

## Синтез, фото- и катодолюминесцентные свойства коллоидных квантовых точек CdSe, CdTe, PbS, InSb, GaAs

© Н.Д. Жуков<sup>2</sup>, Д.В. Крыльский<sup>3</sup>, М.И. Шишкин<sup>1,¶</sup>, А.А. Хазанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

<sup>2</sup> Общество с ограниченной ответственностью „НПП Волга“, 410056 Саратов, Россия

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт прикладной акустики, 141981 Дубна, Россия

¶ E-mail: shishkin1mikhail@gmail.com

Поступила в Редакцию 5 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 18 декабря 2018 г.

Принята к публикации 18 декабря 2018 г.

Синтезированы и исследованы квантовые точки группы широкозонных и узкозонных полупроводников в одинаковых условиях, что позволило провести сравнительный анализ и моделирование механизмов излучательной рекомбинации и люминесценции, для которых является важной роль стабильной экситонной связи электрона и дырки. Для квантовых точек без оболочки и узкозонных полупроводников экситонные состояния не стабильны, что приводит к существенному уменьшению вероятности излучательной рекомбинации и соответственно квантового выхода люминесценции. Экспериментальные значения спектрального положения максимума люминесценции для квантовых точек с отчетливым проявлением экситонного механизма рекомбинации заметно сдвигаются в длинноволновую сторону от расчетных. В расчетах и анализе используются значения эффективной массы электрона для объемного материала полупроводников. Полученное при этом хорошее соответствие расчетных значений максимума и полосы спектра с экспериментом может означать, что квантовые точки имеют кристаллическую структуру дальнего порядка, подобную наблюдающейся в моно- и поликристаллах.

**Ключевые слова:** коллоидные квантовые точки, фотолюминесценция, катодолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2019.08.48002.9037

### 1. Введение

Исследования полупроводниковых квантово-размерных частиц (квантовых точек, КТ) проводятся при расширении круга используемых материалов и возможных применений. Особенно активно развивается направление для медицины с использованием для КТ полупроводников  $A^{III}B^{VI}$ , главное привлекательное свойство которых — фотолюминесценция в видимой области спектра. Расширение возможностей применения КТ связано, в частности, с исследованиями люминесценции в инфракрасном (ИК) спектральном диапазоне на основе узкозонных полупроводников [1]. Перспективными в этом направлении являются халькогениды свинца, в частности сульфид свинца (PbS), по квантовым точкам которого имеется много публикаций — см. например, [2–4]. Одним из важных представителей группы узкозонных полупроводников является антимонид индия (InSb), в котором экстремально малая эффективная масса электрона ( $m_e \approx 0.014 m_0$ ,  $m_0$  — масса свободного электрона) и относительно малая масса дырок ( $m_h \approx 0.25 m_0$ ) определяют большой радиус экситона Бора  $a_{ex} \approx 60$  нм [5]. Несмотря на значительный потенциал антимонида индия как активного материала квантовых точек для ИК диапазона, в литературе мало публикаций по их синтезу, что, по-видимому, связано с отсутствием для синтеза подходящих пре-

курсоров, имеющиеся либо неустойчивы, либо высокотоксичны [6].

Эффективность фото- и катодолюминесценции в относительно узкозонных полупроводниках  $A^{III}B^V$ , к которым относятся InSb и GaAs, при комнатной температуре весьма низка из-за доминирования безызлучательной рекомбинации носителей за счет электрон-фононных взаимодействий, проявляющихся заметнее в полупроводниках с высокой подвижностью электронов проводимости [7]. В связи с этим получение и исследование люминесцирующих квантовых точек  $A^{III}B^V$  является перспективной задачей. Работы по катодолюминесценции квантовых точек крайне редки, хотя представляют интерес для создания источников коротковолновой (< 300 нм) области спектра [8].

В данной работе решалась задача исследований КТ в одинаковых условиях синтеза и измерений для нескольких групп наиболее важных для науки и практики полупроводников:  $A^{II}B^{VI}$  — CdSe/CdS (ядро/оболочка), CdSe/ZnCdS, CdTe/CdS;  $A^{IV}B^{VI}$  — PbS, PbS/CdS;  $A^{III}B^V$  — InSb, InSb/CdS, GaAs. Большая совокупность используемых полупроводников и технологий для квантовых точек позволяет более детально исследовать их свойства, в частности роли в процессах фотолюминесценции экситонного состояния и применимости приближения эффективной массы, задача исследования которых не решена [9].

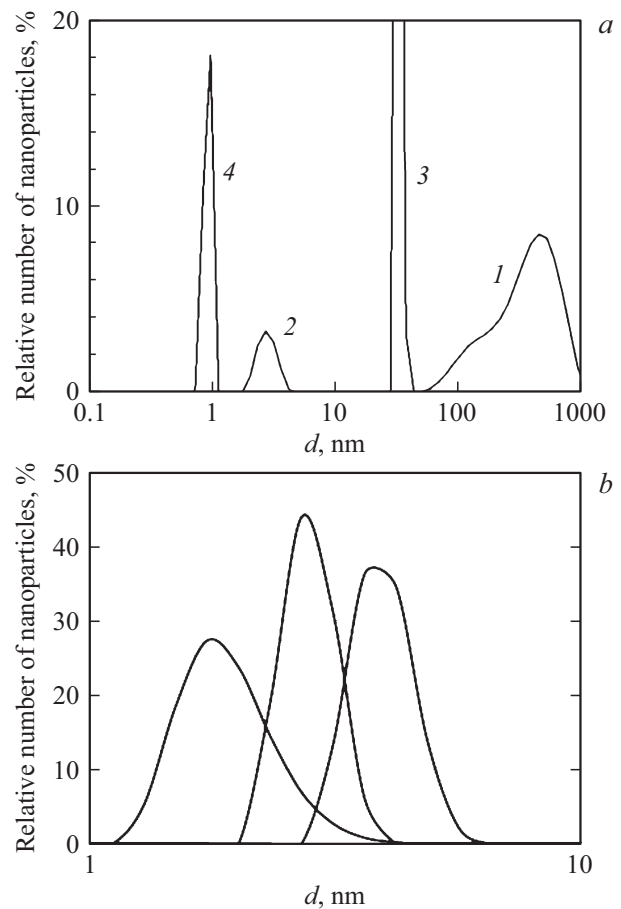
## 2. Синтез

Синтез ядер квантовых точек халькогенидов кадмия и свинца, антимонида индия проводили в кипящем органическом растворителе в трехгорлой колбе при постоянном интенсивном перемешивании [1]. Отличительной особенностью метода является подбор прекурсоров в каждом конкретном случае. Смеси подбираемых прекурсоров продували аргоном и выдерживали в ультразвуковой ванне до получения прозрачного раствора. Подготовленный реактивный раствор нагревали до определенной температуры, затем в реакционную массу максимально быстро вводили определенное количество приготовленного прекурсора. Реакция велась в течение времени, требуемого для достижения нужного размера частиц. После охлаждения реакционной смеси очистку полученных ядер проводили путем двукратного переосаждения метанолом из смеси толуол–бутанол, затем готовили взвесь конечного продукта в толуоле. Объемная доля КТ в растворе варьировалась от 0.1 до 3%.

Наращивание оболочки на ядра КТ проводили с учетом результатов работы [10]. Для наращивания подбирали и готовили необходимые растворы прекурсоров Cd, Zn и S на основе их олеатов. Объемы прекурсоров рассчитывали на 6 монослоев согласно методу SILAR [11] с учетом разбавления. Синтез проводили аналогично синтезу ядер.

Коллоидный синтез ядер КТ InSb проводили в среде безводного олеиламина, используя в качестве прекурсоров  $\text{InCl}_3$  и бис(триметилсилиламид) сурьмы согласно методике [5]. Прекурсоры выдерживали 20 мин при  $250^\circ\text{C}$  при перемешивании в среде аргона. Наращивание оболочки CdS проводили с использованием в качестве прекурсоров растворов олеата кадмия 0.2М и 1-октантиола 0.24М в октадецене. Температуру реакции выдерживали в пределах  $300\text{--}310^\circ\text{C}$ . Наращивание вели в течение 60 мин.

Квантово-размерные частицы арсенида галлия и антимонида индия изготавливались по технологической схеме дробления монокристалла на шаровой мельнице [12], седиментационного разделения порошка и последующего химического травления его субмикрометровой фракции. Травление осуществлялось составом  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2 \approx 5:1:1.5$  (в объемных частях). Скорость травления регулировалась на минимально возможном уровне, что позволяло получать стабильные результаты по размерам и их разбросам. Отработка процессов показала высокую степень управляемости ими и возможность получения наночастиц в широком диапазоне размеров, от 1 до 50 нм, с разбросом не более  $\pm 5\%$ . Для предотвращения негативного эффекта агрегации КТ применены катионогенный цетилтриметиламмония бромид,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , образующий стабильные мицеллы в водной среде. На рис. 1 приведена типичная картина распределения размеров наночастиц GaAs и InSb в начале и в конце процесса химического травления.

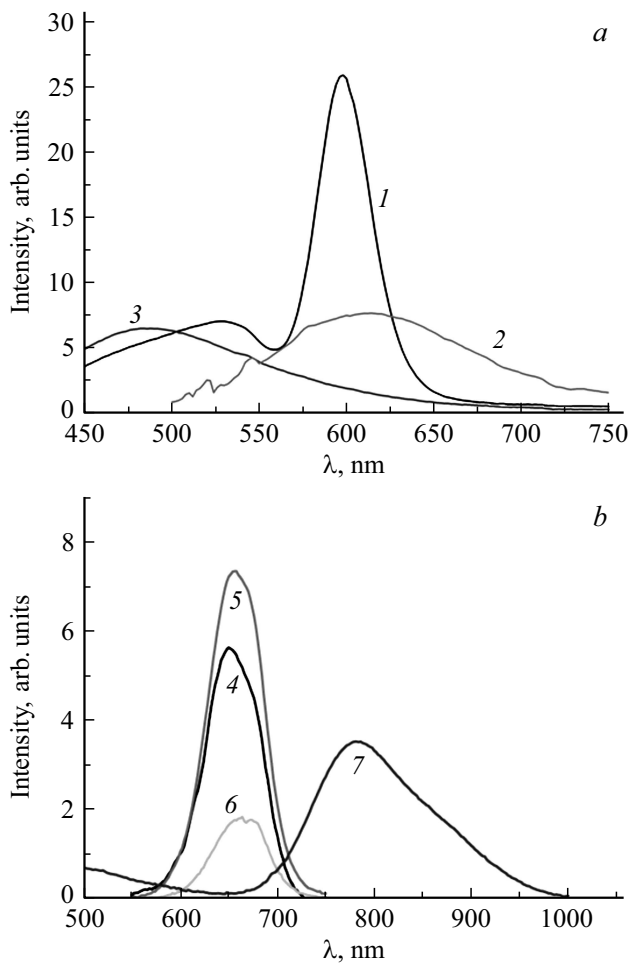


**Рис. 1.** Типичные кривые распределения относительного количества наночастиц по их размерам: *a* — GaAs и InSb в начале (1) и в процессе химического травления без ПАВ (2), с ПАВ (3, 4); *b* — квантовые точки.

Метод уменьшения размеров субмикрометровых частиц травлением, в отличие от коллоидного, интересен для получения квантовых точек больших размеров ( $> 10$  нм) с предельно малыми разбросами, что важно для вариантов с высокими параметрами размерного квантования (InSb, GaAs). При этом важно, что совершенная структура исходных полупроводников сохраняется в КТ, а не формируется самопроизвольно, как при коллоидном синтезе. Однако проблемой при этом является получение лишь малых количеств КТ при большом расходе исходного порошка.

## 3. Методика и результаты измерений

На синтезированных квантовых точках и квантово-размерных частицах (все вместе будем называть далее квантовыми точками и обозначать КТ) в виде жидкой суспензии в кюветах исследовалась фотолюминесценция на спектрофлуориметре Fluorolog (Horiba) и спектральном комплексе на базе монохроматора МДР-41 со сменными дифракционными решетками. В качестве источни-



**Рис. 2.** Спектры фотолуминесценции *a*: 1 — КТ CdSe/CdS в изопаре при возбуждении фиолетовым светодиодом (4 В, 20 мА); 2 — микропорошок CdS:Zn; 3 — изопар. *b*: КТ CdSe/CdS в толуоле при возбуждении фиолетовым (4), синим (5) и зеленым (6) светодиодами (4 В, 30 мА); 7 — КТ CdTe/CdS в толуоле.

ка возбуждающего излучения использовались светодиоды и галогеновая лампа. Фотоприемниками служили ФЭУ-62, фотосопротивление PbS и InGaAs-детектор в каждом отдельном спектральном интервале диапазона от 300 до 3000 нм. Спектры оптического поглощения записывали на спектрофотометре Cary 5000 (Varian). Значения квантового выхода люминесценции КТ оценивались количественно по эталонным источникам в одинаковых спектральных диапазонах. Измерения фотолуминесценции проводили в одинаковых условиях, чтобы можно было сравнивать разные варианты между собой. Контроль размера наночастиц в дисперсии проводился на приборе Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern (рис. 1).

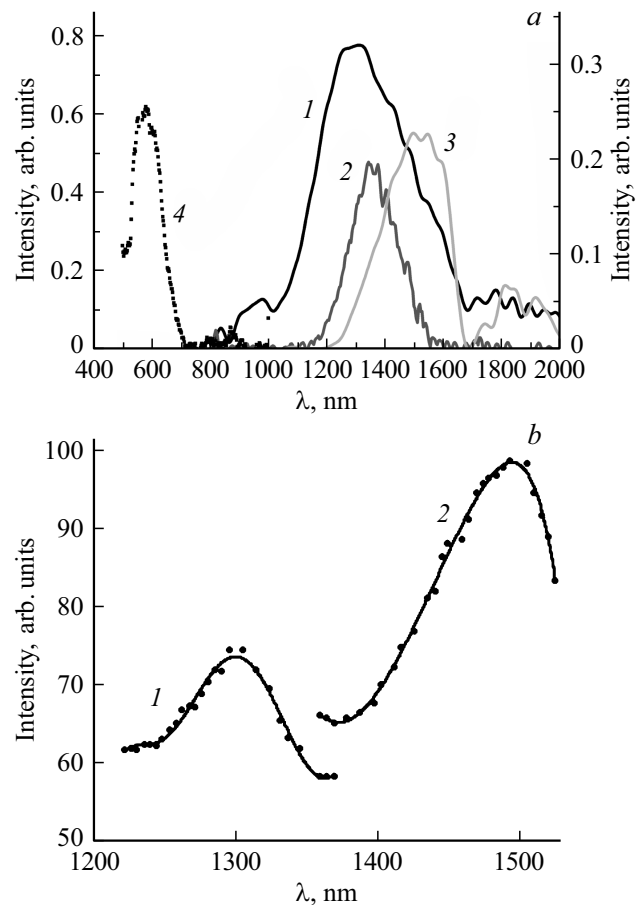
Путем измерений размеров  $a_0$  наночастиц исследован вопрос их изменения в растворе-суспензии при длительном хранении (до трех месяцев). Установлено, что КТ с оболочкой медленно агрегируют — диапазон размеров частиц расширился в  $\sim (1.5-2)$  раза. КТ без

оболочки агрегируют быстрее — например, размеры агрегатов КТ PbS увеличивались более чем в 10 раз. При анализе свойств использовались данные по размерам КТ, полученные непосредственно после их изготовления.

На рис. 2, *a* приведены спектры фотолуминесценции КТ CdSe/CdS с размерами  $a_0 \approx 2-3$  нм и для сравнения спектры микропорошка люминофора CdZnS:Ag в изопарафиновом масле (изопаре), а также самого изопара при возбуждении фиолетовым светодиодом.

На рис. 2, *b* приведены спектры фотолуминесценции квантовых точек в толуоле: КТ CdTe/CdS —  $a_0 \approx 3-4$  нм; КТ CdSe/CdS —  $a_0 \approx 8-9$  нм при возбуждении фиолетовым, синим и зеленым светодиодами при одинаковой интенсивности светового возбуждения. Из результатов эксперимента следует, что возбуждающее КТ излучение может иметь спектральный оптимум, а источник возбуждающего излучения должен пройти определенный отбор по спектральной характеристике.

Для сравнений измерялись в одинаковых режимах люминесцентные свойства порошкового микрокристаллического люминофора CdZnS:Ag, на котором, в отличие от квантовых точек, наблюдались почти в 2 раза более широкая спектральная полоса, монотонная зависимость фотолуминесценции от длины волны возбуждающего



**Рис. 3.** Спектры фотолуминесценции: *a* — КТ PbS/CdS (1, 2, 3, правая шкала) и GaAs (4, левая шкала); *b* — КТ InSb без оболочки (1) и с оболочкой CdS (2).

**Таблица 1.** Сводка параметров полупроводников

Полупроводник	$E_g$ , эВ	$m_e/m_0$	$m_h/m_0$	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$m_{ex}/m_0$
CdSe	1.7	0.13	0.45	9.5	0.1
CdTe	1.5	0.14	0.35	10.5	0.1
PbS	0.4	0.07	0.09	17.5	0.04
InSb	0.17	0.014	0.25	18.0	0.013
GaAs	1.4	0.06	0.50	12.9	0.054

света, в  $\sim 3$  раза меньший уровень квантового выхода и отсутствовали особенности на кривой спектра поглощения.

На рис. 3, *a* приведены спектры фотолюминесценции квантовых точек: КТ PbS трех вариантов размеров в толуоле, КТ GaAs в воде. КТ PbS имели размеры (в нм) по отдельным группам: 2.5–3, 2.8–3.2, 3.0–3.5. КТ GaAs — две группы в одном объеме, с размерами 4–6 и 10–12 нм, с доминированием первой группы. В спектре КТ GaAs кроме основного пика на длине волны 580 нм (группа с размерами 4–6 нм) проявлялся слабый пик при  $\sim 800$  нм (группа с размерами 10–12 нм).

На рис. 3, *b* приведены спектры фотолюминесценции квантовых точек КТ InSb с размером  $a_0 \approx 6$ –7 нм, без оболочки (кривая 1) и с оболочкой (кривая 2).

На КТ InSb, полученных травлением, с размерами 18–20 нм наблюдался хорошо выраженный пик поглощения при  $\sim 2500$  нм. Одной из проблем измерений при этом было получение достаточного количества наночастиц в узком интервале их размеров.

Измерения квантового выхода люминесценции по эталону  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S:Ag$  [13] для КТ CdSe/CdS показало, что он составляет  $\sim 80\%$ , незначительно уменьшаясь в процессе длительного хранения суспензии. Оценки квантового выхода для КТ PbS, InSb и GaAs при измерениях с эталоном по стандартному кремниевому фотодиоду дали значения 1–10% для разных вариантов КТ.

Интересным для исследований и практических целей является высокоэнергетическое возбуждение КТ (энергии  $> 4$  эВ), для чего необходимо использовать воздействие электронами в вакууме. При этом возможно получение катодолюминесценции и решение проблемы контактирования к слою КТ (электронным потоком). Квантовые точки наносились на подложки капельным методом и сушкой, вакуумирование образцов происходило при температуре 300°C. Для КТ CdSe отмечались снижение уровня фотолюминесценции и слабая катодолюминесценция. Для остальных вариантов КТ катодолюминесценция не проявлялась. Для КТ PbS проявлялся высокий уровень фотопроводимости.

Данные о материалах приведены в табл. 1, результаты измерений и анализа — в табл. 2. Данные о полупроводниках получены из интернет-ресурса „Химическая энциклопедия“ (<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/886.html>).

#### 4. Обсуждение

В кристаллите-частице в условиях глубокой потенциальной ямы и ограничения движения электрона на геометрическом размере  $a$ , сопоставимом с длиной волны де Бройля для электрона  $\Lambda_e = h(2m_e\mathcal{E}_e)^{-1/2}$  ( $a \leq \Lambda_e$ ), энергия электрона  $\mathcal{E}$  квантуется по правилам отбора с порядком  $n$  ( $a = n\Lambda_e/2$ ) [14]:

$$\mathcal{E}_n = h^2 n^2 (8m_e a^2)^{-1} \approx 0.4 n^2 (m_e/m_0)^{-1} a^{-2}, \quad (1)$$

где  $h$  — постоянная Планка. Здесь и далее: размеры — в нм, энергия — в эВ.

Уровни  $\mathcal{E}_n$  отсчитываются от дна зоны проводимости частицы-кристаллита, а их энергетическое расстояние до потолка валентной зоны примерно равно энергии испускаемых квантов при люминесценции и определяет значение длины волны  $\lambda_n$  в максимуме спектрального распределения. При возбуждении из валентной зоны полупроводника электрон имеет энергию ( $E_g + \mathcal{E}_n$ ).

**Таблица 2.** Сводка результатов расчетов и измерений

Полупроводник	$a_{ex}$ , нм	$\mathcal{E}_{ex}$ , эВ	$\Lambda_e$ , нм	$\Lambda_{ex}$ , нм	$a_0$ , нм	$\lambda_0$ , нм	$\Delta\lambda_0$ , нм	$(\Delta\lambda/\lambda)/(\Delta a/a)$	Расчет $\lambda_{p1}$ , нм	
									(1)	(2)
CdSe/CdS	2.2	0.3	2.6	2.8	2–3	600	100	1.8	560	430
					8–9	675			713	685
CdTe/CdS	2.4	0.25	2.6	2.9	3–4	730	150	1.7	715	605
					2.5–3.0	1280			1245	
PbS	9.5	0.04	7.2	7.5	2.8–3.2	1380	250	2.0	1375	
					3.0–3.5	1480			1495	
					4–6	580			735	600
GaAs, травленный	5.3	0.09	4.5	4.3	10–12	800	200	1.7		810
					6–7	1500			1550	
InSb/CdS	31	0.01	25	25.5				2		
InSb						1300	100			

„Избыток“ энергии электрон теряет на термализацию. При этом его движение может быть локализовано — ограничено размером частицы, а его энергия — соответственно уровнем размерного квантования  $\mathcal{E}_n$ .

При возбуждении неравновесных электрона и дырки в квантовой точке на некоторое время (время жизни) возникает их связанное состояние, называемое для определенных условий экситоном. Для монодисперсных по размеру полупроводниковых наночастиц зависимость энергии экситона  $\mathcal{E}_{ex}$  от радиуса  $a$  частицы описывается как [15]

$$\mathcal{E}_{ex} \approx E_g - e^4 a (4n^2 \hbar^2)^{-1} + 2n^2 \pi^2 \hbar^2 (m_{ex} a^2)^{-1} - 3.6e^2 (\varepsilon a)^{-1}, \quad (2)$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны полупроводника,  $e$  — заряд электрона,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $m_{ex} = m_e m_h (m_e + m_h)^{-1}$  — приведенная масса экситона.

В формуле (2) второе слагаемое — энергия связи электрона и дырки (энергия Ридберга). Третье и четвертое слагаемые представляют собой кинетическую энергию поступательно-вращательного движения экситона и энергию кулоновского взаимодействия электрона и дырки в экситоне соответственно. Стабильность состояния экситона, т.е. его время жизни, определяется соотношением третьего и четвертого слагаемых: превалирование одного над другим приводит либо к его распаду, либо к аннигиляции (рекомбинации электрона и дырки). Размер  $a_{ex}$  экситона стабильного состояния можно вычислить из равенства второго и третьего слагаемых в формуле (2) при  $n = 1$ :  $a_{ex} = \pi^2 \hbar^2 \varepsilon (1.8 m_{ex} e^2)^{-1} \approx 0.022 (\varepsilon / \varepsilon_0) (m_{ex} / m_0)^{-1}$ . В табл. 1 и 2 приведены данные расчета  $m_{ex}$  и  $a_{ex}$  для всех исследуемых нами вариантов КТ.

Энергия связи экситона  $\mathcal{E}_{ex}$  в адиабатическом приближении и в рамках метода эффективной массы для наночастиц в матрице с низкой поляризуемостью (например, толуол,  $\varepsilon \approx 2$ ) рассчитана в работе [9]:  $\mathcal{E}_{ex} \approx 270 (m_{ex} / m_0) (\varepsilon / \varepsilon_0)^{-2}$ . В табл. 2 приведены ее вычисленные значения для вариантов КТ.

Размерное квантование в квантовой точке и зависимость от него фотолюминесценция в определенных условиях связаны соотношением размера КТ и длины волны де Бройля для равновесного электрона в зоне проводимости  $\Lambda_e = h(2m_e E_g)^{-1/2}$  и электрона в стабильном экситоне  $\Lambda_{ex} = h[2m_{ex}(E_g - \mathcal{E}_{ex})]^{-1/2}$ , значения которых вычислены и приведены в табл. 2.

Из этого анализа следует, что КТ PbS, InSb, GaAs отличаются от КТ CdSe, CdTe существенно меньшими значениями энергии связи экситона и большими значениями размерных параметров  $a_{ex}$ ,  $\Lambda_e$ ,  $\Lambda_{ex}$ . Это означает: для КТ узкозонных полупроводников PbS, InSb и GaAs экситонные состояния нестабильны и маловероятны, что должно привести к существенно меньшим значениям

квантового выхода фотолюминесценции, это и наблюдалось экспериментально. Кроме того, можно сделать заключение о том, что эффективная фотолюминесценция в КТ происходит по экситонной модели. На это же указывают полученные нами результаты по катодолуминесценции — во всех вариантах КТ она очень слабая или вообще отсутствует, поскольку экситонные состояния носителей заряда образуются фотонными возбуждениями и, напротив, должны разрушаться при внешнем воздействии заряженными частицами.

Вероятность излучательной рекомбинации и связанный с ней квантовый выход люминесценции в условиях постоянного хаотического движения носителей определяются вероятностью встречи электрона и дырки и временем жизни их связанного состояния. Эти условия приводят к тому, что должна существенно проявиться зависимость от размера частицы. В квантово-размерной частице уровень люминесценции должен быть существенно выше, чем в обычной субмикрометровой частице, что наблюдалось в эксперименте (рис. 2, а). Для одного и того же варианта полупроводника квантовый выход люминесценции должен быть выше для КТ меньших размеров, с более коротковолновым излучением, что также наблюдалось экспериментально для всех вариантов полупроводников (см. например, рис. 3).

В частице с размерами  $a > a_{ex}$ ,  $\Lambda_{ex}$  квантование происходит на ограничивающих движение электрона размерах криволинейной поверхности частицы. При этом должна влиять кристаллическая форма частицы. Как показали наши измерения на электронном и туннельном микроскопах, в рассматриваемых вариантах КТ форма частиц выглядит как многогранник. В самом простом случае кубической формы с ребром куба  $a$  расчеты дают выражение для энергии [14]:  $\mathcal{E}_{glp} = \hbar^2 (8ma^2)^{-1} (g^2 + l^2 + p^2)$ , где  $g, l, p = 1, 2, 3, \dots$  — квантовые числа, тройные совокупности которых соответствуют номерам квантованных уровней (подзон). Энергия того или иного уровня находится последовательным подбором квантовых чисел, который для первых четырех уровней даст числовую последовательность суммы в скобке формулы для  $\mathcal{E}_{glp}$ : 3, 6, 9, 12. Тогда формула для  $\mathcal{E}_{glp}(\mathcal{E}_n)$  примет вид

$$\mathcal{E}_n = \hbar^2 (8ma^2)^{-1} (3n) \approx 0.95n (m/m_0)^{-1} a^{-2}, \quad (3)$$

где  $n = 1, 2, 3, 4$  — последовательные номера четырех квантовых уровней.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные: интервалы измеренных медианных значений размеров частиц  $a_0$ , экспериментальные положения максимумов спектров фотолюминесценции  $\lambda_0$ , ширины спектральных полос  $\Delta\lambda_0$ . Для распределений размеров КТ вычислены положения максимумов  $\lambda_{p1}$  по формулам (1) и (3). По полученным данным рассчитаны также отношения дисперсий  $(\Delta\lambda/\lambda)/(\Delta a/a)$ .

Как видно из таблицы, для вариантов КТ с  $a > a_{ex}$ ,  $\Lambda_{ex}$  хорошо подходит расчетная формула (3), а для  $a \leq a_{ex}$ ,  $\Lambda_{ex}$  — формула (1).

При определении модели рекомбинационных процессов в КТ важными являются зависимости спектров излучения от размеров КТ и их разбросов. Проблемой при этом, однако, являются точность их измерений. Тем не менее расчет спектрального максимума по формуле (1) для КТ CdSe/CdS и CdTe/CdS крайне малых размеров (2–4 нм) показывает, что длина волны люминесценции заметно сдвинута в коротковолновую сторону (табл. 2). Это может свидетельствовать в пользу модели экситонного механизма, при котором энергия перехода электрона при рекомбинации с дыркой уменьшается на величину энергии связи  $\mathcal{E}_{ex}$  [9]. Вычисленные разницы энергий, соответствующих максимумам спектров, измеренного и рассчитанного для КТ CdSe/CdS и CdTe/CdS равны 0.15 и 0.05 эВ соответственно. Эти величины заметно меньше рассчитанных по теории [9] значений  $\mathcal{E}_{ex}$  (табл. 2), возможно, вследствие того, что в теории не учитывается влияние размера частицы.

Ширина спектральной полосы излучения определяется статистическим распределением электронов в подзоне по своим состояниям, взаимодействием с фононами решетки частицы, спонтанным распределением времени жизни неравновесных носителей заряда, разбросом характерного размера частиц  $a$ . Последний фактор является важным для моделирования процессов люминесценции КТ. Относительное изменение параметров для этого фактора по формулам (1) и (3) определяется как  $(\Delta \mathcal{E}_n)/\mathcal{E}_n = (\Delta \lambda)/\lambda = 2(\Delta a)/a$ , что качественно подтверждается данными табл. 2.

## 5. Заключение

Проведенный для квантовых точек группы полупроводников анализ позволяет сделать заключение о том, что в исследуемых КТ процессы фотон-электронного возбуждения и излучательной рекомбинации происходят при действии размерного квантования энергии благодаря размерному ограничению движущихся в КТ носителей заряда. При этом принципиальным является время состояний стабильной экситонной связи электрона и дырки. Для квантовых точек без оболочки и узкозонных полупроводников экситонные состояния не стабильны, что приводит к существенному уменьшению вероятности излучательной рекомбинации и соответственно квантового выхода люминесценции. Экспериментальные значения положения спектрального максимума люминесценции для квантовых точек с явным проявлением экситонного механизма рекомбинации заметно сдвигаются в длинноволновую сторону от расчетных. Величины сдвига имеют заметно меньшие значения, чем дает теория без учета влияния размеров квантовой точки.

Важно отметить, что в расчетах и анализе используются значения эффективной массы электрона для объемного материала полупроводников. Полученное при этом хорошее соответствие расчетных значений максимума и

полосы спектра с экспериментом может означать, что КТ имеют кристаллическую структуру дальнего порядка, подобную структуре моно- и поликристаллов.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 17-07-00407-а и 18-07-00586-а.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] С.В. Дежуров, А.Ю. Трифонов, М.В. Ловыгин, А.В. Рыбакова, Д.В. Крыльский. Российские нанотехнологии, **11** (5–6), 54 (2016).
- [2] C.J. Clark, H. Radtke, A. Pengpad. *Nanoscale*, **9**, 6056 (2017).
- [3] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, В.Г. Пушкин, А.А. Рempel. *Неорг. матер.*, **48** (1), 26 (2012).
- [4] Н.Д. Жуков, М.И. Шишкин, А.Г. Роках. *Письма ЖТФ*, **44** (8), 102 (2018).
- [5] W. Liu, A.Y. Chang, R.D. Schaller, D.V. Talapin. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 20258 (2012).
- [6] K. Yaemsunthorna, T. Thongtemb, S. Thongtemc, C. Randorn. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **68**, 53 (2017).
- [7] В.Ф. Коваленко, М.Б. Литвинова, С.В. Шутов. *ФТП*, **36** (2), 174 (2002).
- [8] Я.В. Кузнецова, В.Н. Жмерик, Д.В. Нечаев, А.М. Кузнецов, М.В. Заморьянская. *ФТП*, **50** (7), 921 (2016).
- [9] С.И. Покутний. *ФТП*, **44** (4), 507 (2010).
- [10] Ou. Chen, J. Zhao, V.P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D.K. Harris, H. Wei, H. Han, D. Fukumura, R.K. Jain, M.G. Bawendi. *Nature Materials*, **12** (5), 445 (2013).
- [11] M. Wang, P. Chen, D.R. Gamelin, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Md.K. Nazeeruddin. *Nano Lett.*, **9** (12), 4221 (2009).
- [12] I.V. Sinev, D.A. Timoshenko, N.D. Zhukov, V.P. Sevostyanov. *NMST*, **20** (8), 475 (2018). DOI: 10.17587/nmst.20.475-480.
- [13] О.Н. Казанкин и др. *Неорганические люминофоры* (Л., Химия, 1975).
- [14] В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. *Основы нанoeлектроники* (М., Логос, 2006).
- [15] С.И. Садовников, Н.С. Кожевникова, А.И. Гусев. *ФТП*, **45** (12), 1621 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

## Synthesis, photo- and cathodoluminescent properties of CdSe, CdTe, PbS, InSb, GaAs colloidal quantum dots

*N.D. Zhukov<sup>2</sup>, D.V. Kryl'skiy<sup>3</sup>, M.I. Shishkin<sup>1</sup>, A.A. Khazanov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Saratov State University,  
410012 Saratov, Russia

<sup>2</sup> OOO NPP „Volga“,  
410056 Saratov, Russia

<sup>3</sup> Research Institute of Applied Acoustics,  
141981 Dubna, Russia

**Abstract** Quantum dots of a group of wide-gap and narrow-gap semiconductors were synthesized and investigated under the same conditions, which allowed to carry out comparative analysis and to model mechanisms of radiative recombination and luminescence, for which the role of stable electron and hole exciton coupling is important. In the quantum dots which have not any shell and in the quantum dots of narrow-gap semiconductors, the exciton states are unstable, that leads to a significant decrease in the probability of radiative recombination and, accordingly, a decrease of quantum yield of luminescence. The spectral maxima of luminescence for quantum dots with a clear manifestation of the exciton recombination mechanism noticeably shift to the long wavelength side in contrast to the calculated ones. The calculations and analysis use the energy values for the bulk semiconductor materials. The resulting good agreement of the calculated values of the maximum and the spectrum band with the experiment can mean that quantum dots have a long-range crystalline structure similar to monocrystals and polycrystals.