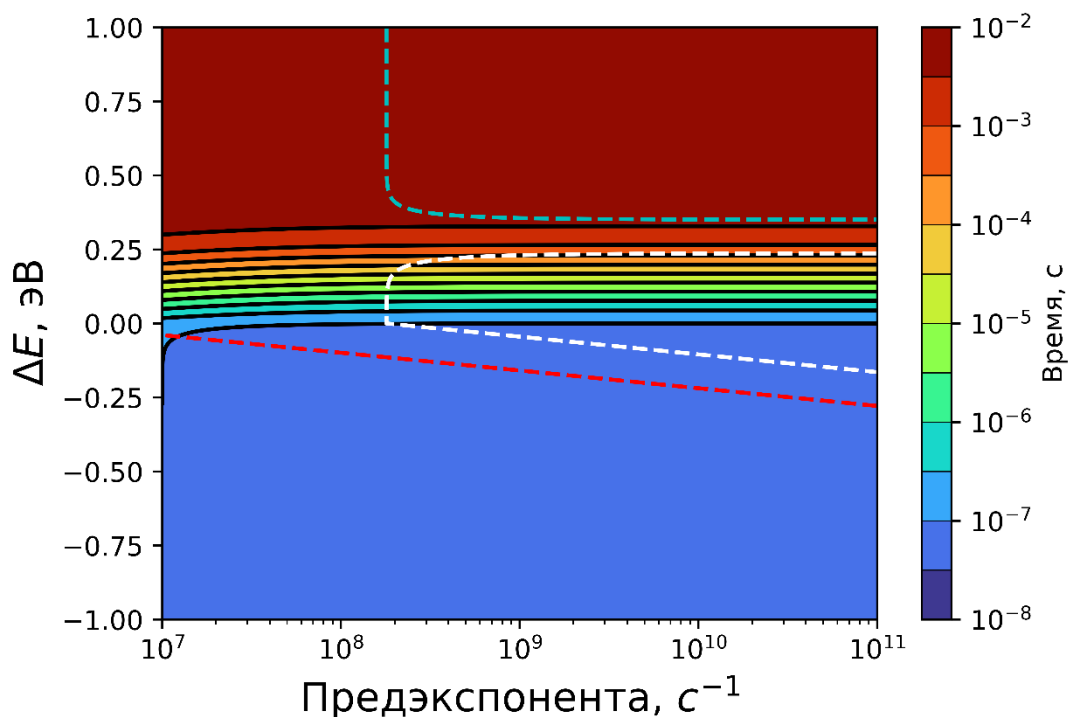


Рисунок 4.5. Время жизни τ_2 как функция от предэкспоненты k_0 и энергии расщепления ΔE . Под красной пунктирной кривой указана область, где квантовый выход флуоресценции больше 0.9; справа и сверху от голубой пунктирной кривой – область квантового выхода фосфоресценции больше 0.9; внутри белой пунктирной кривой – область квантового выхода замедленной флуоресценции больше 0.9.

В литературе представлено мало экспериментальных данных по величине параметра k_0 для таких систем: в работе [101] эта величина составила $2 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре, а в работе [93] порядка $1 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$, причем температура измерений была 78 К, а примесной ион предположительно находился в оболочке ZnS. В других системах, где произведено допирование именно самой ККТ, перенос был ультрабыстрым: в ККТ ZnSe:Mn/ZnCdSe перенос на примесь произошёл меньше чем за 20 пс [111], CdS:Mn/ZnS за 20 – 60 пс [138]. Вероятно, точнее оценить данную величину невозможно ввиду

того, что есть распределение по количеству встроившихся в решетку ионов и распределения по их удаленности от центра, что также должно влиять на величину константы переноса. Таким образом, можно постулировать, что величина предэкспоненты в допированных Mn^{2+} ККТ InP k_0 эффективно велика и много больше излучательных времен ККТ и с высокой вероятностью имеет порядок $10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$. В таком случае кинетику спада можно с хорошей точностью считать моноэкспоненциальной с временем спада τ_2 , так как вклад экспоненты с «быстрым» временем в общую кинетику будет значимым только на ультрабыстрых временах (менее 1 нс), что выходит за рамки данной работы. Тогда согласно рисунку 4.5 можно качественно выделить четыре области: первая область соответствует квантовым точкам с энергией расщепления более 0.3 эВ. Им свойственна фосфоресценция из триплетного уровня ввиду большой энергии расщепления. Квантовые точки с энергией расщепления 0 – 0.3 эВ проявляют замедленную флуоресценцию с временем большим, чем время жизни недопированных ККТ. ККТ с энергией расщепления от –0.2 до 0 эВ и ККТ с энергией расщепления меньше –0.2 эВ спектрально себя проявляют как недопированные ККТ и отличаются лишь формально наличием или отсутствием сверхбыстрого переноса на ион марганца и возврата на уровень ККТ. Примечательно, что с ростом времени задержки падает эффективность замедленной флуоресценции и растет квантовый выход фосфоресценции. То есть при создании люминофора с заданным временем жизни задержанной флуоресценции могут возникнуть принципиальные ограничения по эффективности этого процесса.

Таким образом, в главе был проведен теоретический анализ трехуровневой схемы, используемой при описании процесса замедленной флуоресценции. В рамках квазистационарного приближения уточнены формулы для расчета квантового выхода замедленной флуоресценции и фосфоресценции. Полученные теоретические результаты рассмотрены на примере систем ККТ InP:Mn/ZnS

путем расчета и могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных: ККТ InP:Mn/ZnS имеют качественно разные сценарии, определяющиеся энергией расщепления. Уточнение энергии 0–0-перехода в марганце позволит с хорошей точностью определить время жизни люминесценции и квантовые выходы флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции ККТ с заданным положением энергии 0–0-перехода.

5. Совместный анализ кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции

В главе 1.3 было показано, что квантовый выход флуоресценции коллоидных квантовых точек существенно зависит от состояния их поверхности. Особенно ярко это проявляется для наночастиц фосфида индия: без соответствующей обработки он не превышает 1% [139, 140], однако, например, при травлении раствором фтористого водорода в метаноле может быть поднят до 30% [59], наращиванием оболочки из сульфида цинка – до 85% [46], а при использовании нескольких неорганических оболочек – до 94% [64]. В данной главе изложены результаты, опубликованные в статье [112].

Квантовый выход флуоресценции определяется конкуренцией между излучательным и безызлучательными каналами релаксации, которых, в принципе, существует множество. Так, в коллоидных квантовых точках, как и в обычных органических люминофорах, имеет место безызлучательная релаксация, связанная с конвертацией энергии электронного возбуждения в колебательную энергию [141]. Однако для наночастиц фосфида индия низкие значения квантового выхода флуоресценции обычно связывают с наличием энергетических ловушек для возникающих при возбуждении электрона и дырки [142]: захват какой-либо из этих квазичастиц такими ловушками приводит к резкому падению скорости их излучательной рекомбинации.

Экспериментально это подтверждается методом фемтосекундного импульсного фотолиза в комбинации с использованием акцепторов электронов [142, 143]. Исследования показали, что в первую наносекунду после возбуждения наночастиц фосфида индия наведённое поглощение после релаксации в низшее возбуждённое состояние спадает гораздо медленнее, чем интенсивность люминесценции. Быстрый спад интенсивности люминесценции означает, что дырка и/или электрон быстро захватываются ловушками. С другой стороны, медленный спад наведённого поглощения означает, что дырка и/или электрон не

захватываются ловушками быстро. Из этих двух утверждений следует, что ловушками быстро захватывается только одна из квазичастиц: электрон или дырка. Теоретически считается, что поскольку дырка имеет бóльшую эффективную массу, чем электрон, то плотность её энергетических уровней больше и, следовательно, наличие в наночастице дырки меньше влияет на выцветание экситонного пика в спектре поглощения. Поэтому разумным является предполагать, что наведённое поглощение квантовых точек обусловлено главным образом электроном. Экспериментальным подтверждением этому являются эксперименты по импульсному фотолизу с использованием акцепторов электронов: например, бензохинона [142] или N,N'-диметил-4,4'-бипиридиний дихлорида [143]. Введение таких акцепторов приводит к ускорению спада величины наведённого поглощения.

Целью данной главы является изучение кинетики релаксации возбуждённого состояния коллоидных квантовых точек фосфида индия методом импульсного фотолиза (в интервале времён от ~ 50 фс до 0.5 нс) и путём регистрации кинетики спада люминесценции после импульсного возбуждения методом счёта единичных фотонов (в интервале времён ~ 0.1 нс до ~ 130 нс). Сопоставление этих кинетик в области их перекрытия позволяет наблюдать роль дырок в падении квантового выхода флуоресценции. Сперва это будет разобрано на более простом примере недопированных ККТ, после чего будет проведено сравнение кинетик релаксации допированных ККТ с последующим анализом.

5.1. Сопоставление кинетик недопированных ККТ

На рисунках 5.1 и 5.2 показаны различные оптические спектры синтезированных наночастиц. Красными линиями показаны спектры поглощения, на которых отчётливо видны экситонные пики. Максимумы этих пиков приходятся на 584 нм и 603 нм для наночастиц InP и InP/ZnS соответственно. При использовании размерной кривой (1.8) получается, что

средние диаметры синтезированных частиц InP и InP/ZnS равны 3.1 нм и 3.4 нм соответственно.

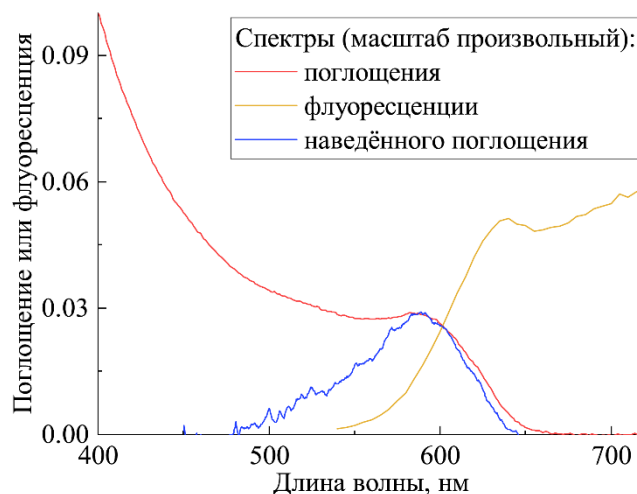


Рисунок 5.1. Спектры наночастиц InP в толуоле: спектр поглощения, спектр флуоресценции (возбуждение 468 нм) и взятый со знаком минус спектр наведённого поглощения (энергия импульса накачки – 50 нДж, длина волны накачки – 425 нм, время между импульсами накачки и зондирования – 1.2 пс).

Зелёной кривой на рисунке 5.2 показан спектр возбуждения флуоресценции, усреднённый по всем длинам волн наблюдения. Он получен путём интегрирования матрицы возбуждение–люминесценция по длине волны наблюдения. Перед этой операцией на матрице был предварительно удалён пик рэлеевского рассеяния. Как видно из рисунка, усреднённый спектр возбуждения, будучи правильно отмасштабирован, почти совпадает со спектром поглощения. Стоит отметить, что поскольку коллоидным квантовым точкам свойственно неоднородное уширение оптических свойств, такое совпадение можно ожидать только для усреднённого спектра возбуждения, но не при его наблюдении на какой-либо одной длине волны. Совпадение усреднённого спектра возбуждения со спектром поглощения означает, что для рассматриваемого люминофора (InP/ZnS) выполняется закон Вавилова о независимости квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждения. Интересно отметить, что в работах [144–146] утверждается, что для наночастиц фосфида индия, обработанных

раствором фтористого водорода, квантовый выход флуоресценции существенно зависит от длины волны.

Жёлтые кривые на рисунках 5.1 и 5.2 представляют собой спектры флуоресценции синтезированных наночастиц. В случае частиц InP видно, что обычная зон-зонная флуоресценция даёт меньше половины вклада в площадь под спектром: большая часть излучения имеет ловушечную природу и сдвинута в длинноволновую область, что является хорошо известным фактом [59, 64, 139, 145–148]. Для частиц InP/ZnS ловушечная флуоресценция существенно подавлена.

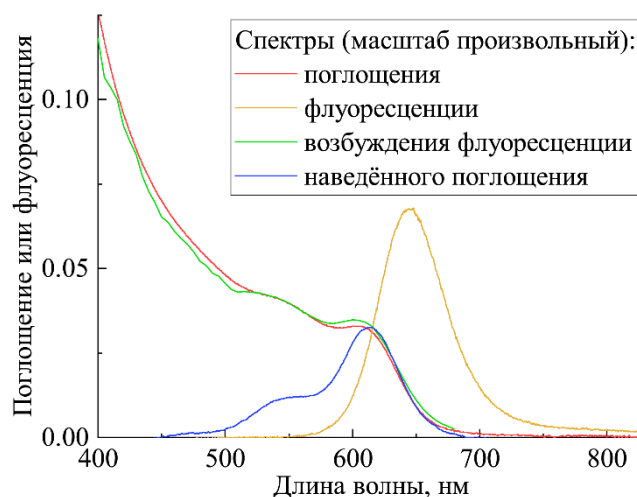


Рисунок 5.2. Спектры наночастиц InP/ZnS в гексане: спектр поглощения, спектр флуоресценции (возбуждение 350 нм), спектр возбуждения флуоресценции при наблюдении на всех длинах волн, и взятый со знаком минус спектр наведённого поглощения (энергия импульса накачки – 100 нДж, длина волны накачки – 425 нм, время между импульсами накачки и зондирования – 1.1 пс).

Синие кривые на рисунках 5.1 и 5.2 представляют собой взятые со знаком минус спектры наведённого поглощения в момент времени после импульса накачки, когда релаксация возникших при возбуждении электрона и дырки уже почти закончилась и изменение оптической плотности максимально (по модулю). Эти кривые получены горизонтальным сечением графиков, подобным изображённым на рисунках 5.3 и 5.4, демонстрирующих кинетику изменения спектра наведённого поглощения для частиц InP и InP/ZnS. Как видно из

рисунков 5.1 и 5.2, положения максимумов взятых со знаком минус спектров наведённого поглощения почти совпадают с максимумами экситонных пиков в стационарных спектрах поглощения. Это совпадение обусловлено тем, что возникающий при возбуждении электрон после релаксации занимает тот же уровень энергии, который при отсутствии возбуждения давал бы вклад в оптический переход, соответствующий экситонному пику.

Заметим, что спектры наведённого поглощения на рисунках 5.1 и 5.2 (для частиц InP и InP/ZnS соответственно), имеют одно существенное отличие: в спектре на рисунке 5.2 помимо основного длинноволнового пика есть явный дополнительный пик – при 550 нм. Не стоит, однако, считать, что он обязательно обусловлен наличием ZnS-оболочки. Дело в том, что в рамках данной работы частицы вида InP/ZnS синтезировались дважды (результаты для второго синтеза здесь не приводятся) и для второго синтеза этого дополнительного пика в спектре наведённого поглощения не наблюдалось. Похожий дополнительный пик ранее наблюдали в работах [143–145, 149, 150]. В работе [144] предположили, что этот пик обусловлен тем, что релаксация образующегося при возбуждении электрона может затормаживаться на промежуточном энергетическом уровне, как при эффекте узкого фононного горла. Но в последующих работах этой же лаборатории [145, 149] утверждается, что этот пик проявляется и в случае, когда энергия фотона импульса накачки недостаточна для образования электрона на этом промежуточном энергетическом уровне.

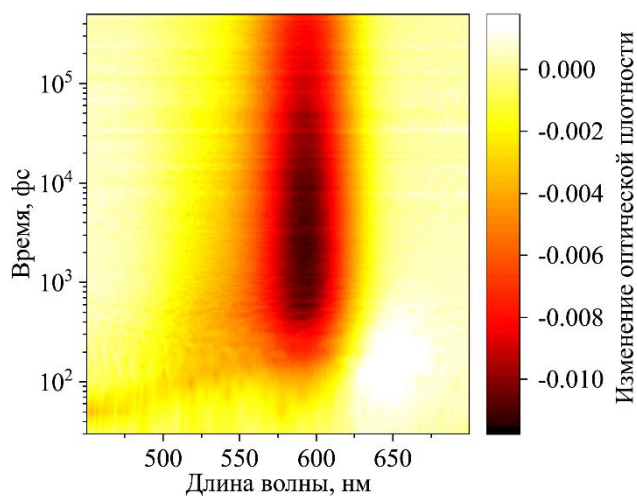


Рисунок 5.3. Кинетика изменения спектра наведённого поглощения раствора наночастиц InP в толуоле (энергия импульса накачки – 25 нДж, длина волны накачки – 425 нм).

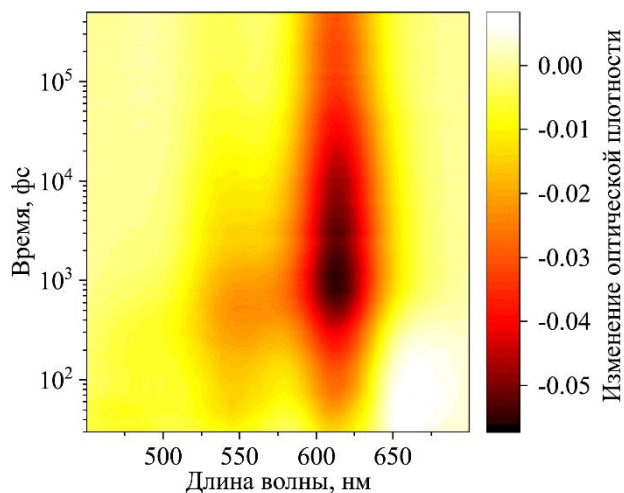


Рисунок 5.4. Кинетика изменения спектра наведённого поглощения раствора наночастиц InP/ZnS в гексане (энергия импульса накачки – 100 нДж, длина волны накачки – 425 нм).

На рисунке 5.5 показаны временные зависимости наведённого поглощения на длине волны, соответствующей максимуму его спектра: то есть 593 нм для частиц InP и 613 нм для частиц InP/ZnS. Формы этих зависимостей, полученных при различных энергиях импульса и длины волны накачки, немного отличаются между собой, что, по-видимому, обусловлено погрешностями измерений. В пределах этих погрешностей измерений полученные кинетические зависимости следует считать неразличимыми (с точностью до масштабирования): в том числе и при сопоставлении InP и InP/ZnS. Также на рисунке 5.5 приведены

деконволюированные кривые спада люминесценции после импульсного возбуждения. Они нормированы так, чтобы совпадать при 0.1 нс – это минимальное значение времени, при котором данные деконволюированные кривые можно считать достоверными в рамках экспериментальных погрешностей.

Квантовые выходы флуоресценции синтезированных наночастиц малы: ~0.2% для InP и 0.86% для InP/ZnS. В кинетиках на рисунке 5.5 это должно проявиться в виде быстрого спада некоторых кривых. Как видно, наведённое поглощение в диапазоне времён от ~1 пс до 0.5 нс падает всего примерно в два раза, что не может объяснить низких значений квантового выхода. Однако интенсивность люминесценции спадает довольно быстро (распределение времён жизни показано на рисунке 5.6), что согласуется с низкими значениями квантового выхода. Причём, площадь под кривой спада люминесценции для InP/ZnS примерно в три раза выше, чем для InP, что по порядку близко к отношению квантовых выходов. Как обсуждалось во введении, это обусловлено тем, что наведённое поглощение обусловлено главным образом электронами, которые не захватываются энергетическими ловушками слишком быстро. Однако захват дырок является эффективным. В рамках этой трактовки более низкий квантовый выход флуоресценции частиц InP и, соответственно, более быстрый спад их люминесценции, обусловлены более быстрым захватом дырок ловушками.

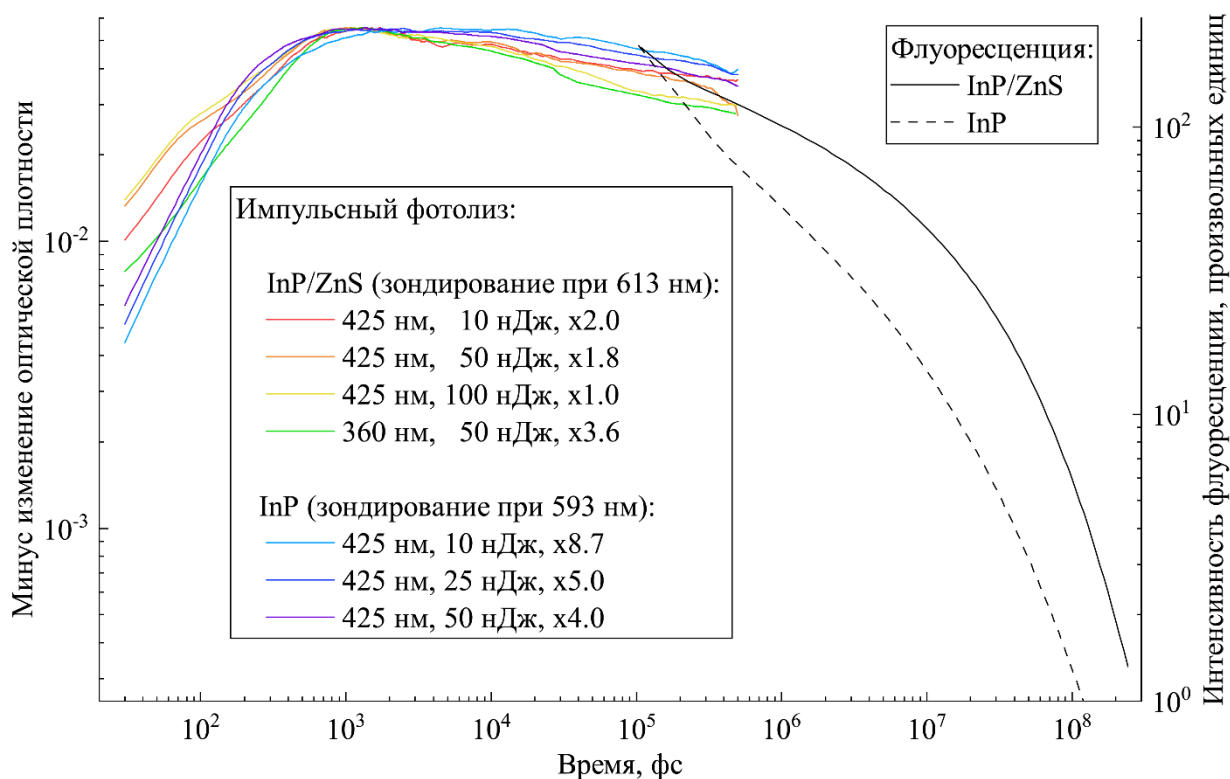


Рисунок 5.5. Кинетики изменения наведённого поглощения (цветные линии в левой части рисунка) и деконволюированные кривые затухания люминесценции после импульсного возбуждения (чёрные кривые в правой части рисунка) для наночастиц InP в толуоле и InP/ZnS в гексане. Кинетики наведённого поглощения нормированы на их максимумы. Кривые затухания люминесценции нормированы так, чтобы совпадать при времени 0.1 нс. Кинетики наведённого поглощения приведены при различных параметрах регистрации. Справа от образцов кривых для импульсного фотолиза указаны длина волны и энергия импульса накачки, а также численный коэффициент, использованный для нормировки. Приведённые кинетики затухания люминесценции получены из соответствующих экспериментальных кинетик, просуммированных по всей полосе люминесценции: 560–720 нм для InP и 560–710 нм для InP/ZnS.

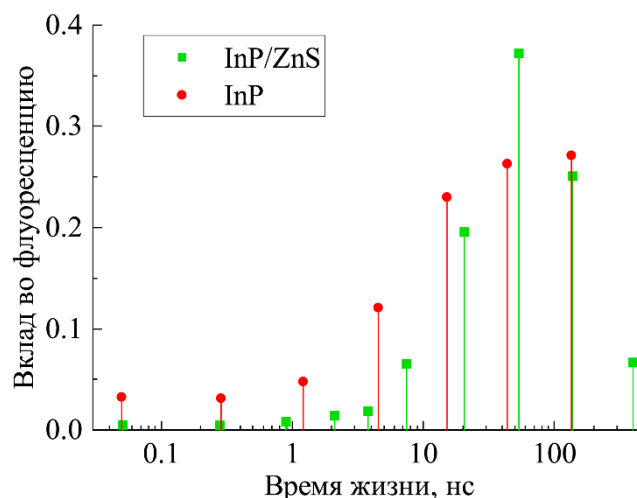


Рисунок 5.6. Распределение времён жизни люминесценции для наночастиц InP в толуоле (возбуждение при 468 нм) и InP/ZnS в гексане (возбуждение при 372 нм). Наблюдение – по всей полосе люминесценции: 560–720 нм для InP и 560–710 нм для InP/ZnS. По вертикали отложен вклад времени жизни в площадь под стационарным спектром флуоресценции (без калибровки спектральной чувствительности детектора). Распределения получены из экспериментальных кинетик спада люминесценции без регуляризации искомого распределения.

Совместный анализ кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции коллоидных квантовых точек InP и InP/ZnS позволил продемонстрировать определяющее влияние захвата дырок энергетическими ловушками на величину квантового выхода флуоресценции. Для частиц без оболочки захват дырок является более быстрым, что приводит к более низкому квантовому выходу. Скорость захвата дырок ловушками не имеет какого-то одного характерного времени: распределение времён захвата является широким – при временах много меньших излучательного (~ 50 нс для наночастиц фосфида индия) оно повторяет распределение времён жизни люминесценции (Рисунок 5.6). Большое значение имеет область перекрытия кинетик релаксации наведённого поглощения – совпадение их форм с высокой вероятностью означает почти полное отсутствие процессов, связанных с Оже–рекомбинацией и захватом возбуждения на ловушки.

5.2. Сравнение кинетик недопированных и допированных ККТ

Для образцов **1.1** (без добавления марганца) и **6** (с добавлением марганца) были получены кинетики наведённого поглощения. Энергия импульса накачки составила 60 нДж, а длина волны накачки – 360 нм. Результаты представлены на рисунке 5.7. Отрицательные значения оптической плотности (синий цвет) пропорциональны числу заселенных возбужденных уровней и, как следствие, возбужденных ККТ.

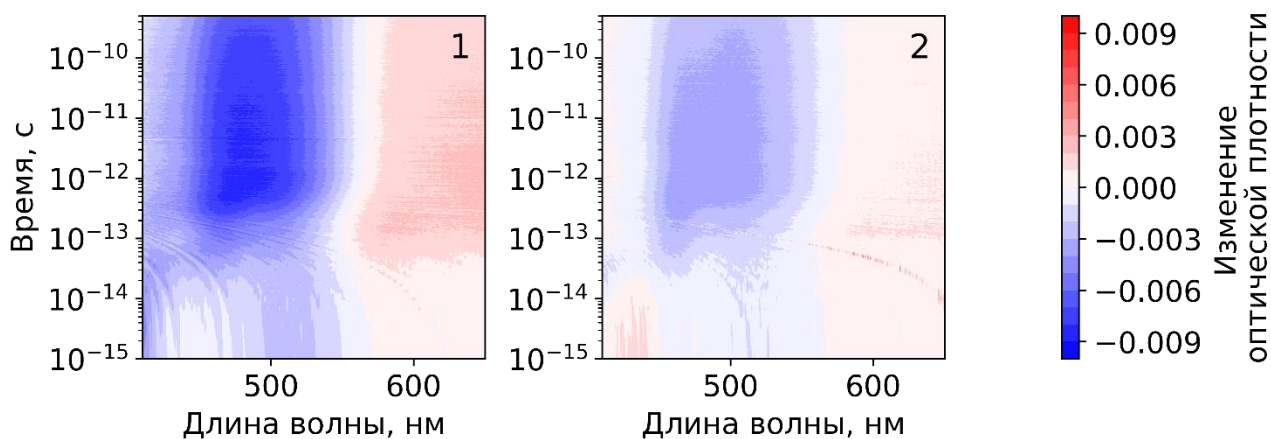


Рисунок 5.7. Кинетики наведённого поглощения. 1 – для образца **1.1**, 2 – для образца **6**.

Полученные кинетики для образцов достаточно похожи, однако в области экситонного пика (~500 нм) бросается в глаза более быстрая релаксация коротковолновой части полосы наведённого поглощения для допированного образца **6**. Это было связано с влиянием иона Mn^{2+} : левая часть примерно соответствует энергии возбуждения марганца (450 нм) для большинства образцов, а из модели в главе 4 следует, что при достаточно большом энергетическом зазоре все возбуждение будет локализовано на марганце. На рисунке 5.8 приведено сравнение кинетик релаксации наведённого поглощения и кинетик спада люминесценции на длине волны 450 нм. Для наглядности все кривые отмасштабированы так, чтобы были видны различия в форме кривых спада.

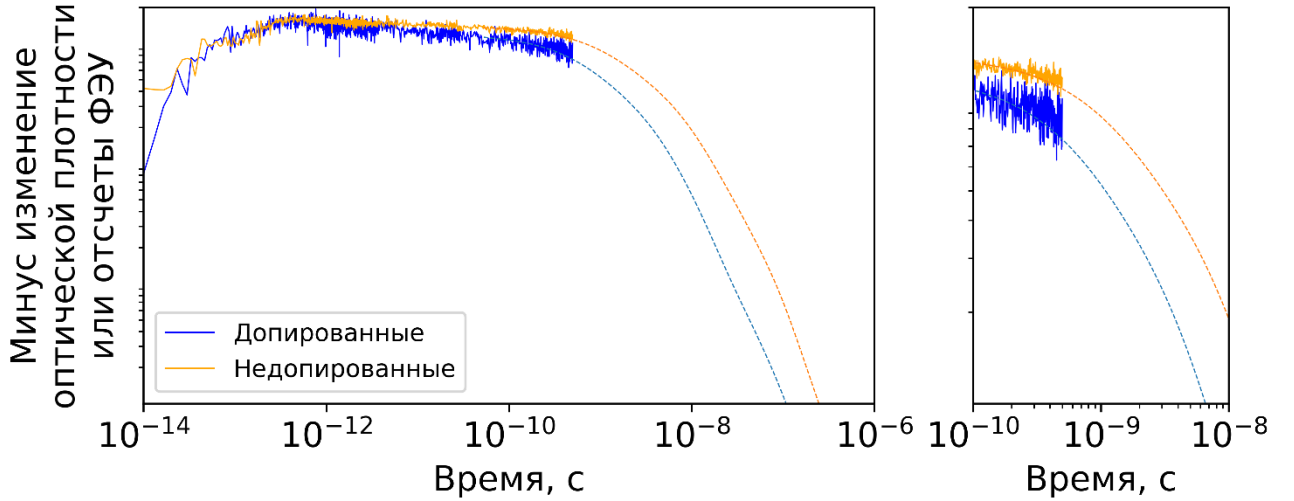


Рисунок 5.8. Кинетики релаксации наведённого поглощения (сплошные) и затухания люминесценции (пунктирные) для образцов **1.1** и **6** на длине волны наблюдения 450 нм. Масштаб по оси ординат произвольный. Правая панель – увеличенная область перекрытия кинетик.

Для обоих образцов видно хорошее совпадение форм кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции, что указывает на близость механизма релаксации возбужденных ККТ. Также отчетливо видно, что кинетика релаксации наведённого поглощения допированного образца затухает заметно быстрее таковой для недопированного. Менее явно видно, что кинетика затухания люминесценции допированного образца также спадает несколько быстрее, чем у недопированного. Если предположить, что излучательные и безызлучательные константы k_f и k_{nf} для образцов примерно одинаковы, то различия в скорости релаксации должны быть связаны с константой переноса возбуждения на марганец k_0 . Приблизительно они задаются уравнениями.

$$\begin{aligned} -\Delta OD_{\text{doped}}(t) &= A \exp(-(k_f + k_{nf} + k_0)t), \\ -\Delta OD_{\text{undoped}}(t) &= B \exp(-(k_f + k_{nf})t), \end{aligned} \quad (5.1)$$

где ΔOD – изменение оптической плотности, A и B – оптическая плотность на длине волны 450 нм в стационарном спектре поглощения. Логарифм отношения этих кинетик даст

$$\ln(\Delta OD) = -k_0 t. \quad (5.2)$$

Аналогичная зависимость получится для кинетик затухания люминесценции. На рисунке 5.9 приведены отношения этих кинетик и результаты аппроксимации. Величина k_0 составила $1.9 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$, что соответствует времени переноса 5.25 нс. Полученное значение меньше, чем аналогичные величины, представленные в работах [101, 111, 138] и больше, чем в работе [93]. Также на наблюдаемую величину константы переноса будет влиять число ионов марганца, приходящееся на одну квантовую точку, что в данной модели не учитывается. Таким образом, полученное значение в целом укладывается в диапазон, наблюдаемый в литературе, но требует дополнительной экспериментальной проверки.

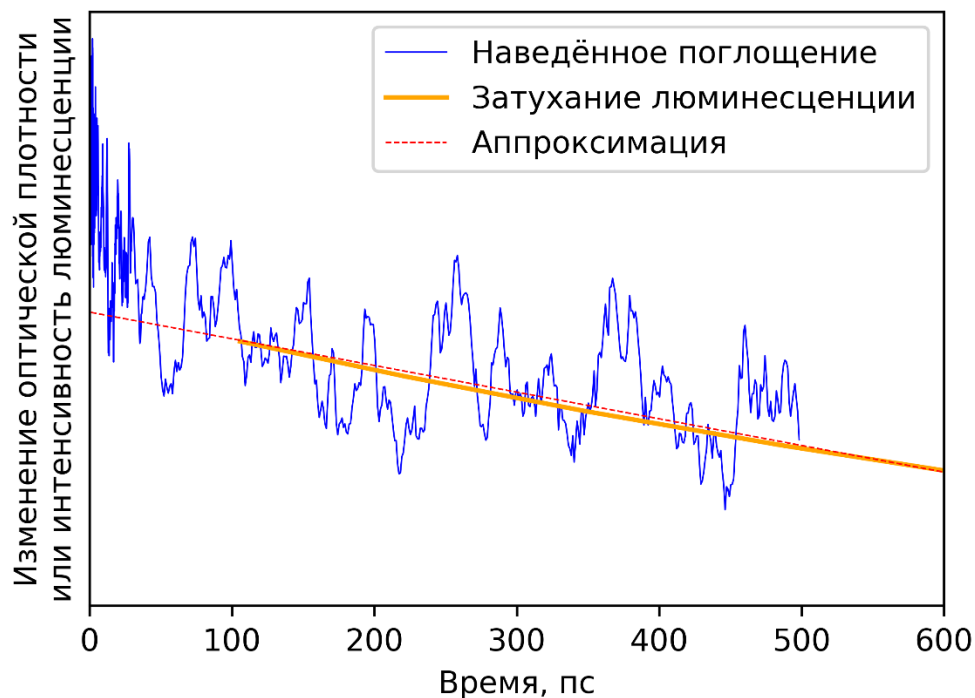


Рисунок 5.9. Логарифм отношения кинетик спада наведённого поглощения, затухания люминесценции и аппроксимация их формы по формуле (5.2).

6. Определение энергии 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} в матрице ККТ InP/ZnS

В главе 3 были представлены синтез и первичная характеристика образцов ККТ InP:Mn/ZnS. Было показано, что все образцы обладают высокой степенью полидисперсности. В результате допирования на времяразрешенных спектрах становятся видны долгоживущая полоса фосфоресценции с пиком ~ 600 нм и полоса замедленной флуоресценции, со временем смещающаяся в коротковолновую область. В главе 4 с помощью трехуровневой модели было количественно описано поведение отдельных ККТ и указаны диапазоны энергий расщепления, при которых наблюдается преобладание одного из способов излучательной рекомбинации (флуоресценция, фосфоресценция, замедленная флуоресценция). К ограничениям этой модели можно отнести недостаток информации по точным значениям энергии 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} (зависящей от кристаллического окружения иона) и точным значениям константы переноса возбуждения с ККТ на примесь.

В этой главе будут рассмотрены времяразрешенные данные для образца 4 на масштабе времен от 7 нс до 10 мс и уточнены некоторые параметры модели. Представленные результаты, основаны на материалах, опубликованных в статьях [6, 114, 115].

6.1. Времяразрешенные спектры люминесценции образца 4

На рисунке 6.1 представлена сшивка трёх времяразрешенных спектров люминесценции, записанных отдельно для различных временных масштабов. Ввиду того, что каждый такой спектр представляет собой двумерный массив, где по столбцам отложены кинетики на данной длине волны, а по строкам спектры при данном времени наблюдения, далее для краткости будем сокращенно называть его матрицей. Все спектры были получены при возбуждении лазером с длиной волны 375 нм. Первая и вторая матрицы были получены с периодом

следования возбуждающих импульсов 200 нс и 33 мкс соответственно, в режиме скоррелированного счета одиночных фотонов. Третья матрица была получена с периодом следования импульсов 40 мс с временным разрешением 10 мкс в режиме многоканального усиления. Особенностью этого режима является то, что вместо одного возбуждающего импульса в расчёте на один сигнал от генератора импульсов используется много возбуждающих импульсов с небольшим временным шагом между ними. Эффективно такое возбуждение можно рассматривать как возбуждение прямоугольным импульсом. Ввиду того, что кинетики после дельта-импульса и прямоугольного немного отличаются в начальной области спада, третья матрица построена в диапазоне времен от 20.5 мкс. На второй матрице для учета вклада от времен жизни более 33 мкс, которые в данном измерении неразличимы, была произведена корректировка, которая заключается в вычете интегрального спектра на временах 20 – 33 мкс с некоторым коэффициентом. В связи с этим вторая матрица построена до 20 мкс, а на итоговом рисунке возникает белая линия в диапазоне времен 20 и 20.5 мкс – это граница сшивки. Первую и вторую матрицы удалось сшить более гладко за счет большого количества точек в области перекрытия. Это было сделано путем учета отношений времен накоплений и ширин столбов гистограмм. В результате этих процедур удалось получить времяразрешенные спектры люминесценции с высоким временным разрешением в диапазоне времен от 8 нс до 10 мс.

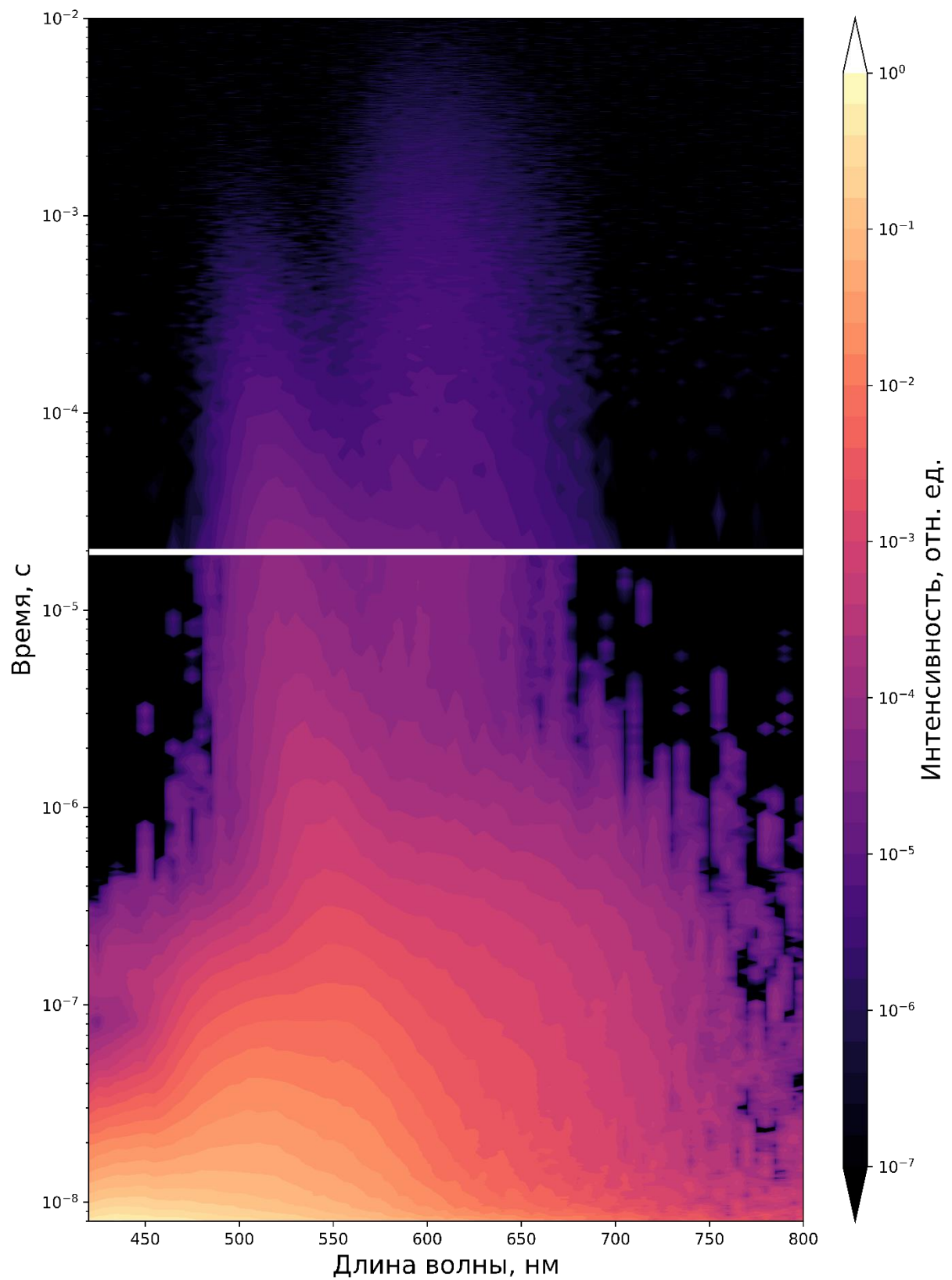


Рисунок 6.1. Сшивка времяразрешенных матриц образца **4** в диапазоне времен 7 нс – 10 мс. Масштаб по оси ординат и аппликата – логарифмический.

Видно, что в образце наблюдается сложная картина затухания люминесценции: на временах до 10^{-7} с видна обычная флуоресценция, которая вероятно, связана с наличием недопированных ККТ, а в диапазоне времен $10^{-7} - 10^{-3}$ с – две полосы: замедленной флуоресценции ККТ и фосфоресценции примеси Mn^{2+} . Полоса замедленной флуоресценции со временем сдвигается в коротковолновую область, что неплохо согласуется с теоретическими оценками, представленными в главе 4: с ростом энергии расщепления (до определенного предельного значения) растет время жизни, но вместе с тем падает доля замедленной флуоресценции в общем излучении.

Отдельного рассмотрения заслуживает пик замедленной флуоресценции и кинетика смещения его максимума (Рисунок 6.2). Видно, что в логарифмических по времени координатах эта кинетика с хорошей точностью линейная, то есть можно сказать, что зависимость пика максимума замедленной флуоресценции от времени подчиняется логарифмическому закону.

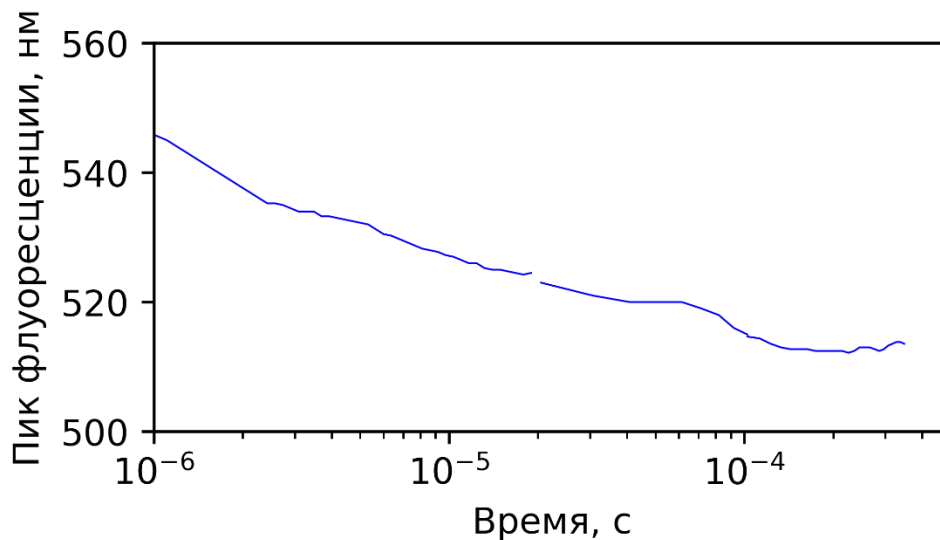


Рисунок 6.2. Зависимость положения пика замедленной флуоресценции от времени.

6.2. Моделирование смещения пика замедленной флуоресценции во времени

Пусть излучательные и безызлучательные константы, связанные с переходом в основное состояние (то есть, согласно обозначениям из главы 4, константы k_f , k_{ph} , k_{nf} и k_{nph}) не меняются с размером ККТ, а количество ионов марганца на одну квантовую точку – мало. Тогда можно рассмотреть следующую модель, позволяющую избежать отсутствия точного значения k_{ST} – величины, которую удалось оценить в главе 5, но отличающуюся от литературных данных.

Пусть собственное нижнее возбуждённое состояние квантовой точки имеет энергию E_1 , степень вырождения g_1 , излучательную константу k_f и безызлучательную константу k_{nf} . Пусть соответствующие значения для примесного иона есть E_2 , g_2 , k_{ph} и k_{nph} . Пусть перенос возбуждения между квантовой точкой и примесным ионом в обоих направлениях является настолько быстрым, что можно предположить установление соответствующего термодинамического равновесия (стоит отметить, что полученная в главе 5 величина удовлетворяет этому требованию). Тогда вероятность обнаружить возбуждение в i -ом состоянии должна даваться распределением Больцмана:

$$p_i = \frac{g_i \exp(-E_i/k_B T)}{g_1 \exp(-E_{lum}/k_B T) + g_2 \exp(-E_2/k_B T)}, \quad (6.1)$$

где k_B есть постоянная Больцмана, T есть абсолютная температура, а i равно 1 или 2. Вероятность того, что испущенный рассматриваемой системой фотон возникает из-за излучательной релаксации квантовой точки, равна

$$p_{l, PL} = \frac{g_1 \exp(-E_1/k_B T) k_f}{g_1 \exp\left(\frac{-E_1}{k_B T}\right) k_f + g_2 \exp\left(\frac{-E_2}{k_B T}\right) k_{ph}}. \quad (6.2)$$

Время жизни возбуждённого состояния системы как целого равно

$$\tau_\Sigma = \left((k_f + k_{nf}) p_1 + (k_{ph} + k_{nph}) p_2 \right)^{-1}. \quad (6.3)$$

Для упрощения расчётов примем, что $g_1 = g_2 = 1$, $k_{\text{nf}, 1} = k_{\text{nph}, 2} = 0$. Пусть $T = 300 \text{ K}$, а величины излучательных констант возьмем из главы 4: $k_{\text{fl}} \approx 2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{ph}} \approx 2.5 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$. Тогда для времяразрешенного спектра флуоресценции отдельной квантовой точки будем иметь:

$$\text{TRES}_{\text{QD}}(E_1, E, t) = k_{\text{f}} p_1 f_{\text{QD}}(E_1, E) \exp(-t / \tau_{\Sigma}),$$

где f_{QD} – спектр флуоресценции ККТ, имеющей энергию возбуждения E_1 . Времяразрешенный спектр ансамбля квантовых точек будет при этом даваться уравнением

$$\text{TRES}_{\text{ens}}(E, t) = \int_0^{+\infty} \text{TRES}_{\text{QD}}(E_1, E, t) \rho(E_1) dE_1,$$

где $\rho(E_1)$ – распределение ККТ по энергиям 0–0-переходов. В случае замедленной флуоресценции больцмановский фактор с энергией E_1 много меньше такого для E_2 . Тогда $p_2 \approx 1$, $p_1 \approx \exp(-(E_1 - E_2)/k_{\text{B}}T)$, а $\tau_{\Sigma} \approx (p_1 k_{\text{f}})^{-1}$. Подставляя эти приближения в уравнения, получим:

$$\begin{aligned} \text{TRES}_{\text{QD}}(E_1, E, t) &= k_{\text{f}} f_{\text{QD}}(E_1, E) \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_{\text{B}}T} - \exp\left(\frac{E_2 - E_1 + k_{\text{B}}T \ln(k_{\text{f}}t)}{k_{\text{B}}T}\right)\right), \\ \text{TRES}_{\text{ens}}(E, t) &= \int_0^{+\infty} \text{TRES}_{\text{QD}}(E_1, E, t) \rho(E_1) dE_1. \end{aligned} \quad (6.4)$$

Спектр люминесценции ККТ можно приближенно задать гауссианом, а для распределения по размерам достаточно, чтобы оно не менялось слишком резко. В подынтегральное выражение входит зависимость вида экспонента от экспоненты, имеющая как функция от E_1 вид крутой ступеньки, у края которой в основном набирается интеграл. В результате, энергия возбуждения частиц, дающих максимальный вклад в замедленную флуоресценцию, с хорошей точностью должна аппроксимироваться уравнением, получаемым из показателя степени экспоненты, содержащей время:

$$E_1 = E_2 + k_{\text{B}}T \ln(k_{\text{f}}t). \quad (6.5)$$

Энергия возбуждения частиц E_1 сдвинута относительно величины энергии в пике флуоресценции ККТ на величину $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ [91] или 0.046 эВ. На рисунке 6.3 приведены зависимость положения энергии возбуждения частиц от времени и ее аппроксимация. Величина E_1 рассчитывалась как $1240 (\text{эВ} \cdot \text{нм}) / \lambda_{\text{lum}} (\text{нм}) + 0.046 \text{ эВ}$. В результате аппроксимации величина E_2 составила 2.26 эВ – по смыслу, это величина 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} в кристаллической решетке ККТ InP.

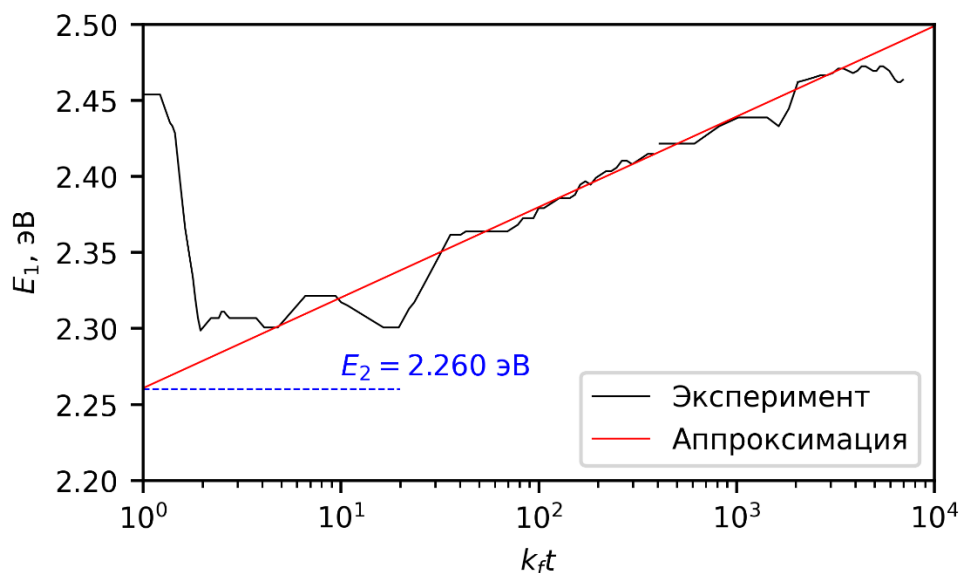


Рисунок 6.3. Экспериментальные данные по положению пика замедленной флуоресценции в эВ и аппроксимация по уравнению (6.5). Наклон аппроксимационной прямой равен $k_B T$.

Таким образом, имея «опорную» энергию марганца, можно связать положение пика люминесценции ККТ с численными параметрами трехуровневой системы: временем жизни и эффективностью излучений.

Описанная процедура аппроксимации смещения пика замедленной флуоресценции была повторена для образцов 1, 2, 3, 5 и 6 в диапазоне времен 700–4000 нс, численные результаты представлены в таблице 6.1, результаты аппроксимации на рисунке 6.4.

Таблица 6.1 Результаты аппроксимации по уравнению (6.5) для образцов.

Образец	Положение пика люминесценции Mn^{2+} ,		E_2 , эВ	Разница между положениями нулевой фононной линии и пика спектра флуоресценции,	
	нм	эВ		эВ	см^{-1}
1	610	2.033	2.317	0.284	1860
2	590	2.102	2.238	0.136	890
3	Не выражен		2.116	—	
4	600	2.067	2.256	0.189	1237
5	600	2.067	2.326	0.259	1696
6	600	2.067	2.329	0.262	1715
Среднее	600	2.067	2.263	0.226	1610

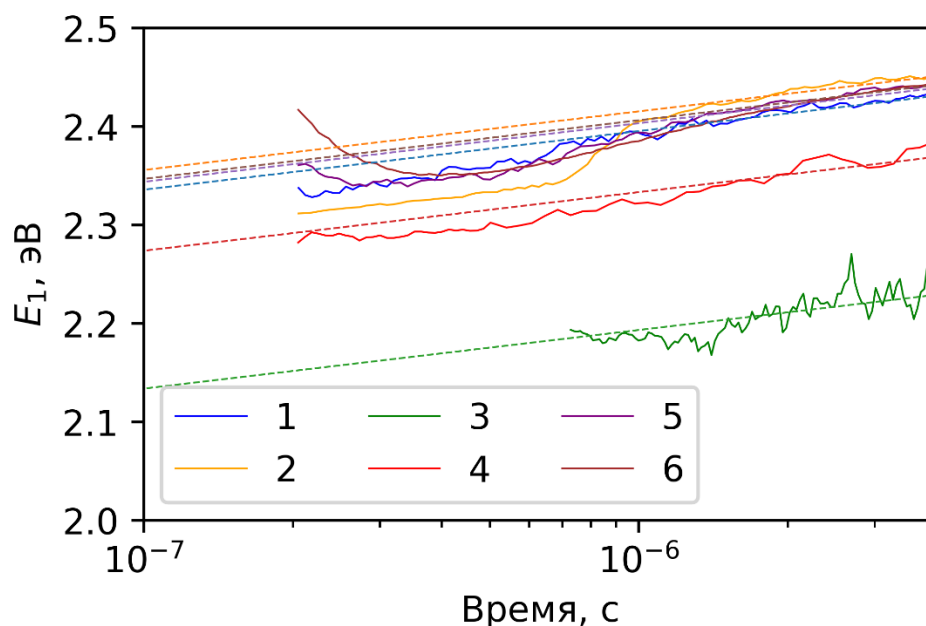


Рисунок 6.4. Аппроксимация смещения пика флуоресценции.

Таким образом средняя энергия 0–0-перехода E_2 составляет 2.263 эВ. Это позволяет нам уточнить представленную в главе 4 модель и связать время жизни и квантовые выходы излучений с пиком люминесценции ККТ. Энергию E_1 определим как $E_2 + \Delta E$. Константу k_0 возьмем из главы 5 и примем равной $1.9 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$. На левой панели рисунка 6.5 приведена зависимость времени жизни люминесценции от энергии E_1 , а на правой – аналогичная зависимость для квантовых выходов флуоресценции, замедленной флуоресценции и

фосфоресценции. Примечательно, что для всех размеров должен наблюдаться вклад от быстрой флуоресценции – качественно такая картина наблюдается для всех образцов.

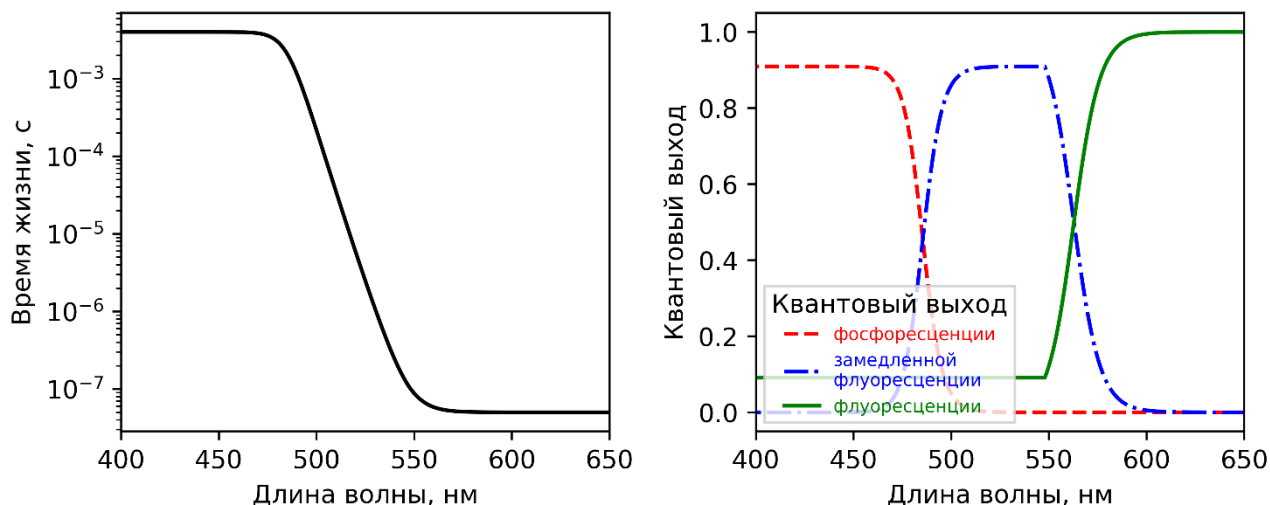


Рисунок 6.5. Зависимость времени жизни люминесценции и квантовых выходов люминесценции от энергии 0–0-перехода в ККТ.

Таким образом, для образца **4** удалось зарегистрировать времяразрешенные спектры люминесценции в диапазоне времен 8 нс – 40 мс и путем моделирования аналитически описать поведение кинетики смещения пика замедленной флуоресценции. Эта кинетика содержит в себе информацию об энергии 0–0-перехода марганца – важной «опорной» энергии, позволяющей уточнить модель, приведенную в главе 4 (см. рисунок 6.5). Она устанавливает связь между спектральными характеристиками ККТ и их размерной характеристикой (в нашем случае – энергией 0–0-перехода в ККТ). Глобально это означает, что ККТ InP:Mn могут быть спроектированы как эффективные фосфоресцентные, замедленнофлуоресцирующие или гибридные (то есть совмещающие обе полосы) источники излучения путем варьирования распределения по размерам с управляемым временем жизни люминесценции.

7. Использование модели для определения распределения по энергиям ККТ

В предыдущей главе было разобрано поведение возбуждения в образце *1* на масштабе времен 8 нс – 10 мс. Анализ кинетики смещения пика замедленной флуоресценции позволил определить энергию 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} и уточнить модель, представленную в главе 4, дающую возможность предсказать время жизни люминесценции и предельные квантовые выходы излучений. При этом матрица времяразрешенной люминесценции образца *1* содержит в себе еще одну очень информативную кинетику, а именно кинетику спада фосфоресценции (в диапазоне длин волн 590 – 605 нм). Особенностью этой кинетики является тот факт, что вклад в нее дают три типа ККТ. Первый тип – это ККТ с соответствующим пиком флуоресценции, их основной вклад в кинетику будет на временах менее 1 мкс. Второй тип ККТ – это ККТ, способные проявлять замедленную флуоресценцию, квантовая эффективность фосфоресцентного канала будет меняться со временем, но вклад в кинетику таких ККТ будет существенным на всем временном диапазоне. Третий тип ККТ – это ККТ с большой энергией расщепления относительно примесного иона, в результате чего термическая активация будет маловероятна. Такие частицы дадут вклад в кинетику на миллисекундном диапазоне времен. Представленные ниже результаты, основаны на материалах, опубликованных в статьях [6, 114, 115].

7.1. Кинетика затухания фосфоресценции

На рисунке 7.1 приведена сумма кинетик спада на длинах волн 590 – 610 нм с шагом 5 нм. Разрыв в районе 20 мкс связан со сшивкой матриц с разным периодом следования импульсов и подробно описан в предыдущей главе. Пологий спад в районе 3 мкс также связан с не очень удачным учетом периода следования импульсов.

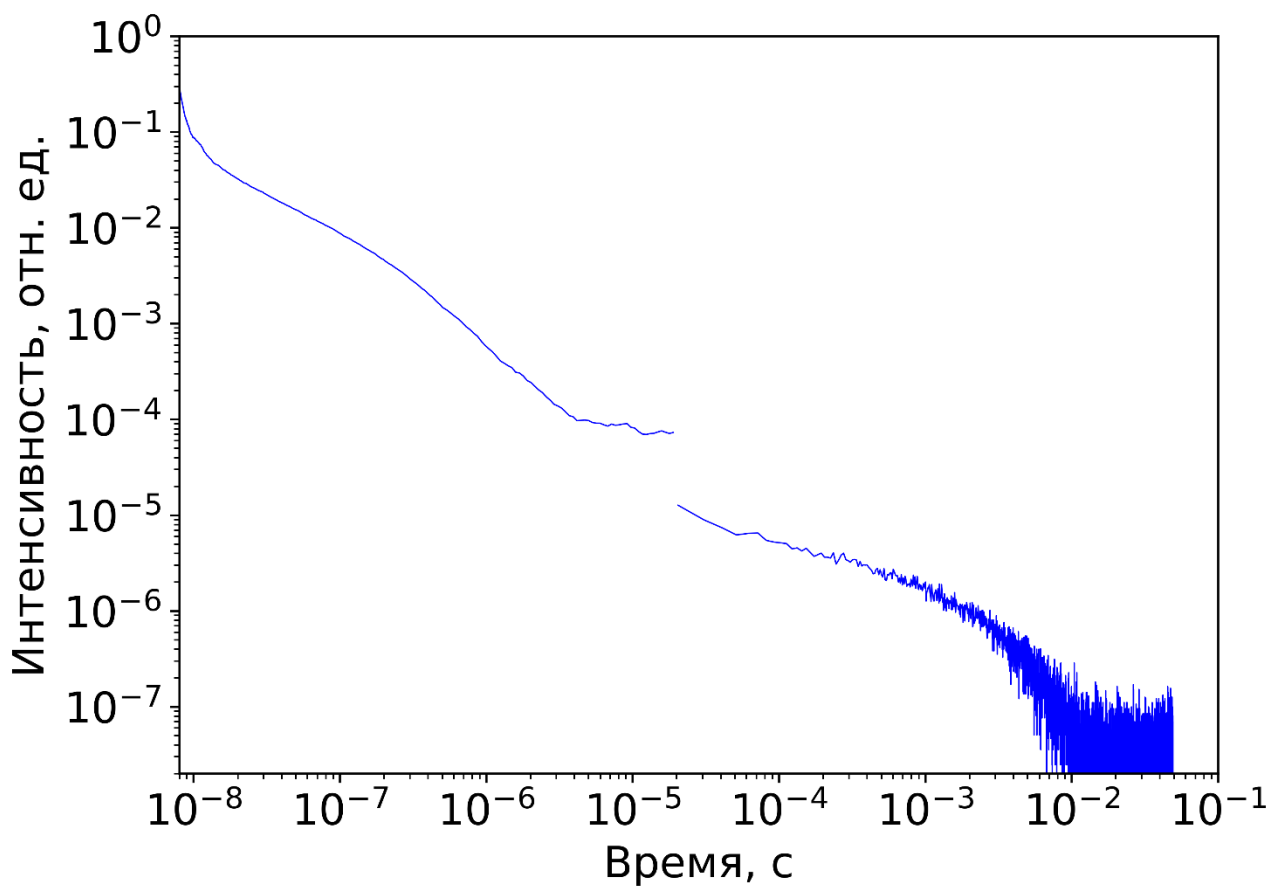


Рисунок 7.1. Сумма кинетик спада на длинах волн наблюдения 590–610 нм.

Видно, что в диапазоне времен 10 нс – 100 мкс спад в двойных логарифмических координатах в первом приближении имеет линейную зависимость, то есть в обычных координатах эта зависимость является степенной. Этот фрагмент кинетики задается люминесценцией частиц, способных к замедленной флуоресценции и, предположительно, содержит информацию о распределении по энергиям ККТ.

7.2. Моделирование кинетики затухания фосфоресценции

Для того чтобы проверить это, обратимся к модели из предыдущей главы и запишем часть кинетики спада фосфоресценции, которая определяется ККТ, способными к замедленной флуоресценции:

$$I_{\text{ph}}(E_1, t) = \int p_2 k_{\text{ph}} \rho(E_1) \exp(-t / \tau_{\Sigma}) dE_1, \quad (7.1)$$

где, p_2 – вероятность найти возбуждение на примесном ионе в рамках модели, $\rho(E_1)$ – распределение по энергиям. Для удобства расчетов примем, что замедленно флуоресцирующие ККТ имеют экспоненциальное распределение, то есть $\rho(E_1) = A \exp(-E_1/B)$, где A и B – параметры (как будет видно ниже, важна только часть распределения в некотором интервале энергий, поэтому выбирать модельное распределение точным для всех энергий здесь необходимости нет). В случае замедленной флуоресценции больцмановский фактор с энергией E_1 много меньше такового для E_2 . Тогда $p_2 \approx 1$, $p_1 \approx \exp(-(E_1 - E_2)/k_B T)$, а $1/\tau_\Sigma = k_\Sigma \approx p_1 k_f$. Выражая E_1 через k_Σ , получим выражения $E_1 = E_2 - k_B T \ln(k_\Sigma / k_f)$. Подставив все в интеграл (7.1) и сделав замену переменных с E_1 на k_Σ получим:

$$I_{\text{ph}}(k_\Sigma, t) = -k_B T k_{\text{ph}} A \exp\left(-\frac{E_2 + k_B T \ln k_f}{B}\right) \int k_\Sigma^{\frac{k_B T}{B} - 1} \exp(-k_\Sigma t) dk_\Sigma \quad (7.2)$$

Удачно, что данный интеграл является табличным преобразованием Лапласа. С учетом этого получаем:

$$I_{\text{ph}}(t) = -k_B T k_{\text{ph}} A \exp\left(-\frac{E_2 + k_B T \ln k_f}{B}\right) \times \frac{\Gamma\left(\frac{k_B T}{B}\right)}{t^{\frac{k_B T}{B}}}, \quad (7.3)$$

где Γ – гамма-функция.

В двойных логарифмических координатах наклон содержит информацию о параметре B , а значение прямой в точке $t = 1$ с – о параметре A , который выполняет роль коэффициента пропорциональности и не влияет на форму распределения. Результат аппроксимации такой прямой представлен на рисунке 7.2.

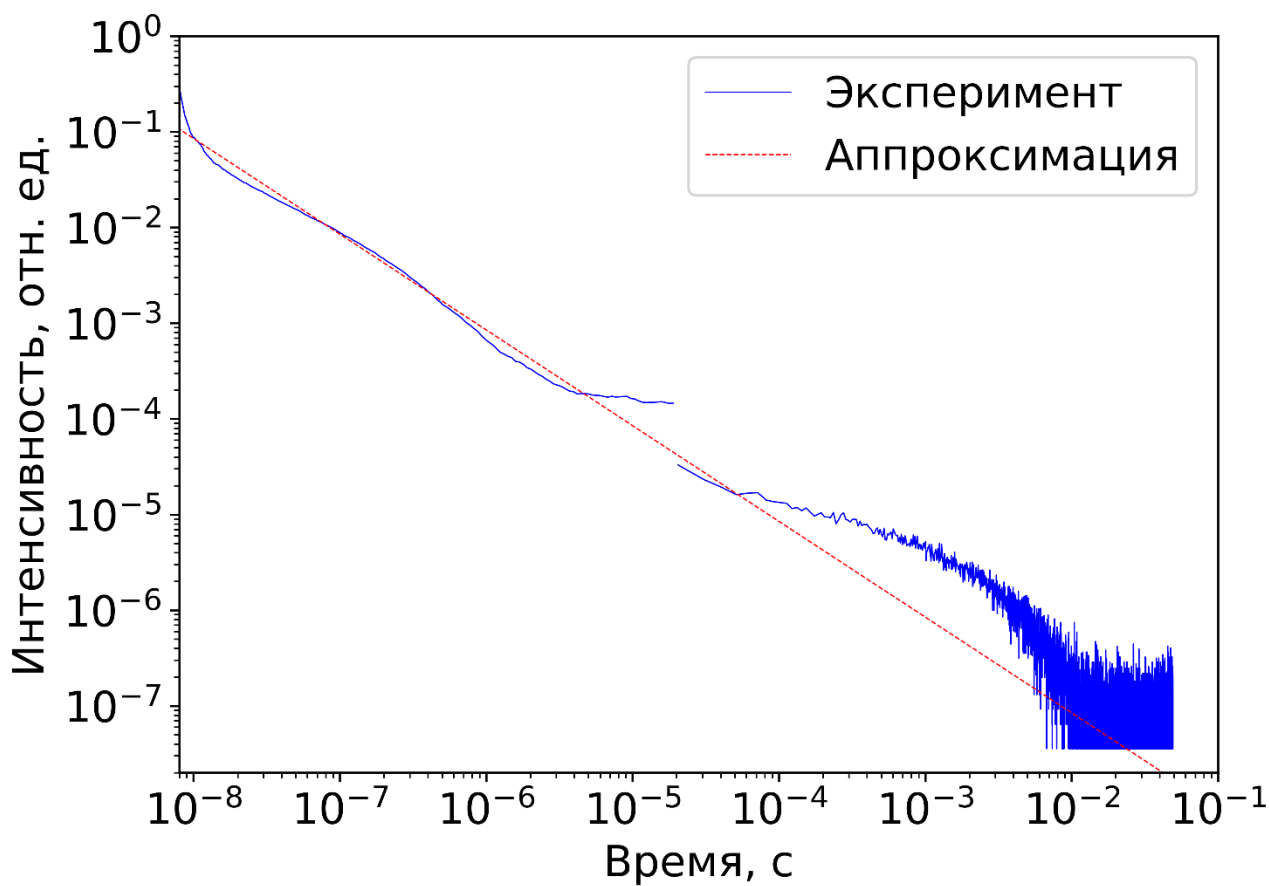


Рисунок 7.2. Аппроксимация суммы кинетик спада на длинах волн наблюдения 590 – 610 нм ККТ для образца 4.

В результате аппроксимации был получен показатель степени равный 1.001 и коэффициент $B = 0.0258$ эВ. На рисунке 7.3 приведены два фрагмента распределения по энергиям в ансамбле ККТ. Первый получен в результате вычета рассеяния из матрицы «возбуждение–люминесценция» по линии $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}}$ (процедура описана в главе 2) – на этой линии находится спектр 0–0-переходов, примерно соответствующий распределению по энергиям ККТ, проявляющих быструю и замедленную флуоресценцию. Второй фрагмент получен в рамках описанной выше модели.

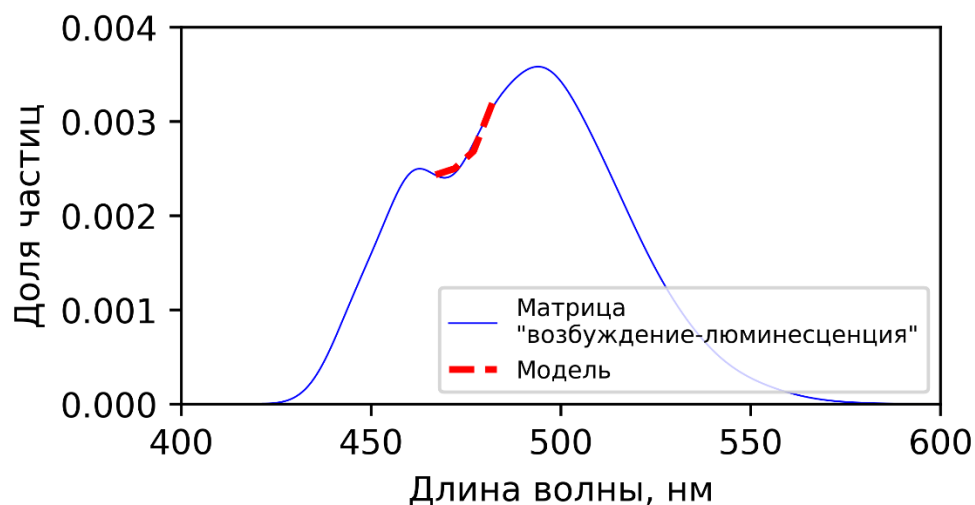


Рисунок 7.3. Фрагменты распределений по энергиям в ансамбле ККТ для образца 4.

Описанная процедура извлечения распределения по энергиям в ансамбле ККТ является полезной, но ограниченной по двум причинам. Во-первых, здесь сделано предположение о конкретной форме распределения по энергиям, благодаря чему интеграл (7.1) удалось решить аналитически. Во-вторых, диапазон длин волн, в котором ККТ InP:Mn проявляют замедленную флуоресценцию и увеличенное время жизни люминесценции довольно ограничен и составляет примерно 480 – 550 нм. В условиях комнатных температур и значительной дисперсии по размерам это оказывается довольно узким диапазоном.

С потерей в точности данную процедуру можно повторить для образцов 1 – 3, 5 и 6, основываясь на кинетических данных в диапазоне времен 8 нс – 4 мкс. Аппроксимация кинетик приведена на рисунке 7.4, а распределений по энергиям на рисунке 7.5.

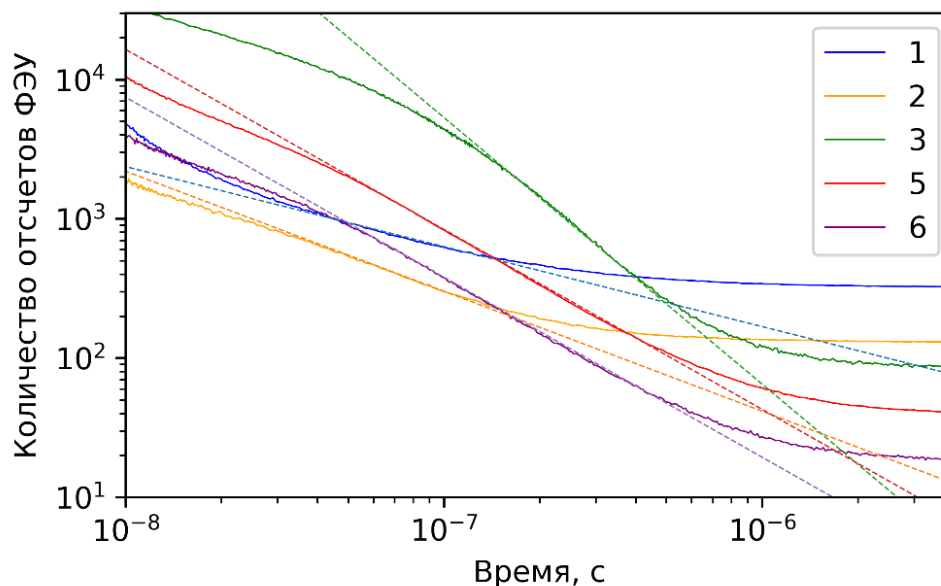


Рисунок 7.4. Аппроксимация кинетик затухания флуоресценции для образцов *1 – 3, 5*.

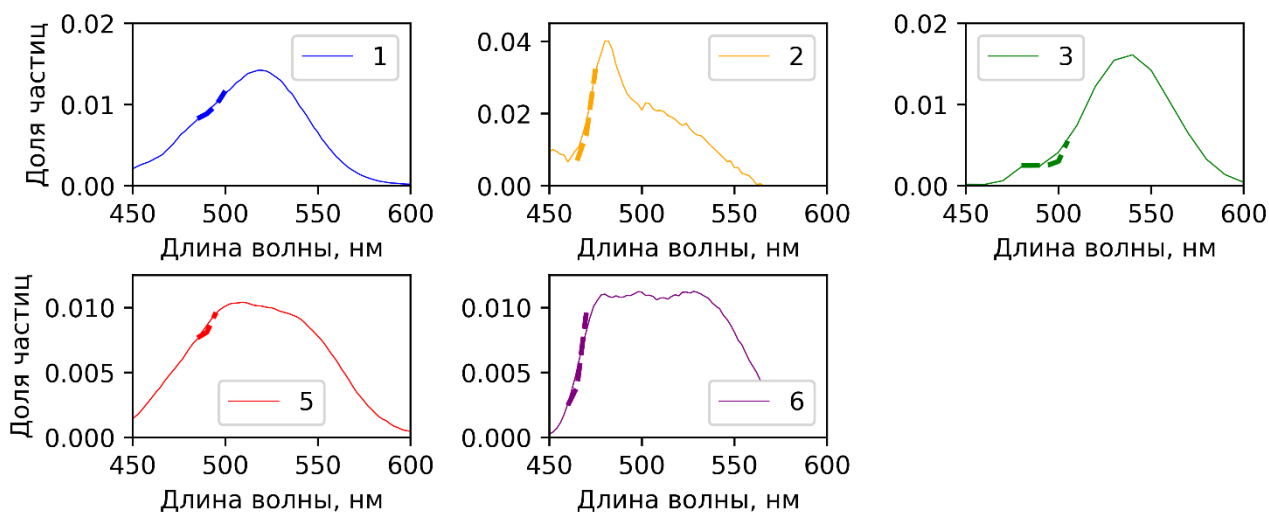


Рисунок 7.5. Фрагменты распределений по энергиям в ансамбле ККТ для образцов *1 – 3, 5, 6*.

Для образцов *3* и *5* пик и кинетика затухания флуоресценции не являются выраженными, в связи с чем наблюдается только небольшая согласованность между фрагментами распределений. Для образца *1* пик и кинетика хорошо выражены на стационарных и времяразрешенных спектрах, однако форма распределения по энергиям замедленно флуоресцирующих частиц не является экспоненциальной. У образцов *2* и *6* есть ярко выраженный рост распределения

по энергиям около 480 нм, благодаря чему удастся аппроксимировать заметную часть распределения по энергиям.

Таким образом, развитие модели, предложенной в главе 4, ее приближение, предложенное в главе 5, и аппроксимация кинетики затухания фосфоресценции позволили аналитически получить информацию о фрагменте распределения ККТ по энергиям и сравнить с распределением ККТ по энергиям 0–0-переходов, полученных из анализа матриц «возбуждение–люминесценция». Полученный фрагмент дает наибольший вклад в фосфоресценцию относительно ККТ, способных к замедленной флуоресценции. Дальнейшее развитие метода связано с использованием более продвинутых аналитических или численных методов решения уравнения (7.1) для других распределений по энергиям.

Заключение

Таким образом, в работе обобщены и углублены знания о процессах транспорта возбуждения внутри коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS . Предложена методика получения таких ККТ и подходы к характеристике таких систем. Показано, что в системах коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS помимо обычной флуоресценции возможны фосфоресценция примесного иона, а также термически активированная замедленная флуоресценция. Доля каждого процесса в общем излучении определяется взаимным расположением энергетических уровней нанокристалла и примесного иона (энергией расщепления), быстрым установлением термодинамического равновесия между уровнями ККТ и примесного иона, а также большим отношением излучательных констант собственной и примесной люминесценции. Для описания данной системы предложена модель, связывающая энергию 0–0-перехода в нанокристаллах с их спектрально-кинетическими свойствами.

Совместный анализ кинетик релаксации наведённого поглощения и затухания люминесценции позволил оценить константу переноса возбуждения с ККТ на примесный ион марганца. В рамках приближения о быстром установлении равновесия между уровнями ККТ и примесного иона была проведена аппроксимация кинетики сдвига пика замедленной флуоресценции в полидисперсных образцах ККТ InP:Mn/ZnS , что позволило извлечь информацию об энергии 0–0-перехода в ионе Mn^{2+} в окружении кристаллической решетки ККТ InP . Этот параметр позволил уточнить модель и связать энергию расщепления с конкретными энергиями 0–0-переходов в ККТ InP:Mn/ZnS – одним из способов представления распределения ККТ по размерам.

В рамках того же приближения было показано, что кинетика спада фосфоресценции содержит в себе информацию о распределении ККТ по энергиям и был предложен аналитический подход для извлечения этой информации.

Результаты работы могут быть использованы при создании люминофоров с заданным временем жизни, при проектировании светоизлучающих диодов белого света и для создания наноразмерных люминесцентных датчиков температуры.

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю Разумову Владимиру Федоровичу за активную помощь при выполнении задач диссертационного исследования и большое количество возможностей для самореализации. Особая признательность научному консультанту Товстуну Сергею Александровичу за колоссальную помощь и консультации в ходе всей диссертационной работы. Благодарю сотрудников лаборатории фотоники квантово-размерных структур МФТИ и лаборатории фотоники наноразмерных структур ФИЦ ПХФ и МХ РАН, а также заведующего отделом нанофотоники ФИЦ ПХФ и МХ РАН Бричкина Сергея Борисовича за помощь в проведении исследований и всестороннюю поддержку. Отдельно благодарю свою семью за понимание, терпение и неизменную поддержку на протяжении всей работы. Особые слова признательности адресую моей супруге Певцовой Анастасии Евгеньевне – за то, что всегда была рядом, вселяла уверенность и помогала преодолевать трудные моменты.

Статьи в журналах:

1) Лазерный импульсный фотолиз коллоидных квантовых точек фосфида индия / Д. Н. Певцов, А. В. Айбуш, Ф. Е. Гостев [и др.] // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56, № 5. – С. 347-354. – DOI 10.31857/S002311932205014X. – EDN KDYKZP.

2) Кинетика безызлучательного переноса энергии между плотноупакованными нанокристаллами InP/ZnS / Д. К. Юлдашева, Д. Н. Певцов, А. В. Гадомская, С. А. Товстун // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56, № 6. – С. 421-432. – DOI 10.31857/S0023119322060183. – EDN МОРОАС.

3) Перенос энергии электронного возбуждения в нанокластерах коллоидных квантовых точек InP/ZnS, допированных ионами марганца / Д. С. Попков, Д. Н. Певцов, Л. М. Николенко, В. Ф. Разумов // Химия высоких энергий. – 2024. – Т. 58, № 6. – С. 456-463. – DOI 10.31857/S0023119324060058. – EDN TIAMMH.

4) Delayed fluorescence of InP:Mn/ZnS nanocrystals / L. M. Nikolenko, D. N. Pevtsov, V. Yu. Gak [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2024. – Vol. 448. – P. 115298. – DOI 10.1016/j.jphotochem.2023.115298. – EDN NNUGJY.

5) Размерная зависимость замедленной флуоресценции нанокристаллов InP:Mn/ZnS / Д. Н. Певцов, А. А. Галушко, Л. М. Николенко, В. Ю. Гак, С. А. Товстун, В. Ф. Разумов // Известия АН. Серия химическая – 2025 – Т. 74, №9 – С. 2765-2769.

6) Теоретический анализ замедленной флуоресценции в рамках трехуровневой диаграммы Яблонского / Д. Н. Певцов, В. Ф. Разумов // Химия высоких энергий. – 2025. – Т. 59, №6 – в печати.

Тезисы докладов на научных конференциях:

1) Paramagnetic Quantum Dots InP@ZnS Doped with Manganese Ions / L. M. Nikolenko, V. F. Razumov, D. N. Pevtsov [et al.] // Physics and Chemistry of

Elementary Chemical Processes: Book of Abstracts Proceedings of the 10th International Voevodsky Conference. Dedicated to the 105th anniversary of Academician Vladislav Voevodsky, Novosibirsk, 05–09 сентября 2022 года. – Novosibirsk: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2022. – P. 252.

2) Pevtsov D.N., Tovstun S.A., Aybush A.B., Razumov V.F., "Forster resonance energy transfer in thin layers of indium phosphide quantum dots", стенд (очное участие), страница 354 в сборнике тезисов 9th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures May, 24-27, 2022 Saint-Petersburg, Russia

3) А.В. Гадамская, Д.Н. Певцов, С.А. Товстун. Резонансный перенос энергии между нанокристаллами InP/ZnS (устный доклад) // Органические и гибридные наноматериалы. Водородные и металлгидридные энерготехнологии: сборник трудов IX Всероссийской школы-конференции молодых ученых и Второй молодёжной школы для студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия. Иваново, 20-23 июня 2023 г. - Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. - 304 с. ISBN 978-5-7807-1424-8, стр. 76-77.

4) Л.М. Николенко, Д.Н. Певцов, В.Ю. Гак, В.Б. Назаров, А.В. Акимов, С.А. Товстун, В.Ф. Разумов. Замедленная флуоресценция допированных нанокристаллов фосфида индия (устный доклад) // Органические и гибридные наноматериалы. Водородные и металлгидридные энерготехнологии: сборник трудов IX Всероссийской школы-конференции молодых ученых и Второй молодёжной школы для студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия. Иваново, 20-23 июня 2023 г. - Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. - 304 с. ISBN 978-5-7807-1424-8, стр. 167-168.

5) Николенко Л.М., Певцов Д.Н., Гак В.Ю., Назаров В.Б., Акимов А.В., Товстун С.А., Разумов В.Ф. / Замедленная собственная флуоресценция коллоидных квантовых точек фосфида индия: влияние допирования ионами

Mn²⁺ // Сборник тезисов XXXVI симпозиума «Современная химическая физика». 16–26 сентября 2024 г., Туапсе. С. 169. Форма доклада – стендовый.

6) Николенко Л.М., Певцов Д.Н., Гак В.Ю., Назаров В.Б., Акимов А.В., Товстун С.А., Разумов В.Ф. / Различные сценарии люминесценции в ансамбле коллоидных квантовых точек InP, легированных ионами марганца // Тезисы докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 7-12 октября 2024 г. Федеральная территория «Сириус». Т.1. С. 299. Форма доклада – устный.

7) Певцов Д.Н., Николенко Л.М., Товстун С.А., Разумов В.Ф. / Коллоидные квантовые точки кристаллофосфоров как новый класс гибридных люминофоров // Органические и гибридные наноматериалы : сборник научных статей X Всероссийской школы-конференции молодых ученых. Россия, Иваново, 16–20 июня 2025 г. – Иваново : Иван. гос. ун-т, 2025. – 189 с. ISBN 978-5-7807-1496-5. Форма доклада – устный.

8) Певцов Д.Н., Галушко А.А., Николенко Л.М., Гак В.Ю., Товстун С.А., Разумов В.Ф. / Термически активированная замедленная флуоресценция коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS // Современная химическая физика XXXVII Симпозиум сборник аннотаций – Россия, г. Туапсе 15 – 24 сентября 2025 г. – 48 стр. Форма доклада – устный.

9) Певцов Д.Н., Галушко А.А., Николенко Л.М., Гак В.Ю., Товстун С.А., Разумов В.Ф. / Размерная зависимость замедленной флуоресценция коллоидных квантовых точек InP:Mn/ZnS // Современная химическая физика XXXVII Симпозиум сборник аннотаций – Россия, г. Туапсе 15 – 24 сентября 2025 г. – 62 стр. Форма доклада – стендовый.

Список литературы

1. Liu Z. et al. Micro-light-emitting diodes with quantum dots in display technology //Light: Science & Applications. – 2020. – V. 9. – №. 1. – P. 83.
2. Sun Q. et al. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots //Nature photonics. – 2007. – V. 1. – №. 12. – P. 717-722.
3. Nozik A. J. Quantum dot solar cells //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2002. – V. 14. – №. 1-2. – P. 115-120.
4. Konstantatos G. et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors //Nature. – 2006. – V. 442. – №. 7099. – P. 180-183.
5. Zrazhevskiy P., Sena M., Gao X. Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery //Chemical Society Reviews. – 2010. – V. 39. – №. 11. – P. 4326-4354.
6. Nikolenko L. M. et al. Delayed fluorescence of InP: Mn/ZnS nanocrystals //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2024. – V. 448. – P. 115298.
7. А.С.Давыдов. Квантовая механика. Наука, Москва, 1963
8. Екимов А. И., Онущенко А. А. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников //Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 34. – №. 6. – С. 363-366.
9. Эфрос А. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре //Физ. и техн. полупроводников. – 1982. – Т. 16. – №. 7. – С. 1209-1214.
10. 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.
11. 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.

12. Nenadovic M. T., Rajh T., Micic O. I. Size quantization in small semiconductor particles //The Journal of Physical Chemistry. – 1985. – V. 89. – №. 3. – P. 397-399.

13. Weller H. et al. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 7. Absorption and fluorescence of extremely small ZnS particles (the world of the neglected dimensions) //Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1984. – V. 88. – №. 7. – P. 649-656.

14. Weller H., Fojtik A., Henglein A. Photochemistry of semiconductor colloids: properties of extremely small particles of Cd₃P₂ and Zn₃P₂ //Chemical physics letters. – 1985. – V. 117. – №. 5. – P. 485-488.

15. Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory //The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – V. 90. – №. 12. – P. 2555-2560.

16. Бричкин С. Б., Разумов В. Ф. Коллоидные квантовые точки: синтез, свойства и применение //Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – №. 12. – С. 1297-1312.

17. Физические величины. Справочник. / Под ред. Григорьев И.С. Мейлихов Е.З.. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 501 с.

18. Mičić O. I., Ahrenkiel S. P., Nozik A. J. Synthesis of extremely small InP quantum dots and electronic coupling in their disordered solid films //Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78. – №. 25. – P. 4022-4024.

19. Houtepen A. J. et al. Colloidal quantum dots for optoelectronics //Nature Reviews Methods Primers. – 2025. – V. 5. – №. 1. – P. 42.

20. Kuno M. et al. No one size fits all: Semiconductor nanocrystal sizing curves //The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – V. 126. – №. 29. – P. 11867-11874.

21. Adachi S. Properties of Group-iv, III-v and II-VI Semiconductors. – John Wiley & Sons, 2005.

22. Alchalabi K. et al. Self-assembled semiconductor quantum dots with nearly uniform sizes //Physical review letters. – 2003. – V. 90. – №. 2. – P. 026104.
23. Yang W. et al. Hydrothermal synthesis for high-quality CdTe quantum dots capped by cysteamine //Materials Letters. – 2008. – V. 62. – №. 17-18. – P. 2564-2566.
24. Aboulaich A. et al. One-pot noninjection route to CdS quantum dots via hydrothermal synthesis //ACS applied materials & interfaces. – 2012. – V. 4. – №. 5. – P. 2561-2569.
25. Shakur H. R. A detailed study of physical properties of ZnS quantum dots synthesized by reverse micelle method //Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2011. – V. 44. – №. 3. – P. 641-646.
26. Bekasova O. D. et al. Effect of gamma-ray irradiation on the size and properties of CdS quantum dots in reverse micelles //Radiation Physics and Chemistry. – 2013. – V. 92. – P. 87-92.
27. Zhou D. et al. Simple synthesis of highly luminescent water-soluble CdTe quantum dots with controllable surface functionality //Chemistry of Materials. – 2011. – V. 23. – №. 21. – P. 4857-4862.
28. Chakrabarty A. et al. Continuous synthesis of high quality CdSe quantum dots in supercritical fluids //Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – V. 3. – №. 29. – P. 7561-7566.
29. 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.
30. Micic O. I. et al. Synthesis and characterization of InP quantum dots //The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V. 98. – №. 19. – P. 4966-4969.
31. 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.

32. Hammer N. I., Emrick T., Barnes M. D. Quantum dots coordinated with conjugated organic ligands: new nanomaterials with novel photophysics //Nanoscale Research Letters. – 2007. – V. 2. – №. 6. – P. 282.

33. Weidman M. C. et al. Monodisperse, air-stable PbS nanocrystals via precursor stoichiometry control //ACS nano. – 2014. – V. 8. – №. 6. – P. 6363-6371.

34. Gazis T. A., Cartlidge A. J., Matthews P. D. Colloidal III–V quantum dots: a synthetic perspective //Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – V. 11. – №. 12. – P. 3926-3935.

35. Rumble J. R. CRC handbook of chemistry and physics, (Internet Version 2018). – 2018.

36. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация //Журнал эксперим. и теорет. физики. – 1942. – Т. 12. – №. 11/12. – С. 525-538.

37. Лифшиц Е. М. Питаевский. ЛП Физическая кинетика. М. – 1979.

38. Kwon Y., Kim S. Indium phosphide magic-sized clusters: chemistry and applications //NPG Asia Materials. – 2021. – V. 13. – №. 1. – P. 37.

39. Cossairt B. M. et al. Tuning the surface structure and optical properties of CdSe clusters using coordination chemistry //The journal of physical chemistry letters. – 2011. – V. 2. – №. 24. – P. 3075-3080.

40. Cros-Gagneux A. et al. Surface chemistry of InP quantum dots: a comprehensive study //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132. – №. 51. – P. 18147-18157.

41. Lee S. K., McLaurin E. J. Recent advances in colloidal indium phosphide quantum dot production //Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2018. – V. 12. – P. 76-82.

42. Tessier M. D. et al. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E= S, Se) Colloidal Quantum Dots //Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – №. 13. – P. 4893-4898.

43. Allen P. M., Walker B. J., Bawendi M. G. Mechanistic insights into the formation of InP quantum dots // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. – 2010. – V. 49. – №. 4. – P. 760.
44. Kim S., Kim J. Highly efficient green InP/ZnSe/ZnS quantum dots synthesized using tris (diethylamino) phosphine // *Journal of Information Display*. – 2025. – P. 1-7.
45. Duan X. et al. Study of the interfacial oxidation of InP quantum dots synthesized from tris (dimethylamino) phosphine // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – V. 15. – №. 1. – P. 1619-1628.
46. Clarke M. T. et al. Synthesis of super bright indium phosphide colloidal quantum dots through thermal diffusion // *Communications Chemistry*. – 2019. – V. 2. – №. 1. – P. 36.
47. Yu P. et al. Highly efficient green InP-based quantum dot light-emitting diodes regulated by inner alloyed shell component // *Light: Science & Applications*. – 2022. – V. 11. – №. 1. – P. 162.
48. Mordvinova N. et al. Phosphine synthetic route features and postsynthetic treatment of InP quantum dots // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – V. 582. – P. 43-49.
49. Gary D. C., Cossairt B. M. The role of acid in modulating precursor conversion in InP-QD synthesis // *Chem Mater*. – 2013. – V. 25. – P. 2463-2469.
50. Healy M. D. et al. The reaction of indium (III) chloride with tris (trimethylsilyl) phosphine: a novel route to indium phosphide // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1989. – №. 6. – P. 359-360.
51. Wells R. L. et al. Synthesis of nanocrystalline indium arsenide and indium phosphide from indium (III) halides and tris (trimethylsilyl) pnictogens. Synthesis, characterization, and decomposition behavior of $\text{I}_3\text{In} \cdot \text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ // *Chemistry of materials*. – 1995. – V. 7. – №. 4. – P. 793-800.

52. Wells R. L. et al. The use of tris (trimethylsilyl) arsine to prepare gallium arsenide and indium arsenide //Chemistry of Materials. – 1989. – V. 1. – №. 1. – P. 4-6.
53. Matsumoto T., Maenosono S., Yamaguchi Y. Organometallic synthesis of InP quantum dots using tris (dimethylamino) phosphine as a phosphorus source // Chemistry letter. – 2004. – V. 33. – №. 11. – P. 1492-1493.
54. Song W. S. et al. Amine-derived synthetic approach to color-tunable InP/ZnS quantum dots with high fluorescent qualities //Journal of nanoparticle research. – 2013. – V. 15. – №. 6. – P. 1750.
55. Buffard A. et al. Mechanistic insight and optimization of InP nanocrystals synthesized with aminophosphines //Chemistry of Materials. – 2016. – V. 28. – №. 16. – P. 5925-5934.
56. Giansante C., Infante I. Surface traps in colloidal quantum dots: a combined experimental and theoretical perspective //The journal of physical chemistry letters. – 2017. – V. 8. – №. 20. – P. 5209-5215.
57. Kim T. G. et al. Trap passivation in indium-based quantum dots through surface fluorination: mechanism and applications //ACS nano. – 2018. – V. 12. – №. 11. – P. 11529-11540.
58. Hughes K. E. et al. Effects of surface chemistry on the photophysics of colloidal InP nanocrystals //ACS nano. – 2019. – V. 13. – №. 12. – P. 14198-14207.
59. Mičić O. I. et al. Highly efficient band-edge emission from InP quantum dots //Applied Physics Letters. – 1996. – V. 68. – №. 22. – P. 3150-3152.
60. Talapin D. V. et al. Etching of colloidal InP nanocrystals with fluorides: photochemical nature of the process resulting in high photoluminescence efficiency //The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106. – №. 49. – P. 12659-12663.
61. Zhang W. et al. Double-shelled InP/ZnMnS/ZnS quantum dots for light-emitting devices //ACS omega. – 2019. – V. 4. – №. 21. – P. 18961-18968.
62. Brodu A. et al. Exciton-phonon coupling in InP quantum dots with ZnS and (Zn, Cd) Se shells //Physical Review B. – 2020. – V. 101. – №. 12. – P. 125413.

63. Chang K. P. et al. Improved characteristics of CdSe/CdS/ZnS core-shell quantum dots using an oleylamine-modified process //Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – №. 6. – P. 909.

64. Shen C. et al. Highly luminescent InP–In (Zn) P/ZnSe/ZnS core/shell/shell colloidal quantum dots with tunable emissions synthesized based on growth-doping //Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – V. 9. – №. 30. – P. 9599-9609.

65. Rajan D. et al. The Rise of InP Quantum Dots in Nanoscience //ACS Energy Letters. – 2025. – V. 10. – №. 8. – P. 3700-3728.

66. Wegner K. D. et al. Influence of the core/shell structure of indium phosphide based quantum dots on their photostability and cytotoxicity //Frontiers in chemistry. – 2019. – V. 7. – P. 466.

67. Rossetti R. et al. Excited electronic states and optical spectra of zinc sulfide and cadmium sulfide crystallites in the~ 15 to 50 Åsize range: evolution from molecular to bulk semiconducting properties //J Chem Phys. – 1985. – V. 82. – P. 552-559.

68. Leatherdale C. A. et al. On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots //The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106. – №. 31. – P. 7619-7622.

69. Karel Čapek R. et al. Optical properties of zincblende cadmium selenide quantum dots //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – №. 14. – P. 6371-6376.

70. Moreels I. et al. Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots //ACS nano. – 2009. – V. 3. – №. 10. – P. 3023-3030.

71. Hens Z., Moreels I. Light absorption by colloidal semiconductor quantum dots //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – №. 21. – P. 10406-10415.

72. Moreels I. et al. Composition and size-dependent extinction coefficient of colloidal PbSe quantum dots //Chemistry of Materials. – 2007. – V. 19. – №. 25. – P. 6101-6106.

73. De Geyter B., Hens Z. The absorption coefficient of PbSe/CdSe core/shell colloidal quantum dots //Applied Physics Letters. – 2010. – V. 97. – №. 16.

74. Kamal J. S. et al. Size-dependent optical properties of zinc blende cadmium telluride quantum dots //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – №. 8. – P. 5049-5054.

75. Almeida G. et al. Size-dependent optical properties of InP colloidal quantum dots //Nano Letters. – 2023. – V. 23. – №. 18. – P. 8697-8703.

76. Efros A. L., Nesbitt D. J. Origin and control of blinking in quantum dots //Nature nanotechnology. – 2016. – V. 11. – №. 8. – P. 661-671.

77. Nirmal M. et al. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals //Nature. – 1996. – V. 383. – №. 6603. – P. 802-804.

78. Fernée M. J., Tamarat P., Lounis B. Spectroscopy of single nanocrystals //Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43. – №. 4. – P. 1311-1337.

79. Schmidt R. et al. The fluorescence intermittency for quantum dots is not power-law distributed: a luminescence intensity resolved approach //Acs Nano. – 2014. – V. 8. – №. 4. – P. 3506-3521.

80. Бричкин С. Б. и др. Коллоидные квантовые точки InP@ ZnS: неоднородное уширение и распределение времен жизни люминесценции //Химия высоких энергий. – 2016. – Т. 50. – №. 5. – С. 417-422.

81. Byun H. J., Lee J. C., Yang H. Solvothermal synthesis of InP quantum dots and their enhanced luminescent efficiency by post-synthetic treatments //Journal of colloid and interface science. – 2011. – V. 355. – №. 1. – P. 35-41.

82. Won Y. H. et al. Highly efficient and stable InP/ZnSe/ZnS quantum dot light-emitting diodes //Nature. – 2019. – V. 575. – №. 7784. – P. 634-638.

83. Kim Y. et al. Bright and uniform green light emitting InP/ZnSe/ZnS quantum dots for wide color gamut displays //ACS Applied Nano Materials. – 2019. – V. 2. – №. 3. – P. 1496-1504.

84. Li Y. et al. Stoichiometry-controlled InP-based quantum dots: synthesis, photoluminescence, and electroluminescence //Journal of the American Chemical Society. – 2019. – V. 141. – №. 16. – P. 6448-6452.

85. Liu P. et al. Green InP/ZnSeS/ZnS core multi-shelled quantum dots synthesized with aminophosphine for effective display applications //Advanced Functional Materials. – 2021. – V. 31. – №. 11. – P. 2008453.

86. Jo J. H. et al. Highly bright, narrow emissivity of InP quantum dots synthesized by aminophosphine: effects of double shelling scheme and Ga treatment //Advanced Optical Materials. – 2021. – V. 9. – №. 16. – P. 2100427.

87. Jiang W., Chae H. Efficiency enhancement of tris (dimethylamino)-phosphine-based red indium phosphide quantum-dot light-emitting diodes via chlorine-doped ZnMgO electron transport layers //The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124. – №. 46. – P. 25221-25228.

88. Choi S. W. et al. Aminophosphine-derived, high-quality red-emissive InP quantum dots by the use of an unconventional in halide //Journal of Materials Chemistry C. – 2022. – V. 10. – №. 6. – P. 2213-2222.

89. Yu P. et al. Inorganic solid phosphorus precursor of sodium phosphoethynolate for synthesis of highly luminescent InP-based quantum dots //ACS Energy Letters. – 2021. – V. 6. – №. 8. – P. 2697-2703.

90. Van Avermaet H. et al. Full-spectrum InP-based quantum dots with near-unity photoluminescence quantum efficiency //ACS nano. – 2022. – V. 16. – №. 6. – P. 9701-9712.

91. Tovstun S. A. et al. Extracting the homogeneous and inhomogeneous linewidths of colloidal quantum dots from the excitation-emission matrix //Journal of Luminescence. – 2022. – V. 252. – P. 119420.

92. Zhang G. et al. Dual-emissive and color-tunable Mn-doped InP/ZnS quantum dots via a growth-doping method //Nanoscale research letters. – 2018. – V. 13. – №. 1. – P. 170.

93. Gi E. et al. Temperature-dependent energy transfer dynamics in InP/MnxZn1-xS core/shell quantum dots //Journal of Information Display. – 2025. – P. 1-9.
94. Chen X. et al. Elemental doping tailoring photocatalytic hydrogen evolution of InP/ZnSeS/ZnS quantum dots //Chemical Engineering Journal. – 2024. – V. 496. – P. 153947.
95. Beaulac R. et al. Exciton storage by Mn²⁺ in colloidal Mn²⁺-doped CdSe quantum dots //Nano letters. – 2008. – V. 8. – №. 9. – P. 2949-2953.
96. Wuister S. F. et al. Temperature-dependent energy transfer in cadmium telluride quantum dot solids //The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – №. 12. – P. 5504-5508.
97. Poddar P. et al. Ferromagnetic ordering in nanostructured Mn-doped InP //Applied Physics Letters. – 2005. – V. 87. – №. 6.
98. Somaskandan K. et al. Isovalent doping strategy for manganese introduction into III-V diluted magnetic semiconductor nanoparticles: InP: Mn //Chemistry of materials. – 2005. – V. 17. – №. 5. – P. 1190-1198.
99. Mei S. et al. Color-tunable optical properties of cadmium-free transition metal ions doped InP/ZnS quantum dots //Journal of Luminescence. – 2019. – V. 212. – P. 264-270.
100. Wei X. et al. Optical and morphological properties of single-phased and dual-emissive InP/ZnS quantum dots via transition metallic and inorganic ions //Langmuir. – 2020. – V. 36. – №. 34. – P. 10244-10250.
101. Liu H. et al. Photophysical properties of Mn-doped InP/ZnS nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – V. 125. – №. 39. – P. 21748-21753.
102. Cui Y. et al. Transition metal ions doped InP/ZnS quantum dots: toward the application of two-photon probes and type-I photosensitizers //Optics Express. – 2024. – V. 32. – №. 25. – P. 44265-44271.

103. Haubold S. et al. Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles //Chemphyschem: a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. – 2001. – V. 2. – №. 5. – P. 331-334.

104. Beaulac R. et al. Mn²⁺-doped CdSe quantum dots: new inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics //Advanced Functional Materials. – 2008. – V. 18. – №. 24. – P. 3873-3891.

105. Beaulac R., Archer P. I., Gamelin D. R. Luminescence in colloidal Mn²⁺-doped semiconductor nanocrystals //Journal of solid state chemistry. – 2008. – V. 181. – №. 7. – P. 1582-1589.

106. Tanaka M., Qi J., Masumoto Y. Comparison of energy levels of Mn²⁺ in nanosized-and bulk-ZnS crystals //Journal of luminescence – 2000.– V.87. – P.472-474.

107. Orgel L. E. Spectra of transition-metal complexes //The Journal of Chemical Physics. – 1955. – V. 23. – №. 6. – P. 1004-1014.

108. Goede O. et al. Optical study of phase transition from tetrahedrally into octahedrally coordinated MnS //physica status solidi (b). – 1987. – V. 143. – №. 2. – P. 511-518.

109. Clausen R., Petermann K. Mn²⁺ as a potential solid-state laser ion //IEEE journal of quantum electronics. – 1988. – V. 24. – №. 6. – P. 1114-1117.

110. Rodriguez-Lazcano Y., Nataf L., Rodríguez F. Pressure effects on the crystal field and luminescence Stokes shift of Mn²⁺ (Td) in [3, 4] 2MnX₄ (X: Cl, Br) by time-resolved spectroscopy //High Pressure Research. – 2009. – V. 29. – №. 2. – P. 230-234.

111. Vlaskin V. A. et al. Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals //Nano letters. – 2010. – V. 10. – №. 9. – P. 3670-3674.

112. Лазерный импульсный фотолиз коллоидных квантовых точек фосфида индия / Д. Н. Певцов, А. В. Айбуш, Ф. Е. Гостев [и др.] // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56, № 5. – С. 347-354.

113. Кинетика безызлучательного переноса энергии между плотноупакованными нанокристаллами InP/ZnS / Д. К. Юлдашева, Д. Н. Певцов,

А. В. Гадомская, С. А. Товстун // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56, № 6. – С. 421-432.

114. Перенос энергии электронного возбуждения в нанокластерах коллоидных квантовых точек InP/ZnS, допированных ионами марганца / Д. С. Попков, Д. Н. Певцов, Л. М. Николенко, В. Ф. Разумов // Химия высоких энергий. – 2024. – Т. 58, № 6. – С. 456-463.

115. Размерная зависимость замедленной флуоресценции нанокристаллов InP:Mn/ZnS / Д. Н. Певцов, А. А. Галушко, Л. М. Николенко, В. Ю. Гак, С. А. Товстун, В. Ф. Разумов // Известия АН. Серия химическая – 2025 – Т. 74, №9 – С. 2765-2769.

116. Tovstun S. A. et al. Studying the size-selective precipitation of colloidal quantum dots by decomposing the excitation–emission matrix //The Journal of Chemical Physics. – 2020. – V. 153. – №. 8.

117. Adam S. et al. The effect of nanocrystal surface structure on the luminescence properties: Photoemission study of HF-etched InP nanocrystals //The Journal of chemical physics. – 2005. – V. 123. – №. 8.

118. В. Ф. Мастеров, Ю. В. Мальцев, В. К. Соболевский. Об электронной структуре центра марганца в кристаллах InP // Физика и техника полупроводников, 1981, т. 15, в. 10, с. 2127–2131.

119. Dawei Y., Cavenett B. C., Skolnick M. S. ODMR and EPR in InP: Mn //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1983. – V. 16. – №. 18. – P. L647.

120. Л. Ф. Захаренков, А. М. Зыков, В. В. Романов, Б. Е. Саморуков. Поведение марганца в фосфиде индия // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1983, т. 19, № 8, с. 1245–1249.

121. Sun H. J., Peale R. E., Watkins G. D. Optical detection of EPR and electron-nuclear double resonance for substitutional Mn In-(d 5) in InP: Sn //Physical Review B. – 1992. – V. 45. – №. 15. – P. 8310.

122. Wolos A., Kaminska M. Magnetic Impurities in Wide Band-gap III–V Semiconductors //Semiconductors and Semimetals. – 2008. – V. 82. – P. 325-369.

123. Теоретический анализ замедленной флуоресценции в рамках трехуровневой диаграммы Яблонского / Д. Н. Певцов, В. Ф. Разумов // Химия высоких энергий. – 2025. – Т. 59, №6 – в печати.

124. Stegemeyer H. Photoluminescence of Solutions. Von CA Parker. Elsevier, Amsterdam-London-New York 1968. 1. Aufl., XVI, 544 S., 188 Abb., 53 Tab

125. Shang T. Y. et al. Recent advances of 1, 2, 3, 5-tetrakis (carbazol-9-yl)-4, 6-dicyanobenzene (4CzIPN) in photocatalytic transformations //Chemical communications. – 2019. – V. 55. – №. 38. – P. 5408-5419.

126. Hundemer F. et al. Acceptor derivatization of the 4czipn tadf system: color tuning and introduction of functional groups //ChemistryOpen. – 2019. – V. 8. – №. 12. – P. 1413-1420.

127. Wang P. et al. The electroluminescence mechanism of solution-processed TADF emitter 4CzIPN doped OLEDs investigated by transient measurements //Molecules. – 2016. – V. 21. – №. 10. – P. 1365.

128. Kim H. S. et al. Understanding of complex spin up-conversion processes in charge-transfer-type organic molecules //Nature communications. – 2024. – V. 15. – №. 1. – P. 2267.

129. Czerwieniec R., Kowalski K., Yersin H. Highly efficient thermally activated fluorescence of a new rigid Cu (I) complex [Cu (dmp)(phanephos)]⁺ //Dalton Transactions. – 2013. – V. 42. – №. 27. – P. 9826-9830.

130. Czerwieniec R., Yersin H. Diversity of copper (I) complexes showing thermally activated delayed fluorescence: basic photophysical analysis //Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 54. – №. 9. – P. 4322-4327.

131. He T. F. et al. Impact of ΔE_{ST} on Delayed Fluorescence Rate, Lifetime, and Intensity Ratio of Tetrahedral Cu (I) Complexes: Theoretical Simulation in Solution

and Solid Phases //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2021. – V. 12. – №. 9. – P. 2232-2244.

132. Wrigley L., Schlenker C. W. Singlet-Triplet Inversion //Annual Review of Physical Chemistry. – 2025. – V. 76. – №. 1. – P. 329-355.

133. Aizawa N. et al. Delayed fluorescence from inverted singlet and triplet excited states //Nature. – 2022. – V. 609. – №. 7927. – P. 502-506.

134. Won T., Nakayama K., Aizawa N. Inverted singlet–triplet emitters for organic light-emitting diodes //Chemical Physics Reviews. – 2023. – V. 4. – №. 2.

135. Callis J. B. et al. Porphyrins XXII: fast fluorescence, delayed fluorescence, and quasiline structure in palladium and platinum complexes //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1971. – V. 39. – №. 3. – P. 410-420.

136. Dias F. B., Penfold T. J., Monkman A. P. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules //Methods and applications in fluorescence. – 2017. – V. 5. – №. 1. – P. 012001.

137. Степанов Б. И., Грибковский В. П. Введение в теорию люминесценции. — М.: Физматгиз, 1963. — 352 с.

138. Chen H. Y., Chen T. Y., Son D. H. Measurement of energy transfer time in colloidal Mn-doped semiconductor nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – №. 10. – P. 4418-4423.

139. Guzelian A.A. et al. Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals //Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V.100. – №.17. – P.7212-7219.

140. Mičić O. I. et al. Optical, electronic, and structural properties of uncoupled and close-packed arrays of InP quantum dots //The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102. – №. 49. – P. 9791-9796.

141. Ермолаев В. Л. Влияние лигандов и растворителя на безызлучательные переходы в полупроводниковых квантовых точках (Обзор) //Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – №. 2. – С. 247-263.

142. Yang W. et al. Surface passivation extends single and biexciton lifetimes of InP quantum dots //Chemical science. – 2020. – V. 11. – №. 22. – P. 5779-5789.

143. Janke E. M. et al. Origin of broad emission spectra in InP quantum dots: contributions from structural and electronic disorder //Journal of the American Chemical Society. – 2018. – V. 140. – №. 46. – P. 15791-15803.

144. Rumbles G. et al. Anomalies in the linear absorption, transient absorption, photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopies of colloidal InP quantum dots //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2001. – V. 142. – №. 2-3. – P. 187-195.

145. Ellingson R. J. et al. Excitation energy dependent efficiency of charge carrier relaxation and photoluminescence in colloidal InP quantum dots //The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106. – №. 32. – P. 7758-7765.

146. Ellingson R. J. et al. Theoretical and experimental investigation of electronic structure and relaxation of colloidal nanocrystalline indium phosphide quantum dots //Physical Review B. – 2003. – V. 67. – №. 7. – P. 075308.

147. Xi L. et al. Effect of zinc incorporation on the performance of red light emitting InP core nanocrystals //Inorganic chemistry. – 2016. – V. 55. – №. 17. – P. 8381-8386.

148. McVey B. F. P. et al. Unraveling the role of zinc complexes on indium phosphide nanocrystal chemistry //The Journal of Chemical Physics. – 2019. – V. 151. – №. 19.

149. Blackburn J. L. et al. Electron relaxation in colloidal InP quantum dots with photogenerated excitons or chemically injected electrons //The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – №. 1. – P. 102-109.

150. Zhang B. et al. Ultrafast charge carrier dynamics and nonlinear optical absorption of InP/ZnS core-shell colloidal quantum dots //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123. – №. 44. – P. 27207-27213.