

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ім. В.Є. ЛАШКАРЬОВА
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

БОРКОВСЬКА ЛЮДМИЛА ВОЛОДИМИРІВНА



УДК 535.373;539.234; 544.77; 544.032; 548.4

**ЕЛЕКТРОННІ ТА ІОННІ ПРОЦЕСИ В
СВІТЛОВИПРОМІНЮЮЧИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛАХ
НА ОСНОВІ СПОЛУК A_2B_6 і A_3B_5**

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ-2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної академії наук України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Корсунська Надія Овсїївна
провідний науковий співробітник
Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
Національної академії наук України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, **Дмитрук Андрій Миколайович**, провідний науковий співробітник відділу фотонних процесів Інституту фізики НАН України.

доктор фізико-математичних наук, професор,
Кондратенко Сергій Вікторович, професор кафедри оптики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

доктор фізико-математичних наук, професор,
Тартачник Володимир Петрович, провідний науковий співробітник Інституту ядерних досліджень НАН України.

Захист відбудеться “ 22 ” вересня 2021 р. о 11 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.199.02 при Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (03028, м. Київ, проспект Науки, 41).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (Київ, проспект Науки, 45).

Автореферат розіслано “ 21 ” серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої
вченої ради Д 26.199.02
кандидат фіз.-мат.наук



Коломис О.Ф.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Одним з важливих завдань сучасних електроніки і сенсорики є створення високоефективних, енергозберігаючих та дешевих світловипромінюючих приладів видимого та ближнього інфрачервоного (ІЧ) діапазонів світла, які призначені для використання в освітленні, системах оптичного зв'язку, електронних приладах, оптичних сенсорах біологічних та хімічних речовин, для флуоресцентного маркування біологічних об'єктів тощо. Вирішення цього завдання передбачає розробку деградаційно стійких та екологічно безпечних матеріалів з високим квантовим виходом люмінесценції. Матеріали на основі напівпровідникових сполук A_2B_6 та A_3B_5 , зокрема, квантоворозмірні структури на їх основі, цілком задовольняють цим вимогам.

Можна виділити принаймні три класи квантоворозмірних матеріалів, які можуть бути використані для вирішення цих задач. До них відносяться колоїдні квантові точки (КТ) і композити на їх основі та гетероструктури з квантовими ямами (КЯ) і самоорганізованими КТ. Використання кожного з них може вирішувати певні проблеми в області створення високоефективних, енергозберігаючих та дешевих світловипромінюючих приладів.

Наприклад, в останні роки твердотільні білі світлодіоди завдяки своїй високій енергоефективності майже повністю витіснили з ринку такі традиційні джерела освітлення як лампи розжарювання. Наразі світлодіодні прилади потребують подальшого зниження собівартості та підвищення екологічної безпеки. В сучасних білих світлодіодах зазвичай використовується конструкція, в якій світло синього світлодіоду слугує джерелом збудження для фосфорів із зеленим та червоним випромінюванням. Це зумовлює актуальність розробки дешевих ефективних екологічно безпечних люмінесцентних матеріалів видимого спектрального діапазону, які можуть бути використані як фосфори. Ця задача може бути вирішена за допомогою нанокompозитів з колоїдними КТ на основі сполук A_2B_6 та $A_1A_3B_6$, вміщеними в прозору матрицю, зокрема, полімер. Такі матеріали дозволяють одержати інтенсивну фотолюмінесценцію (ФЛ) у видимому діапазоні світла, кольором якого можна керувати, варіюючи компонентний склад і розміри КТ. Ці матеріали мають демонструвати високу фото- та термічну стабільність, яка може визначатись властивостями КТ, полімеру та їх інтерфейсу. В той же час, саме ці характеристики нанокompозитів з КТ були досліджені недостатньо.

Крім того, колоїдні КТ сполук A_2B_6 та $A_1A_3B_6$ завдяки своїм унікальним оптичним характеристикам знайшли широке застосування в біології, медицині та сенсорикі, яке включає флуоресцентне маркування молекул, білків, хімічних речовин, окремих тканин та органів в організмі людини тощо. Для цих об'єктів важливим є розуміння механізмів впливу біомолекул на люмінесцентні характеристики КТ і їх стабільність. Проте, ці питання вивчалися недостатньо.

В останнє десятиліття ще однією актуальною задачею напівпровідникової оптоелектроніки є розробка лазерних діодів, які випромінюють в зеленому

(540-550 нм) і жовтому (560-590 нм) спектральних діапазонах. Лазерні джерела зеленого світла знаходять своє застосування в телевізійних проекторах, пристроях для наведення та вирівнювання, навігаційних системах, в клітинній діагностиці тощо. Жовті лазерні діоди застосовуються в пластикових оптоволоконних системах зв'язку, багатоколірних дисплеях, друкарських та проекційних пристроях, офтальмології та для лікування судинних проблем шкіри. Для реалізації цих приладів можуть бути використані квантово-розмірні гетероструктури сполук A_2B_6 , наприклад, структури $Cd(Zn)Se/ZnSe$ та $Cd(Zn)Te/ZnTe$ з КЯ і КТ. Синьо-зелені лазерні діоди на основі цих матеріалів були продемонстровані ще в 90-х роках минулого століття, але недостатній строк служби перешкодив їх комерційному впровадженню. Було показано, що використання шарів з КТ замість КЯ дозволяє підвищити деградаційну стійкість приладів. В той же час на момент початку дисертаційного дослідження термічна стабільність структур з КТ сполук A_2B_6 , а також вплив власних точкових дефектів на самоорганізацію КТ та деградацію таких матеріалів були досліджені недостатньо. Процеси захоплення та релаксації носіїв заряду в КТ сполук A_2B_6 також були мало вивчені.

Протягом останніх десятиліть актуальною лишалася задача розробки недорогих потужних і стабільних лазерів ближнього ІЧ діапазону для застосувань в оптоволоконних системах зв'язку. Ці лазери мають випромінювати поблизу 1.3 мкм або 1.5 мкм, де для волокна з діоксиду кремнію притаманні найменші втрати оптичного сигналу. Наноструктури $In(Ga)As/GaAs$ розглядалися як одні з найкращих кандидатів для вирішення цієї задачі. Було показано, що гетероструктури $InAs/InGaAs/GaAs$ з $InAs$ КТ типу «точка в ямі» та структури з КЯ $InGaNA_s$ із незначною кількістю азоту (до 3 %) дозволяють одержати випромінювання поблизу 1.3 мкм. На момент початку дисертаційного дослідження оптимізація параметрів цих структур була актуальною задачею. Також потребували дослідження процеси захоплення та термічної активації носіїв заряду в структурах типу «точка в ямі».

Відомо, що важливу роль у процесах випромінювальної рекомбінації та стабільності характеристик напівпровідникових матеріалів відіграють точкові дефекти. Зокрема, легування напівпровідників тими чи іншими домішками дозволяє керувати змінювати їх електричні, оптичні, магнітні та інші властивості. Під час роботи приладів частина енергії системи може передаватись дефектам, як домішковим, так і власним, і стимулювати їх перебудову, розмноження або перелокалізацію (дифузія, дрейф, сегрегація тощо). Градієнти концентрацій, пружні напруги, електричні поля виступають рушійними силами для цих процесів. Перебудова дефектної підсистеми може суттєво змінювати характеристики приладу, аж до повної його деградації. Тому розвиток уявлень про вплив дефектної підсистеми на нерівноважні електронні та іонні процеси в об'ємних і нанорозмірних напівпровідникових матеріалах та процеси перебудови дефектної підсистеми під дією зовнішніх чинників є необхідною складовою розробки високоефективних люмінесцентних матеріалів зі стабільними характеристиками. Це обумовлює наукову та прикладну

актуальність проблеми, яка вирішувалася в даній дисертаційній роботі, - встановлення механізмів впливу дефектної підсистеми на нерівноважні електронні та іонні процеси в світловипромінюючих матеріалах на основі напівпровідникових сполук A_2B_6 та A_3B_5 , а також її перебудови під дією різних факторів (світла, тепла, електричних полів тощо).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України і відповідає основним напрямкам наукової діяльності Інституту. Основні результати отримані в рамках виконання відомчих науково-дослідницьких тем інституту: «Розробка нових фізичних принципів діагностики і модифікації характеристик напівпровідникових матеріалів, структур та приладів» (№ III-4-00), № державної реєстрації 0100U000117, 2000-2002 рр.; «Фізичні явища в кристалах і низьковимірних структурах сполук A_2B_6 та елементарних напівпровідниках і розробка нових методів одержання цих матеріалів та приладів на їх основі (№ III-4-03)», Постанова Бюро ВФА НАНУ від 27.11.2002 р., протокол № 11, № державної реєстрації 0103U000288, 2003-2005 рр.; «Нерівноважні та флюктуаційні електронні процеси в матеріалах та структурах сучасних мікро-, нано- і фотоелектроніки, фізико-технологічні дослідження процесів одержання нових напівпровідникових матеріалів інфрачервоної та сенсорної техніки» (№ III-4-06), Постанова Бюро ВФА НАНУ від 20.12.2005 р., протокол № 10, № державної реєстрації 0106U000928, 2006-2010 рр.; «Фотоелектричні, оптичні та флюктуаційні явища у світловипромінюючих широкозонних напівпровідникових сполуках, у напівпровідникових структурах мікро- і наноелектроніки та розробка технологічних методів їх одержання» (№ III-4-11), Постанова Бюро ВФА НАН України від 28.08.2010 р., протокол № 6, № державної реєстрації 0111U000047, 2011-2015 рр.; «Фізика та технологія багатофункціональних матеріалів та структур на основі оксидів металів, кремнію, сполук A_3B_5 та A_2B_6 , призначених для використання у новітніх приладах оптоелектроніки, мікроелектроніки та НВЧ техніки» (№ III-4-16), Постанова Бюро ВФА НАН України від 12.05.2015 р., протокол № 4, № державної реєстрації 0116U004174, 2016-2020 рр.; «Нові принципи, методи і засоби одержання, дослідження і характеристики напівпровідникових матеріалів і структур, створення елементної бази перспективної напівпровідникової електронної техніки, в т.ч. на основі нових фізичних явищ» (№ III-10-06), № державної реєстрації 0106U000657, 2006-2008 рр.; «Фізичні та фізико-технологічні аспекти створення сучасних напівпровідникових матеріалів і функціональних структур для нано- і оптоелектроніки (№ III-41-12)», Постанова Бюро ВФА НАН України від 28.11.2011 р., протокол № 8, № державної реєстрації 0112U002349, 2012-2016 рр.; а також конкурсних проєктів: «Розробка методик формування наноструктурованих об'єктів на поверхні напівпровідників типу A_2B_6 методами хімічного травлення та колоїдного синтезу в розчинах, впровадження їх в твердотільні матриці і дослідження оптичних та електро-фізичних властивостей» Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології

та наноматеріали» (проект № 2.2.1.14-ДП), № державної реєстрації 0114U003537, 2010-2014 рр.; «Розробка методів модифікації характеристик світловипромінюючих структур на основі широкозонних сполук A_2B_6 для потреб оптоелектроніки і медицини» за програмою співробітництва в галузі науки і технологій між Україною та Росією згідно з договором № М/207-2007 від 14.05.2007 р., № державної реєстрації 0107U009884, 2007-2008 рр.; «Леговані композитні оксидні матеріали для фотонних застосувань» за Програмою спільних дій між Україною та Францією в галузі науково-технологічного співробітництва «Дніпро» у 2017-2018 рр. за договорами № М/7-2017 від 17.05.2017 р. (№ державної реєстрації 0117U002880) та № М/85-2018 від 20.06.2018 р. (№ державної реєстрації 0118U001459); «Афінна сенсорна система на основі «розумних» гібридних наноконструкцій для визначення специфічних послідовностей нуклеїнових кислот». Розділ 1. Розробка та оптимізація сенсорної системи» цільової програми наукових досліджень НАН України «Розумні» сенсорні прилади нового покоління на основі сучасних матеріалів та технологій» на 2018-2022 рр. за договорами № 28/1 від 03.09.2018 р., № 28/1 від 18.02.2019 р., № 28/1 від 03.02.2020 р. та ДУ № 1 від 11.12.2020 р. (№ державної реєстрації 0118U002285; 0120U104290).

Частина результатів одержана при персональній підтримці авторки грантом німецької академічної служби обміну DAAD (2003 р.) та під час запрошеного візиту в університет Південної Флориди (2005 р.).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційного дослідження було встановлення механізмів перебудови дефектної підсистеми під дією різних факторів (електричного поля, тепла, опромінення) в об'ємних і нанорозмірних світловипромінюючих напівпровідникових матеріалах на основі сполук A_2B_6 і A_3B_5 та її впливу на нерівноважні електронні та іонні процеси в цих матеріалах.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі **наукові завдання**:

1. З'ясувати механізми впливу зовнішніх і внутрішніх електричних полів на систему точкових дефектів і її зв'язок з оптичними та електричними характеристиками напівпровідникових матеріалів на основі сполук A_2B_6 .

2. Дослідити роль власних точкових дефектів в самоорганізації КТ та процесах деградації наноструктур на основі сполук A_2B_6 , а також вплив інтердифузії та сегрегації компонентів на ФЛ гетероструктур на основі напівпровідників A_2B_6 та A_3B_5 з КЯ і КТ.

3. Провести теоретичний та експериментальний аналіз термічного гасіння екситонної ФЛ в самоорганізованих КТ напівпровідників A_2B_6 та A_3B_5 .

4. З'ясувати механізми термо- та фотостимульованих перетворень дефектів в наноконструкціях з колоїдними КТ, вміщеними в полімер, та в колоїдних КТ, сполучених з біомолекулами.

Об'єктом дослідження були леговані домішками Cu та Ag монокристали CdS, монокристали ZnO, леговані домішками Tb та Eu тонкі шари ZnO, гетероструктури Cd(Zn)Se/ZnSe, Cd(Zn)Te/ZnTe, InAs/InGaAs/GaAs, InGaAsN(Sb)/GaAs з КЯ і самоорганізованими КТ, структури з колоїдними КТ CdSe(Te)/ZnS, сполученими з біомолекулами, наноконструкції з нелегованими і легованими

домішками Cu та Ag квантовими токами CdSe/ZnS, Ag-In-S/ZnS, Gu-In-S/ZnS, вміщеними в полімерні плівки желатину та полівінілового спирту (ПВС).

Предметом дисертаційного дослідження були процеси випромінювальної рекомбінації та закономірності зміни оптичних, структурних та електричних властивостей монокристалів, тонких шарів і квантово-розмірних структур на основі напівпровідників A_2B_6 та A_3B_5 при їх легуванні та під дією електричних полів, нагріву та опромінення.

Методи дослідження, які використані в роботі, включають спектроскопічні (фотолюмінесценція, комбінаційне розсіювання світла (КРС), фотопровідність), (2) структурні (дифракція рентгенівських променів, просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ)), (3) методи хімічного аналізу (енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕРС) та вторинна іонна мас спектрометрія (ВІМС)); (4) електричні (електрична провідність).

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1) Показано, що в перебудові дефектної підсистеми в об'ємних матеріалах та наноструктурах сполук A_2B_6 суттєву роль відіграє перелокалізація іонізованих точкових дефектів під дією внутрішніх електричних полів в області р-п переходів та електричних полів, створених електричними зарядами, локалізованими на поверхні.

2) В колоїдних КТ та наноккомопозитах КТ/желатин і КТ/ПВС виявлено процеси фото- та термостимульованої перебудови дефектів на поверхні КТ, які призводять до підсилення або деградації інтенсивності ФЛ квантових точок. До них відносяться: перебудова пасивуючих функціональних груп полімеру на границі КТ/полімер, посилення окислення КТ внаслідок приєднання біомолекули, а також взаємодія атомів металів з поверхнею КТ.

3) Виявлено ефект впливу катіонних вакансій на самоорганізацію КТ в гетероструктурах CdSe/ZnSe та деградацію їх ФЛ при термічних відпалах через посилення процесів Cd/Zn інтердифузії. Встановлено, що гетероструктури CdSe/ZnSe з самоорганізованими КТ демонструють вищу термічну стабільність порівняно зі структурами з КЯ.

4) Встановлено механізм термічного гасіння інтенсивності екситонної ФЛ в гетероструктурах CdSe/ZnSe з самоорганізованими КТ. На основі проведених аналітичних розрахунків вперше показано, що модель незалежного захоплення носіїв заряду в самоорганізовані КТ задовільно описує експериментальні результати.

Практичне значення отриманих результатів. В дисертаційній роботі одержано результати, які мають практичне значення для розробки світловипромінюючих матеріалів видимого та ближнього ІЧ діапазонів світла, призначених для застосування в світлодіодах, лазерних діодах, флуоресцентних маркерах біологічних об'єктів та сенсорах біологічних і хімічних речовин:

(1) Запропоновано метод підтвердження утворення біокомплексів з колоїдними КТ, який базується на реєстрації зміни спектрального положення смуги люмінесценції КТ.

(2) Запропоновано оптичний метод детектування іонів важких металів в розчинах за зміною інтенсивності ФЛ квантових точок Ag-In-S/ZnS.

(3) Встановлено, що наноккомпозити з КТ, які вміщені в желатин, характеризуються вищою термо- і фотостабільністю, ніж композити з КТ в полівініловому спирті.

(4) Запропоновано способи підвищення інтенсивності ФЛ в гетероструктурах CdZnTe/ZnTe та InGaAs(Sb)N/GaAs з КЯ.

(5) Запропоновано люмінесцентні методи контролю розподілу дефектів в низьковимірних структурах напівпровідників A_2B_6 і A_3B_5 .

Особистий внесок здобувача. Авторкою дисертації разом з науковим консультантом сформульовано наукову проблему та визначені наукові завдання. Їй належить провідна роль у постановці завдань на окремих етапах роботи, виборі об'єктів та методів досліджень, а також у плануванні та проведенні більшості експериментальних досліджень. Зразки, які досліджувались в даній роботі, були вирощені науковцями з Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (монокристали CdS і ZnO), Державному університеті Арізони, м. Темпе, США (гетероструктури InGa(N)(Sb)As/GaAs з КЯ), Університеті Нью Мехіко, м. Альбукерке, США (гетероструктури InAs/InGaAs/GaAs з КТ), Фізичному інституті ім. Лебедева РАН (гетероструктури Cd(Zn)Se/ZnSe і Cd(Zn)Te/ZnTe з КЯ і КТ). Всі експериментальні результати, представлені в наукових публікаціях за темою дисертації та узагальнені в дисертації, отримано за безпосередньої участі авторки. Дисертантка особисто проводила переважну більшість люмінесцентних досліджень і їх аналіз. Експериментальні дослідження електричних і структурних характеристик зразків, хімічний аналіз компонентного складу, а також вимірювання спектрів КРС та частина люмінесцентних досліджень були виконані співавторами відповідних робіт.

Авторка роботи також проводила обробку та аналіз отриманих експериментальних результатів, їх інтерпретацію та узагальнення як самостійно, так і разом зі співавторами відповідних наукових публікацій. Дисертантка приймала участь в написанні та редагуванні всіх публікацій досліджень. Принципові положення, які виносяться на захист дисертаційної роботи, а також висновки до роботи сформульовані авторкою особисто.

Дисертанткою поставлена задача, запропоновано підхід і обрано методи розв'язання задачі, проведено аналіз та інтерпретацію результатів, написані статті [27, 33, 38] і здійснено частину [6, 7, 23] або всі ФЛ дослідження [15-17, 20, 25, 26, 32, 38, 41-45, 48]. В [45] дисертанткою також проведено теоретичний аналіз гасіння ФЛ КТ. Дисертантка приймала участь у поставці задачі, аналізі та інтерпретації результатів досліджень, написанні статті в [8-13, 24, 28-30, 34, 35, 46] і провела частину оптичних досліджень в [14, 18, 19, 21, 22, 31, 40, 47]. Дисертанткою описані результати впливу рухливих донорів на ФЛ та електричні характеристики кристалів ZnO в оглядах [36, 37] та в Розділі 1 монографії [3]. В монографії [2] та Розділі 1.1 монографії [4] дисертанткою описані результати з впливу рухливих донорів та домішок міді і срібла на

оптичні та електричні характеристики кристалів CdS. В монографії [5] дисертанткою описані результати з досліджень впливу приєднання біомолекул на люмінесценцію КТ, а також метод реєстрації біокомплексів. Публікація [1] є одноосібною.

Достовірність отриманих в дисертації результатів забезпечувалася застосуванням сучасних широко апробованих експериментальних методик, відсутністю суперечностей між результатами, отриманими різними експериментальними методами та їх узгодженістю з теоретичними розрахунками, проведеними в даному дослідженні. Достовірність отриманих результатів також підтверджуються авторитетом наукових видань, в яких вони опубліковані, та їх цитуванням в статтях інших авторів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційного дослідження оприлюднено у вигляді усних та стендових доповідей на таких вітчизняних та міжнародних конференціях та нарадах: Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-5, Ужгород, 2011р.; УНКФН-6, Чернівці, 2013 р., УНКФН-8, Ужгород, 2018 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна Елетроніка та Мікросенсорні Технології» (СЕМСТ–5, 2012 р., Одеса); Міжнародній конференції з фізики та технології тонких плівок МКФТТІН-ХVІІ, Івано-Франківськ, 2019; The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2017, Чернівці; NANO-2018, Київ; NANO-2019, Львів), Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання" з міжнародною участю, 5-7 квітня 2017 р., Київ, The Sixth International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (LDSD-2007, The Archipelago of San Andres, Colombia, 2007); The 7th International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (LDSD-2011, Telchac, Mexico, 2011); Spring Meetings of the European Materials Research Society (2016 E-MRS Spring Meeting, Lille, France, 2017 E-MRS Spring Meeting, 2019 E-MRS Spring Meeting, Strassbourg, France); Fall Meetings of the European Materials Research Society (2012 E-MRS Fall Meeting, 2013 E-MRS Fall Meeting, 2014 E-MRS Fall Meeting, 2018 E-MRS Fall Meeting, 2019 E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland); 213th Electrochemical Society Meeting (213th ECS Meeting, Phoenix, USA, 2008); The 17th International Conference on II–VI Compounds and Related Materials (Paris, France, 2015); 8-th International Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science" (SPO 2007, Київ, 2007); VII Международном украинско-российском семинаре «Нанофизика и нанoeлектроника» (2007, Киев); Международной конференции «Наноструктурные системы: технологи – структура – свойства – применение (НСС-2008, Ужгород, 2008). Результати цієї роботи неодноразово доповідалися на семінарах та наукових нарадах Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, а також Центру дослідження іонів, матеріалів та фотоніки (м. Кан, Франція), Національного політехнічного інституту (м. Мехіко, Мексика).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 73 наукові роботи, з яких 42 статті у наукових фахових виданнях (з них 32 статті в іноземних виданнях та 10 статей у виданнях України), 6 статей у матеріалах конференцій,

2 розділи у міжнародних наукових тематичних монографіях та 3 розділи в колективних наукових монографіях, виданих в Україні, а також 20 тез доповідей на міжнародних фахових конференціях.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 369 сторінках машинописного тексту і складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації складає 312 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 13 таблицями та 137 рисунками. Список використаних джерел містить 498 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи та завдання, які поставлені для її досягнення, визначено наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, особистий внесок здобувача, а також подано інформацію щодо апробації результатів проведених досліджень.

В **першому розділі** роботи подано огляд літератури за темою дисертації. Наведено приклади застосувань нелегованих та легованих наноструктур на основі напівпровідникових сполук A_2B_6 , A_3B_5 , і $A_1A_3B_6$ в білих та монохроматичних світлодіодах, лазерах, системах оптичного зв'язку, оптичних сенсорах, флуоресцентних маркерах. Показано, що такі наноструктури є базовими матеріалами сучасної оптоелектроніки та сенсорики. Наведено основні відомості щодо особливостей структурних та оптичних характеристик, методів вирощування та способів керування оптичними властивостями гетероструктур $Cd(ZnSe)/ZnSe$ та $In(Ga)As/GaAs$ з КЯ і самоорганізованими КТ, а також матеріалів з колоїдними квантовими точками сполук A_2B_6 і $A_1A_3B_6$. Проаналізовано наявні літературні дані, присвячені дослідженню термо- та фотостабільності цих матеріалів та процесів деградації в приладах на їх основі. З аналізу літературних даних зроблено висновок, що дефектна підсистема відіграє важливу роль в нерівноважних електронних та іонних процесах в цих матеріалах, і, зокрема, в процесах деградації характеристик приладів на їх основі. Окреслено коло питань, яким на момент початку дисертаційного дослідження приділялось недостатньо уваги, а саме: дослідженню ролі електричних полів в перебудові дефектної підсистеми в наноструктурах напівпровідників A_2B_6 , впливу власних точкових дефектів на процеси самоорганізації КТ на основі сполук A_2B_6 , термічній стабільності гетероструктур з КТ сполук A_2B_6 та особливостям процесів захоплення та термічної активації носіїв заряду в гетероструктурах з КТ, термо- та фотостимульованим перетворенням дефектів на інтерфейсі КТ/полімер та впливу приєднання біомолекул на люмінесцентні характеристики колоїдних КТ. На підставі аналізу зазначеної вище інформації сформульовано основний напрямок дослідження та визначено його завдання.

У **другому розділі** описано способи одержання і методи дослідження матеріалів і структур. Зокрема, описано метод вирощування монокристалів

ZnO, а також параметри і технологічні режими вирощування методом радіочастотного магнетронного напилення тонких шарів та багат шарових структур на основі ZnO, легованого іонами рідкоземельних іонів. Наведено режими одержання методом молекулярно-променевої епітаксії та параметри досліджуваних гетероструктур з КЯ і самоорганізованими КТ на основі сполук A_2B_6 і A_3B_5 . Описані методи синтезу досліджуваних колоїдних КТ сполук A_2B_6 та $A_1A_3B_6$ в желатині та у водних розчинах і спосіб приготування нанокомпозитів КТ/желатин та КТ/ПВС на їх основі. Наведено основні відомості про параметри досліджуваних комерційних колоїдних КТ від компанії Invitrogen та спосіб приєднання до них біомолекул. Описані режими термічних обробок та опромінення γ -квантами і видимим світлом гетероструктур з КЯ і КТ, а також нанокомпозитів з колоїдними КТ і комплексів колоїдних КТ з біомолекулами. Розглянуті основні методи експериментальних досліджень зразків, режими та обладнання, на якому вони проводились. Наведено основні переваги використання методу електричного дрейфу для легування та очистки напівпровідникових матеріалів від домішок, а також ідентифікації локальних центрів, які утворюються при легуванні. Описано спосіб легування монокристалів CdS домішками міді та срібла та очищення легованих кристалів від цих домішок, а також технологічні режими дослідження дрейфу власних дефектів в електричному полі в кристалах ZnO.

В **третьому розділі** розглянуто вплив електричних полів (зовнішніх і внутрішніх) на систему точкових дефектів (власних дефектів та домішок) в напівпровідникових матеріалах сполук A_2B_6 , а також вплив дефектів на оптичні, структурні та електричні характеристики цих матеріалів. Як модельні об'єкти використано нелеговані та леговані домішками Cu та Ag монокристали CdS, нелеговані монокристали ZnO та тонкі плівки ZnO, легованого іонами тербію та європію, одержані методом радіочастотного магнетронного напилення.

Досліджувались кристали CdS, які були номінально нелеговані (питомий опір $\rho=10^6-10^9$ Ом·см) та леговані домішками Cu та Ag ($\rho>10^9$ Ом·см). На базисні або призматичні грані кристалу наносились In електроди. Для легування в один з електродів додавався шматок мідного або срібного дроту, для екстракції домішок використовувались чисті In електроди. Зразок відпалювався в діапазоні температур $T_d=550-750$ К при прикладанні сталого електричного поля $E_d = 50-300$ В/см протягом $\Delta t_d = 10-90$ хв. Легування призводило до зменшення оптичного пропускання кристалів у видимій області спектру, яке проявлялось у зміні кольору зразка з ясно-жовтого на червоно-коричневий у випадку легування Cu або на ясно-коричневий у випадку легування Ag (Рис.1а). Існування чіткої межі між легованою та нелегованою частинами зразка дозволяло контролювати довжину дифузії домішки L_d . Прикладання до легованого кристалу електричного поля за аналогічних режимів призводило до екстракції домішок із зразка і відновлення його оптичних та електричних характеристик. Виявилось, що у зовнішньому електричному полі, як у випадку легування, так і очищення, мідь та срібло мігрують як позитивно заряджені іони, тобто як донори Cu^+ та Ag^+ .

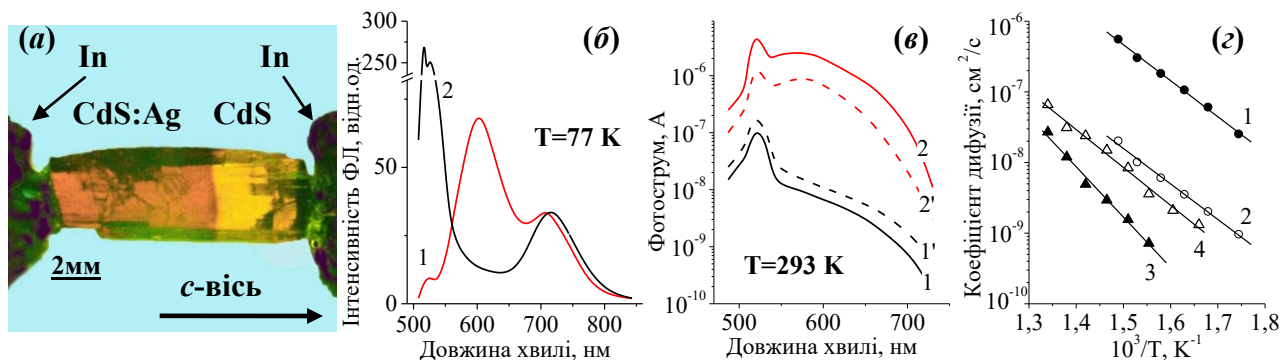


Рис. 1. Фото кристалу CdS:Ag (а) та спектри ФЛ (б) і фотопровідності (в) нелегованого (криві 1,1') та легovanого Ag (криві 2,2') кристалу CdS (криві 1,2 – охолодження в темряві, криві 1',2' – охолодження при освітленні); температурні залежності коефіцієнтів дифузії Cu (криві 1,2) і Ag (криві 3,4) у кристалах CdS паралельно (криві 2,4) і перпендикулярно (криві 1,3) до *c*-вісі (г).

Аналіз спектрів низькотемпературної ФЛ ($T=77\text{K}$) показав, що легування Cu і Ag призводить до гасіння «зеленої» люмінесценції CdS і появи смуг ФЛ з максимумами при 1000 і 610 нм, відповідно, зумовлених оптичними переходами через рівні дефектів Cu_{Cd} (Ag_{Cd}) (Рис.1б). Це означає, що в легovanому кристалі іони Cu і Ag вбудовуються на місце Cd і утворюють акцептори Cu_{Cd} (Ag_{Cd}) внаслідок реакції Cu_i (Ag_i) + $\text{V}_{\text{Cd}} = \text{Cu}_{\text{Cd}}$ (Ag_{Cd}). Показано, що легування призводить до зменшення темної провідності кристалу, зростання фотопровідності в усьому видимому діапазоні світла і появи домішкових максимумів фотопровідності при 600 і 700 нм. Це вказує на те, що дефекти Cu_{Cd} та Ag_{Cd} є центрами fotocутливості. В обох типах легovanаних кристалів виявлено фотостимульовану реакцію деградації fotocутливості, яка в CdS:Ag протікає за дещо вищих температур, ніж в CdS:Cu (Рис.1в). Зі співвідношення Ейнштейна для коефіцієнта дифузії ($D = \mu k T_{\text{д}} / q$, де $\mu = L_{\text{д}} / T_{\text{д}} \Delta t_{\text{д}}$ – рухливість іона домішки, k – стала Больцмана; q – заряд іона, який дрейфує) визначено коефіцієнти дифузії Cu та Ag у напрямках паралельно та перпендикулярно *c*-вісі кристалу і показано, що дифузія обох домішок є анізотропною, але напрями анізотропії для Cu та Ag протилежні (Рис.1г). Показано, що коефіцієнти дифузії і енергії активації дифузії, знайдені в процесі легування і екстракції, співпадають.

Виявлено, що власні дефекти, які обумовлюють в кристалах CdS смуги ФЛ при 590 і 710 нм, не дрейфують при прикладанні електричного поля за температур 550–750 К. Таким чином, метод дрейфу дозволяє розділити вплив домішок та власних точкових дефектів на люмінесцентні характеристики напівпровідникових матеріалів.

В цьому розділі також наведено результати досліджень впливу зовнішнього та внутрішнього електричних полів на власні точкові дефекти в кристалах ZnO. На спеціально нелеговані монокристали ZnO, одержані газозфазним методом, наносились In електроди. Електричне поле $E_{\text{д}}=50\text{--}100$ В/см прикладалось до кристалу за температури $T_{\text{д}}=400\text{--}700$ К протягом $\Delta t_{\text{д}}=5\text{--}30$ хв. Виявлено, що поле стимулює дрейф мілких іонізованих донорів, що проявляється у

збільшенні у прикатодній області інтенсивності лінії ФЛ екситону, зв'язаного на донорі Zn_i . Встановлено, що збільшення в цій області концентрації міжвузловинних атомів цинку призводить також до росту інтенсивності «зеленої» смуги ФЛ, але не змінює інтенсивність «помаранчевої» смуги. Це дозволило вперше запропонувати, що до складу комплексу дефектів, який відповідає за «зелену» смугу люмінесценції ZnO , входить Zn_i .

Показано, що донори Zn_i^+ , які є рухливими за кімнатної температури, можуть перерозподілятися в кристалі під дією внутрішніх електричних полів. Це впливає на електричні та оптичні характеристики монокристалів. Зокрема, запропоновано, що формування в монокристалах ZnO тонкого приповерхневого шару з високою провідністю зумовлене акумуляцією іонів Zn_i^+ поблизу поверхні внаслідок їх дрейфу у полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем. При адсорбції кисень захоплює електрони кристалу і створює негативний локалізований заряд на його поверхні, що стимулює акумуляцію Zn_i . При опроміненні УФ світлом відбувається фотодесорбція кисню і делокалізація електронів у тонкий приповерхневий шар, збагачений Zn_i^+ . Це призводить до збільшення фотопровідності і появи «залишкової» провідності, яка повільно релаксує з часом. Показано, що шар, збагачений Zn_i^+ , може бути знищений попереднім прогрівом кристалу при підвищених температурах або витримуванням в атмосфері He за кімнатної температури.

Досліджено вплив легування домішками Tb та Eu на оптичні та структурні характеристики тонких плівок та багатошарових структур ZnO , одержаних методом радіочастотного магнетронного напилення. З аналізу рентгенограм, спектрів ФЛ і КРС показано, що вбудовування домішок в ґратку ZnO відбувається в процесі вирощування плівки і супроводжується збільшенням напруг розтягу в ZnO та появою дефектів в кисневій підґраці ZnO . Запропоновано модель центра ФЛ, пов'язаного з іоном Tb^{3+} в ZnO , як комплексу, що включає дефект заміщення Tb^{3+}_{Zn} та міжвузловинний іон кисню, O_i .

Проведені дослідження впливу термічних відпалів на структурні та оптичні характеристики плівок виявили, що термічний відпал при $900^\circ C$ протягом 1 год в атмосфері N_2 шарів ZnO , легованих Tb ($\sim 4,0$ ат.%) і Eu ($< 0,5$ ат.%), приводить до появи в спектрах ФЛ вузьких (з напівшириною $0,4-0,9$ нм) і широких (з напівшириною $2,4-4,2$ нм) смуг випромінювання іонів Eu^{3+} при резонансному збудженні іонів Tb^{3+} (Рис.2а,б). В плівці, вирощеній на підкладці ZnO р-типу провідності, спостерігаються обидва типи ліній Eu^{3+} , а в плівці на підкладці Al_2O_3 спостерігаються лише вузькі лінії Eu^{3+} .

Методами рентгенівської дифракції та ПЕМ показано, що леговані плівки складаються зі стовпчиків (діаметром ~ 34 нм) гексагонального ZnO , в яких вісь c направлена перпендикулярно до площини підкладки. Невідпалені плівки демонструють рівномірний розподіл домішок. Відпал при $900^\circ C$ стимулює сегрегацію рідкоземельних іонів на границю стовпчиків ZnO і поверхню плівки, а також на гетерограницю плівка/підкладка. Перший процес спостерігається в обох типах плівок і супроводжується утворенням кристалічної фази оксиду тербію (Tb_2O_3 або TbO_2), а другий має місце лише в плівці, вирощеній на

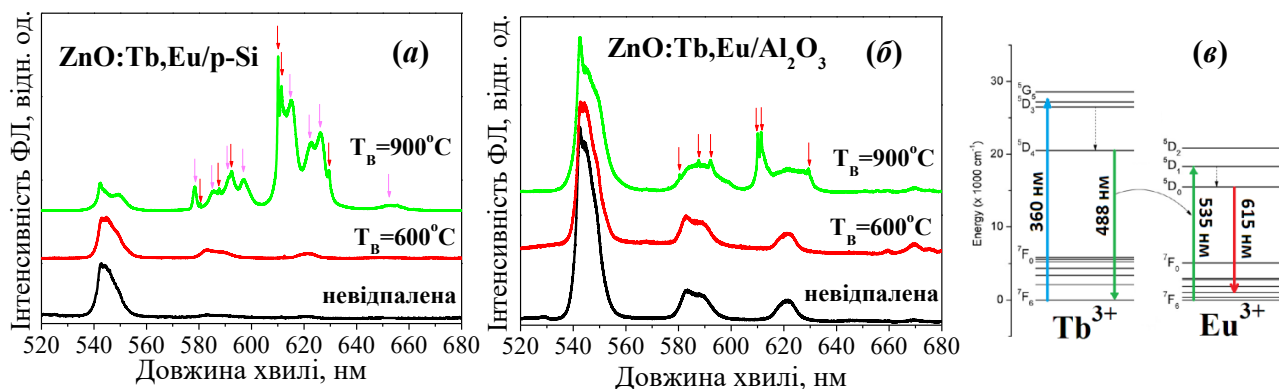


Рис.2. Спектри ФЛ невідпалених і відпалених при 600°C і 900°C плівок ZnO:Tb,Eu на підкладках p-Si (а) і Al₂O₃ (б) та схема передачі енергії Tb³⁺ → Eu³⁺ (в). λ₃₆=488,0 нм, T=293 К.

підкладці p-Si, і супроводжується утворенням кристалічної фази Tb_xEu_ySiO₇ (Рис.3). Запропоновано, що саме в додаткових фазах відбувається передача енергії збудження від Tb³⁺ до Eu³⁺: іони Eu³⁺, локалізовані у фазі оксиду тербію, відповідають за вузькі смуги ФЛ, а іони Eu³⁺, локалізовані у фазі Tb_xEu_ySiO₇, зумовлюють широкі смуги. Запропоновано, що сегрегація домішок на інтерфейсі n-ZnO/p-Si відбувається внаслідок дрейфу заряджених іонів Tb³⁺ і Eu³⁺ в полі p-n переходу.

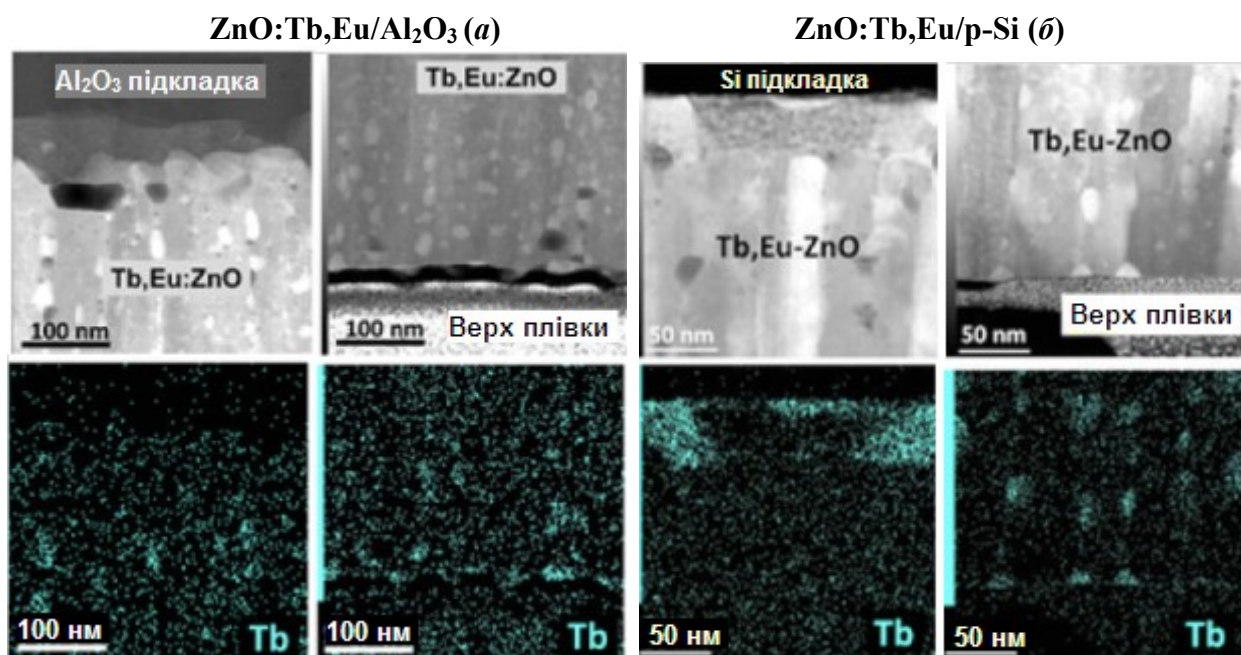


Рис. 3. ПЕМ зображення і мапи розподілу Tb в областях поблизу поверхні та підкладки плівок ZnO:Tb,Eu/Al₂O₃ (а) та ZnO:Tb,Eu/p-Si (б), відпалених при 900°C протягом 1 год.

Показано, що легування ZnO домішкою Eu з концентрацією ~0,5 ат% призводить до більшого розупорядкування структури ZnO, ніж легування ~4,0 ат% Tb. Це проявляється в зменшенні області когерентного розсіяння рент-

генівських променів (в ~ 3 рази) і збільшенні напруг розтягу в ZnO. У спектрах нерезонансного КРС багат шарових структур (4 нм ZnO:Tb)/(2 нм ZnO:Eu), легованих $\sim 0,5$ ат% Eu і $\sim 0,5$ ат% Tb, виявлено додаткові фононні моди, пов'язані з легуванням Eu. Показано, що в багат шарових структурах має місце передача енергії збудження від Tb^{3+} до Eu^{3+} при концентраціях кожної з домішок $\sim 0,5$ ат. %.

В четвертому розділі роботи наведено результати досліджень впливу власних дефектів на нерівноважні електронні та іонні процеси в гетероструктурах на основі Cd(Zn)Se/ZnSe, CdZnTe/ZnTe, InAs/InGaAs/GaAs та InGaAsN(Sb)/GaAs з КЯ і самоорганізованими КТ. Структури одержані методом молекулярно-променевої епітаксії на підкладках GaAs і є перспективними для використання в лазерних діодах видимого та ІЧ спектральних діапазонів.

Проведено детальний аналіз спектрів стаціонарної низькотемпературної ФЛ ($T=5K$), релаксації ФЛ та температурної залежності ФЛ гетероструктур Zn(Cd)Se/ZnSe з КЯ і КТ. Всі спектри низькотемпературної ФЛ ($T=5K$) демонстрували інтенсивну смугу в зелено-жовтій спектральній області, зумовлену рекомбінацією екситонів, локалізованих в КТ ($I_{КТ}$) або КЯ ($I_{КЯ}$), слабку смугу випромінювання дефектів в червоній області спектру (I_D) та слабкі лінії ФЛ в області екситонного випромінювання ZnSe.

Для структур з однією $Cd_xZn_{1-x}Se$ КЯ показано, що збільшення вмісту Cd від $x=0,21$ до $0,43$ призводить до зростання глибини флуктуації потенціалу в КЯ, викликаних локальними неоднорідностями її складу (Рис.4а). Це проявляється у зростанні напівширини смуги $I_{КЯ}$ (від 10 до 18 меВ), збільшенні часу її релаксації (від 110 до 130 пс) та подовженні початку процесу делокалізації екситонів в КЯ в область вищих температур (від 50 до 80 К).

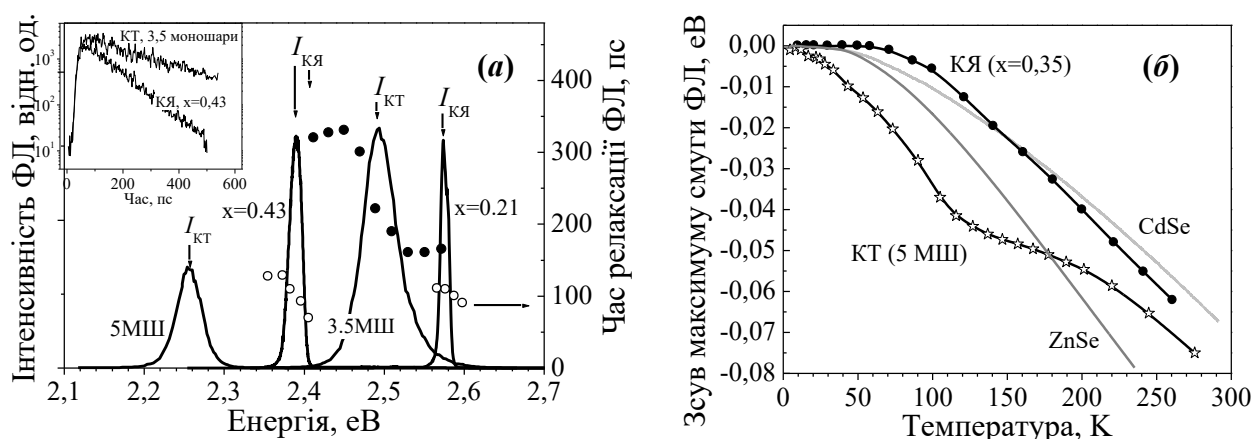


Рис.4. Спектри та часи релаксації ФЛ (\bullet, \circ) гетероструктур $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ з КЯ ($x=0,21$ і $0,43$) і КТ (номінальною товщиною CdSe вставки 3,5 моношари, МШ, і 5,0 МШ), $T=5$ К, $\lambda_{зб}=325$ нм. На вставці – криві релаксації інтенсивності ФЛ в максимумі смуг $I_{КТ}$ і $I_{КЯ}$ (а). Температурні залежності зсуву спектрального положення максимуму смуг $I_{КТ}$ та $I_{КЯ}$ і зміни ширини забороненої зони об'ємного CdSe і ZnSe згідно формули Варшні(б).

З аналізу спектрів екситонного випромінювання ZnSe покривного шару (величини розщеплення ліній вільного екситону та відносної інтенсивності окремих екситонних ліній) встановлено, що збільшення x від 0,21 до 0,43 призводить також до зростання відносних деформацій розтягу в ZnSe (від $0,92 \cdot 10^{-3}$ до $2,30 \cdot 10^{-3}$) та посилення дифузії Cd в ZnSe шари. Останнє узгоджується з результатами досліджень рентгенівської дифракції, які вказують на утворення CdZnSe шарів біля границі розділу КЯ/ZnSe з вмістом Cd близько декількох відсотків. Зроблено висновок, що аналіз спектрів екситонного випромінювання ZnSe покривних шарів дозволяє одержати інформацію щодо напруг, механізму їх релаксації і процесів інтердифузії в структурі.

В структурах CdSe/ZnSe формування КТ підтверджено значною напівшириною смуги $I_{КТ}$ (~ 40 меВ), подовженням часу релаксації ФЛ до 350-400 пс та S-подібною залежністю спектрального положення максимуму смуги $I_{КТ}$ від температури (Рис.4б). З аналізу екситонного випромінювання ZnSe покривних шарів зроблено висновок, що під час термічного відпалу, який використовувався для стимуляції процесів самоорганізації КТ, релаксація напруг відбувається не лише шляхом самоорганізації КТ, але й утворенням дислокацій. Підтверджено, що в структурах з КТ посилюється дифузія Cd в ZnSe шари з ростом номінальної товщини CdSe вставки.

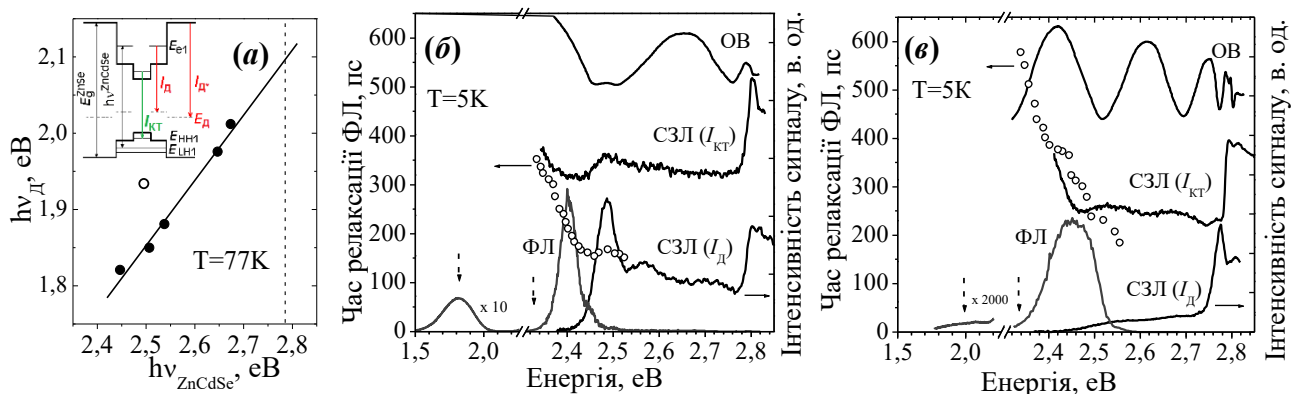


Рис.4. Залежність положення максимуму смуги $I_{Д}$ від енергії основного переходу змочуючого шару структур CdSe/ZnSe з 12 (●) і 1 (○) вставками з КТ різної номінальної товщини, $T=77$ К. На вставці – схема переходів за участю КТ і дефектів (а); Спектри ФЛ, оптичного відбивання (ОВ), збудження смуг $I_{КТ}$ та $I_{Д}$ (СЗЛ) і часи релаксації ФЛ смуги $I_{КТ}$ (○) структури з 12 вставками 3,5 МШ CdSe з різною інтенсивністю смуги $I_{Д}$. Енергії реєстрації спектрів збудження ФЛ смуг $I_{КТ}$ та $I_{Д}$ позначені пунктирними стрілками. $T=5$ К, $\lambda_{ЗБ}=325$ нм (б,в).

З аналізу характеристик смуги $I_{Д}$ та спектрів її збудження зроблено висновок, що дефекти, які її обумовлюють, можуть бути розташовані в шарах ZnSe і CdZnSe КЯ (змочуючому шарі). Показано, що залежність положення максимуму дефектної смуги $I_{Д}$ від енергії екситонного переходу змочуючого шару ($h\nu_{ZnCdSe}$), яка визначається його компонентним складом і товщиною, є прямою, яка при екстраполяції $h\nu_{ZnCdSe}$ до ширини забороненої зони ZnSe наближається до положення смуги випромінювання А-центрів в ZnSe

(комплекс дефектів, який включає вакансію цинку) (Рис.4а). Зроблено висновок, що дефекти, які зумовлюють смугу I_D , включають вакансію катіону. Запропоновано, що вакансії катіону локалізуються в шарах ZnSe та КЯ (змочуючому шарі).

Проведено порівняння ФЛ характеристик 2 типів структур CdSe/ZnSe з КТ, що відрізнялись кількістю катіонних вакансій. Останнє оцінювалось за інтенсивністю смуги I_D (Рис.4б,в). Виявлено, що структури з більшою кількістю катіонних вакансій характеризуються меншою напівшириною смуги I_{KT} , меншим зсувом Стокса і коротшими часами релаксації ФЛ (Рис.4б). В них також спостерігається більш інтенсивне легування кадмієм шарів ZnSe. Зроблено висновок, що генерація вакансій катіону V_{Zn} (V_{Cd}) в процесі росту перешкоджає формуванню великих за розмірами квантових точок внаслідок прискорення процесів Zn/Cd інтердифузії. Вперше показано, що в структурах із значною кількістю катіонних вакансій формується змочуючий шар з різкими енергетичними границями і ансамбль КТ із незначним розкидом за розмірами і складом та неглибоким потенціалом локалізації екситонів.

В цьому розділі також запропоновано способи підвищення інтенсивності ФЛ гетероструктур CdZnTe/ZnTe та InGaAs(Sb)N/GaAs з КЯ, які дозволяють одержати випромінювання в жовтому та ІЧ спектральних діапазонах.

З аналізу спектрів низькотемпературної ФЛ, температурної залежності ФЛ та мап рентгенівської дифракції гетероструктур CdZnTe/ZnTe з КЯ (Рис.5) встановлено, що для КЯ з вмістом Cd $\sim 40\%$ не відбувається дифузія Cd з КЯ в ZnTe шари на відміну від структур $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ з КЯ з високим вмістом Cd ($x=0,43$), одержаних за аналогічних температур. Але така КЯ містить флуктуації складу, які зумовлюють бімодальну форму і значну напівширину смуги ФЛ КЯ (~ 30 меВ). Показано, що введення вставки CdTe товщиною в 1 моношар у середину CdZnTe КЯ дозволяє зменшити у 2 рази напівширину і збільшити в 8 разів інтенсивність смуги ФЛ. Недоліками цього підходу є зміна складу КЯ, яка призводить до високоенергетичного зсуву смуги ФЛ на 40 меВ, і помітна

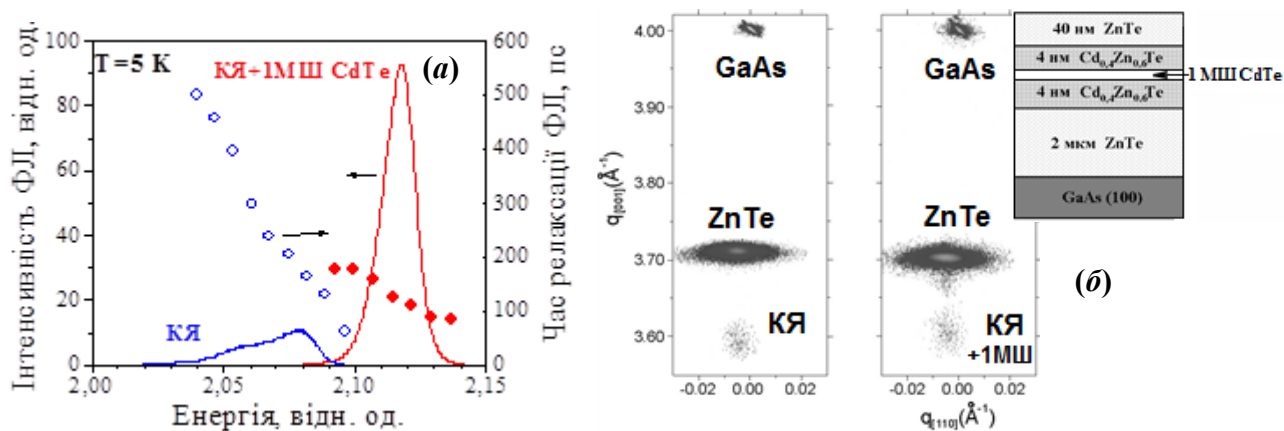


Рис. 5. Спектри ФЛ (лінії), часи релаксації ФЛ (\bullet, \circ) (а) та мапи рентгенівської дифракції, виміряні в області (004) вузла оберненої ґратки GaAs підкладки (б), структур CdZnTe/ZnTe з КЯ без та з CdTe вставкою. $T=5$ К, $\lambda_{ЗБ}=488$ нм (а). На вставці (б) наведена схема структури з вставкою.

дифузія Cd з КЯ в бар'єрні шари. Запропоновано, що додавання вставки CdTe змінює механізм релаксації напруг в КЯ з самоорганізації КТ на Cd/Zn інтердифузію.

Відомо, що для InGaAsN/GaAs КЯ вікно температур росту, за яких можна одержати структурно досконалий матеріал, є досить вузьким: високі температури призводять до формування флуктуацій товщини і складу КЯ, а низькі провакують формування безвипромінювальних дефектів. Проведені в роботі дослідження низькотемпературної ФЛ структур з InGaAs(N)/GaAs КЯ з різним компонентним складом (вміст In $\sim 36\%$ та 38% , вміст N $\sim 0,5-1,6\%$), вирощених в діапазоні температур $442-505^\circ\text{C}$ вперше показали, що додавання $\sim 1\%$ Sb дозволяє розширити діапазон температур росту, за якого не спостерігається розпад твердого розчину матеріалу КЯ, в область вищих температур до $T=480-495^\circ\text{C}$, і одержати структуру з довжиною хвилі випромінювання за кімнатної температури $1,29\ \mu\text{м}$. Припускається, що сегрегація Sb на поверхні, яка росте, гальмує поверхневу дифузію атомів і визначає його роль як сурфактанта.

В цьому розділі також наведено результати експериментальних і теоретичних досліджень процесів захоплення і термічної активації носіїв заряду в гетероструктурах InAs/InGaAs/GaAs та CdZnSe/ZnSe з КТ, які випромінюють в ІЧ та зелено-жовтому спектральних діапазонах, відповідно.

В роботі досліджувався вплив вмісту In в покривній $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ КЯ ($x = 0,10, 0,15, 0,20, 0,25$) на ФЛ характеристики КТ. Кожна структура з КТ складалась з $1\ \text{нм}$ буферної $\text{In}_{15}\text{Ga}_{85}\text{As}$ КЯ, InAs шару номінальною товщиною $2,4\ \text{МШ}$ та $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ покривної КЯ товщиною $7,5\ \text{нм}$. Виявилось, що найбільш довгохвильове положення і найвища інтенсивність ФЛ спостерігаються для $x = 0,15$ (Рис.6а). При подальшому збільшенні вмісту In в покривній ямі відбувався

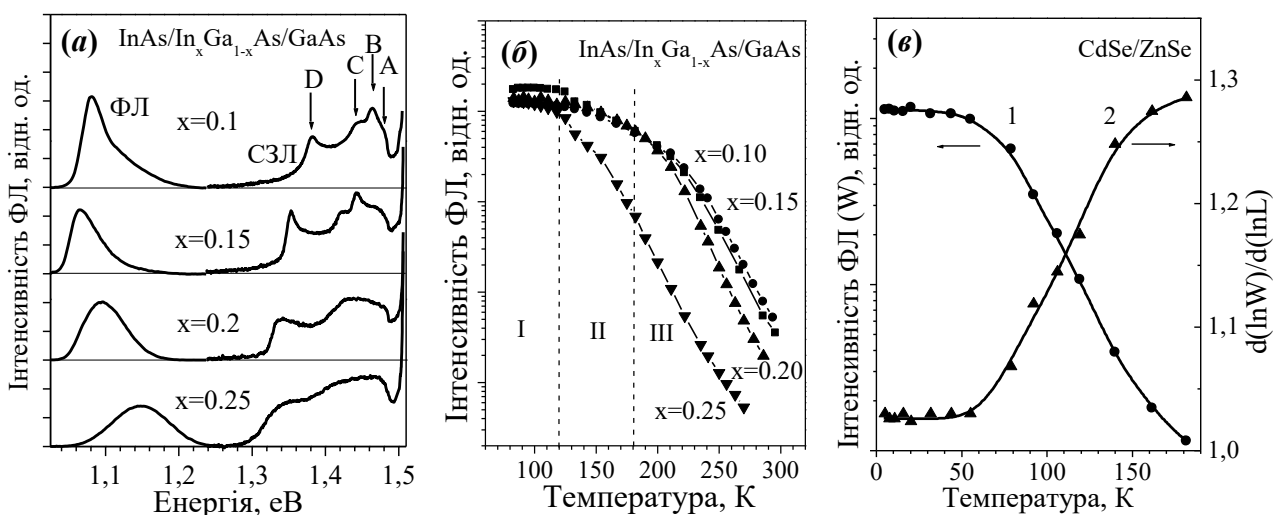


Рис.6. Спектри ФЛ та збудження ФЛ (СЗЛ) при $T=80\ \text{K}$ структур InAs/InGaAs/GaAs з КТ з різним вмістом In в покривній КЯ (а) та температурні залежності інтегральної інтенсивності ФЛ в цих структурах (б); температурні залежності інтенсивності ФЛ (крива 1) і нахилу залежності інтенсивності ФЛ від потужності збудження (крива 2) в структурі CdSe/ZnSe з КТ (в).

блакитний зсув максимуму ФЛ внаслідок дифузії In з КТ та зменшення інтенсивності ФЛ за кімнатної температури. Для встановлення причин падіння інтенсивності ФЛ при $x > 0,15$ була досліджена температурна залежність ФЛ в діапазоні 88-293 К (Рис.6б).

Для теоретичного опису експериментальних залежностей інтенсивності ФЛ була використана модель двоступінчастого захоплення (термічного викиду) екситонів в КТ через рівні КЯ (Рис.6в). В цій моделі не розглядається викид електрону і дірки окремо одне від одного. При цьому енергії активації відповідають сумі висот потенційних бар'єрів між GaAs бар'єром і КЯ, КЯ і КТ ($E^{GaAs-QW}$, E^{QW-QD}), що дійсно експериментально спостерігалось в більшості випадків для InGaAs/GaAs КЯ і КТ.

При теоретичному розгляді під КЯ розуміємо або покривну КЯ або систему буферна КЯ+змочуючий шар. Фотогенерація екситонів відбувається в GaAs шарах та КЯ, а рекомбінація може мати місце в GaAs шарах (безвипромінювальна), КЯ (випромінювальна та безвипромінювальна) та КТ (випромінювальна). Була записана система кінетичних рівнянь, яка описує зміну концентрації екситонів в GaAs бар'єрах, КЯ і КТ, і одержано її аналітичний розв'язок в стаціонарному випадку для інтенсивності ФЛ:

$W(T)=$

$$1 + \frac{G_{InGaAs} + G_{GaAs} \left(1 - \frac{\tau_{NR}^{-1}}{\tau_{NR}^{-1} + \tau_{QW}^{-1}}\right)}{1 + \frac{\tau_{RQW}^{-1}}{\tau_{QD}^{-1}} + \frac{\tau_{NR}^{-1} \tau_{QW}^{-1} N_{GaAs}}{\tau_{QD}^{-1} (\tau_{QW}^{-1} + \tau_{NR}^{-1})} \exp\left(-\frac{E^{GaAs-QW}}{kT}\right) + \frac{\tau_{RQW}^{-1} \tau_{QD}^{-1} N_{QW}}{\tau_{QD}^{-1} \tau_{RQD}^{-1}} \exp\left(-\frac{E^{QW-QD}}{kT}\right) + \frac{\tau_{NR}^{-1} \tau_{QW}^{-1} N_{GaAs} \tau_{QD}^{-1}}{\tau_{QD}^{-1} \tau_{RQD}^{-1} (\tau_{QW}^{-1} + \tau_{NR}^{-1})} \exp\left(-\frac{E^{GaAs-QD}}{kT}\right)}$$

де G_{GaAs} , G_{InGaAs} це швидкості фотогенерації екситонів в GaAs бар'єрах та КЯ, $\tau_{QW}^{-1} N_{QW}$ та $\tau_{QD}^{-1} N_{QD}$ це швидкості термалізації (захоплення) екситонів з GaAs бар'єрів в КЯ та з КЯ в КТ, відповідно, N_{QD} , N_{QW} , N_{GaAs} це густина станів в КТ, КЯ та GaAs бар'єрах, відповідно, τ_{QW} , τ_{QD} це коефіцієнти захоплення екситонів в КЯ та КТ, τ_{NR}^{-1} , τ_{QW}^{-1} , τ_{QD}^{-1} та τ_{GaAs}^{-1} це швидкості безвипромінювальної та випромінювальної рекомбінації в КЯ, КТ та GaAs бар'єрах, відповідно.

Для всіх зразків з експериментальної температурної залежності інтенсивності ФЛ були одержані енергії активації гасіння ФЛ. На спектрах збудження ФЛ були виділені окремі піки, які приписані оптичним переходам між основними рівнями в покривній КЯ (пік D) та між рівнями в системі змочуючий шар+буферна КЯ (піки А, В і С). Енергії активації гасіння ФЛ порівнювались з енергетичною різницею ширини забороненої зони GaAs і положенням піків А,В,С,Д в спектрах збудження ФЛ або з енергетичною відстанню між положенням піків А,В,С,Д в спектрах збудження ФЛ і максимумом смуги ФЛ. Ця процедура дозволила визначити, яка складова в розв'язку системи рівнянь домінує і за яких умов. Було встановлено, що в діапазоні температур 120-180 К (Рис.6б, ділянка II) гасіння інтенсивності ФЛ КТ обумовлене термічним викидом екситонів зі станів системи буферна КЯ+

змочуючий шар в GaAs бар'єри з наступною безвипромінювальною рекомбінацією. В діапазоні температур 180-300 К (Рис.6б, ділянка III) гасіння визначається термічним викидом екситонів з КТ в КЯ і наступною їх безвипромінювальною рекомбінацією в КЯ. Було встановлено, що для зразків з $x=0,1, 0,15$ та $0,2$ гасіння відбувається через стани системи буферна КЯ+змочуючий шар, а для зразка з $x=0,25$ - через стани покривної КЯ. Це означає, що в покривній КЯ при $x=0,25$ відбувається генерація безвипромінювальних дефектів.

Одержані результати демонструють, що аналіз термічного гасіння ФЛ в структурах InAs/InGaA/GaAs з КТ дозволяє встановити локалізацію безвипромінювальних дефектів в залежності від режимів одержання структури.

Термічне гасіння люмінесценції КТ досліджувалось також в гетероструктурі CdSe/ZnSe з 12 вставками CdSe товщиною 3,5МШ, спектр ФЛ якої представлений на Рис.4б. Інтенсивне термічне гасіння ФЛ спостерігалось при $T>100$ К. Виявилось, що енергія активації гасіння ФЛ становить ~ 60 меВ (Рис.6в), що менше, ніж сума бар'єрів для термічного викиду носіїв з КТ в змочуючий шар (~ 90 меВ). Виявилось також, що за низьких температур, коли носії локалізовані в КТ, інтенсивність ФЛ лінійно залежить від потужності збудження, а на ділянці термічного гасіння ФЛ - надлінійно.

Експериментальні результати ФЛ досліджень структури CdSe/ZnSe з КТ були проаналізовані для випадків двох моделей, в одній з яких носії розглядаються як екситони або корельовані електронно-діркові пари, а в другій вважається, що захоплення і термічний викид електронів і дірок з КТ відбуваються окремо одне від одного. Для обох моделей були висловлені припущення: 1) КТ розглядається як аналог точкового центру рекомбінації, який створює рівень в забороненій зоні КЯ і може захоплювати окремі носії заряду (електрон та дірку) або електронно-діркову пару лише з КЯ; всі точки є ідентичними; 2) КЯ розглядається як резервуар носіїв заряду; вона може обмінюватися носіями заряду з КТ; 3) генерація носіїв заряду відбувається лише в КЯ; 4) випромінювальна рекомбінація відбувається лише в КТ, а безвипромінювальна – в КЯ.

В першій моделі була записана система кінетичних рівнянь для швидкостей зміни концентрацій корельованих електронно-діркових пар в КТ, n_{QD}^* , і в змочуючому шарі і одержано її розв'язок в стаціонарному випадку. Виявилось, що за температур, при яких відбувається інтенсивна термічна активація носіїв з КТ, інтенсивність ФЛ лінійно залежить від швидкості генерації L:

$$W = \frac{n_{QD}^*}{\tau_{QD}} \approx \frac{N_{QD}L}{\tau_{QD}C_{NR}^*N_{NR}N_{QD}^{V*}},$$

де N_{QD} , N_{NR} , C_{QD}^* і C_{NR}^* - концентрації та поперечні перерізи захоплення носіїв заряду КТ і центрами безвипромінювальної рекомбінації, відповідно, L - швидкість генерації, τ_{QD} - час випромінювальної рекомбінації в КТ,

$N_{QD}^{V*} = N^{V*} \exp(-\frac{E_{QD}^*}{kT})$, N^{V*} є щільність станів в змочуючому шарі, E_{QD}^* - сума висот потенційних бар'єрів для електронів і дірок в КТ відносно змочуючого шару.

В другій моделі була записана система кінетичних рівнянь для швидкостей зміни середньої кількості електронів в КТ, n_{QD} , і змочуючому шарі, n_{WL} , та швидкостей зміни середньої кількості дірок в КТ, p_{QD} , змочуючому шарі, p_{WL} , і на центрах безвипромінювальної рекомбінації, p_{NR} . У цій моделі припускається, що час захоплення дірок всіма центрами рекомбінації є меншим, ніж час захоплення електронів, а час захоплення електронів і дірок центрами рекомбінації є меншим, ніж час випромінювальної рекомбінації в КТ. Останнє дозволяє вважати, що концентрації електронів і дірок в змочуючому шарі є набагато нижчими від їх відповідних концентрацій на центрах рекомбінації, і записати умову нейтральності: $p_{NR} + p_{QD} = n_{QD}$.

Було одержано розв'язок системи рівнянь в стаціонарному випадку:

$$p_{QD} = \frac{g_{QD}L}{g_{NR}C_{QD}^p N_{QD}^{pV}}; n_{QD} \approx \frac{g_{QD}L}{2g_{NR}C_{QD}^p N_{QD}^{pV}} \pm \sqrt{\left(\frac{g_{QD}L}{2g_{NR}C_{QD}^p N_{QD}^{pV}}\right)^2 + \frac{C_{QD}^n N_{QD} g_{NR} C_{QD}^p N_{QD}^{pV}}{C_{NR} g_{QD} \alpha}},$$

де C_{QD}^n , C_{QD}^p , C_{NR}^n , C_{NR}^p є поперечними перерізами захоплення електрона і дірки в КТ і на центри безвипромінювальної рекомбінації, відповідно, α - коефіцієнт, що враховує ймовірність випромінювальної рекомбінації електронно-діркових пар в КТ, $N_{QD}^C = N^C \exp(-\frac{E_{QD}^e}{kT})$, $N_{QD}^V = N^V \exp(-\frac{E_{QD}^h}{kT})$, N^V та N^C - це густина станів у валентній зоні і зоні провідності змочуючого шару, E_{QD}^e and E_{QD}^h - це висоти потенційних бар'єрів для електронів і дірок в КТ відносно змочуючого шару, g_{NR} і g_{KT} - потоки нерівноважних дірок, генерованих в змочуючому шарі на центри безвипромінювальної рекомбінації і КТ, відповідно:

$$g_{NR} = \frac{C_{NR}^p (N_{NR} - p_{NR})}{C_{QD}^p (N_{QD} - p_{QD}) + C_{NR}^p (N_{NR} - p_{NR})}, \quad g_{QD} = \frac{C_{QD}^p (N_{QD} - p_{QD})}{C_{QD}^p (N_{QD} - p_{QD}) + C_{NR}^p (N_{NR} - p_{NR})}$$

Вважається, що g_{NR} та g_{KT} не змінюються з L і з T (низький рівень збудження).

Аналіз розв'язку системи рівнянь показав, що за температур, при яких відбувається інтенсивна термічна активація носіїв з КТ, інтенсивність ФЛ надлінійно залежить від швидкості генерації L . В граничному випадку високої ефективності в захопленні електронів центрами безвипромінювальної рекомбінації $p_{QD} \approx n_{QD}$, нахил залежності $d(\ln W)/d(\ln L) \approx 2$, а енергія активації термічного гасіння інтенсивності ФЛ дорівнює подвоєній висоті бар'єру для дірок.

Таким чином, показано, що саме модель незалежного захоплення електронів і дірок в КТ якісно узгоджується з усіма фактами, що спостерігаються в експерименті для гетероструктур CdSe/ZnSe з КТ.

В четвертому розділі також наведені результати досліджень стабільності люмінесцентних характеристик гетероструктур CdZnSe/ZnSe з КТ і КТ при термічних відпалах (180-410°C) і опроміненні γ -квантами ^{60}Co дозою $2 \cdot 10^8$ рад при потужності дози 100 рад. Виявлено, що термічний відпал може призводити як до зростання інтенсивності ФЛ, так і до її падіння. Встановлено, що деградація ФЛ характеристик структур з КТ при термічних відпалах, яка супроводжується падінням інтенсивності та блакитним зсувом смуги ФЛ,

відбувається за температур ($T_{\text{відп}} > 250^\circ\text{C}$), вищих ніж для КЯ ($T_{\text{відп}} > 200^\circ\text{C}$). Падіння інтенсивності ФЛ приписано розмноженню центрів безвипромінюальної рекомбінації (імовірно, протяжних дефектів). Виявлено, що відпали призводять до збільшення інтенсивності смуги люмінесценції, обумовленої вакансіями цинку в покривному шарі ZnSe. Запропоновано, що при відпалах відбувається генерація вакансій Zn в ZnSe покривному шарі, які дифундують вглиб структури і стимулюють Cd/Zn інтердифузію поперек інтерфейсу ZnCdSe/ZnSe та всередині шару ZnCdSe. Останнє призводить до зменшення флуктуацій потенціалу в КЯ та поступового розчинення КТ в змочуючому шарі, що проявляється в блакитному зсуві смуги ФЛ КТ.

Ефект підсилення інтенсивності ФЛ після відпалів при $T_{\text{відп}} \leq 250^\circ\text{C}$, пояснюється відпалом точкових дефектів, які діють як центри безвипромінюальної рекомбінації. Цей ефект конкурує з ефектом деградації і проявляється лише в тому випадку, коли напруги та концентрація протяжних дефектів у вихідній структурі є незначними.

Виявлено, що опромінення γ -квантами не призводить до змін в спектрах ФЛ структур з КТ на відміну від структур з КЯ. В зразках з одиничними КЯ спостерігався червоний зсув смуги ФЛ КЯ і блакитний зсув смуги екситонної ФЛ покривного шару ZnSe. В структурах з 15 та 30 КЯ спостерігався лише блакитний зсув. Запропоновано, що для всіх зразків з КЯ має місце радіаційно-стимульоване розмноження дефектів, яке сприяє частковій релаксації напруг в КЯ, а для зразків з декількома КЯ - посилення інтердифузії Cd/Zn у площині КЯ та/або поперек гетерограниці КЯ.

Запропоновано, що вища термічна та радіаційна стійкість структур з КТ є результатом ефективною локалізації носіїв в КТ, яка перешкоджає їх дифузії в інші частини гетероструктури, в яких могла б відбуватися радіаційно-стимульована релаксація напруг. Припускається, що вища стабільність також може бути обумовлена меншою концентрацією протяжних дефектів і меншим градієнтом напруг у вихідних зразках з КТ.

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень впливу легування домішками металів на ФЛ характеристики колоїдних КТ, а також особливостей дефектної підсистеми наноккомпозитів КТ-полімер та її ролі в термо- та фотостабільності люмінесценції квантових точок.

Встановлено, що легування колоїдних КТ CdSe домішками Cu і Ag повністю пригнічує екситонну люмінесценцію і призводить до появи смуг ФЛ, зумовлених рекомбінацією нерівноважних носіїв заряду через акцепторні рівні відповідних домішок $\text{Cu}_{\text{Cd}}(\text{Ag}_{\text{Cd}})$. Зсув Стокса для смуг ФЛ, пов'язаних з домішками Ag і Cu, становить $\sim 0,4$ еВ та $0,7$ еВ, відповідно.

Показано, що КТ Ag-In-S та Cu-In-S, синтезовані у водному розчині в присутності аліфатичних меркаптокислот, мають переважну тетрагональну структуру і демонструють у видимому спектральному діапазоні смугу ФЛ, характеристики якої є типовими для рекомбінації носіїв в донорно-акцепторних парах. Встановлено, що серед КТ $\text{Cu}_x\text{In}_4\text{S}_7$ та $\text{Ag}_x\text{In}_4\text{S}_7$ ($x=0,3-4,0$) найвищу інтенсивність ФЛ демонструють зразки з $x=1,0$. Показано, що легування КТ Ag-

In-S цинком призводить до уширення смуги ФЛ і зсуву її максимуму в короткохвильову область спектру.

Виявлено, що легування Ag спричиняє утворення окремих ансамблів КТ, які відрізняються за розміром. Це явище спостерігається для всіх КТ, які містять у своєму складі срібло (CdSe:Ag, Ag-In-S/ZnS, Zn-Ag-In-S/ZnS).

Виявлено ефект гасіння інтенсивності ФЛ колоїдних КТ Ag-In-S/ZnS при додаванні іонів Pb^{2+} . Максимальний ефект (падіння інтенсивності ФЛ в 2 рази при додаванні 1 мкМ розчину Pb^{2+}) спостерігався у 0,5 мМ цитратному буфері (рН5) для розведення КТ 1:500. Даний ефект демонструє можливість використання КТ Ag-In-S/ZnS для детектування іонів Pb^{2+} в розчинах.

В п'ятому розділі також висвітлені результати оптичних та структурних досліджень нанокompatитів, які складались з полімерної плівки желатину або полівінолового спирту (ПВС), в яку були вміщені колоїдні КТ CdSe, CdSe/ZnS, CdSe:Ag, CdSe:Cu, Ag-In-S, Cu-In-S, Ag-In-S/ZnS та Cu-In-S/ZnS. Зокрема, описані основні особливості спектрів ФЛ, КРС та рентгенограм нанокompatитів з КТ. Показано, що на співвідношення окремих смуг ФЛ квантових точок суттєво впливає тип полімерної матриці та спосіб приготування нанокompatиту, що зумовлено впливом функціональних груп полімеру на пасивацію дефектів на поверхні КТ. Показано, що ФЛ композиту також дає внесок у спектр ФЛ.

Виявлено, що термічний відпал у темряві за температур 100 °С композиту з нелегованими КТ CdSe, вміщеними в желатин, призводить до незначних оборотних змін у спектрах ФЛ (падіння інтенсивності ФЛ і зменшення енергій активації термічного гасіння смуг ФЛ), а відпал композитів з КТ CdSe, вміщеними в ПВС, стимулює необоротне зростання інтенсивності ФЛ, яке супроводжується збільшенням енергії активації термічного гасіння ФЛ. Виявлені ефекти приписані термостимульованій перебудові функціональних груп полімеру на інтерфейсі КТ/полімер.

В нанокompatитах КТ-ПВС виявлено 2 типи фотостимульованих ефектів: (1) ефекти фотостимульованого підвищення інтенсивності окремих смуг ФЛ КТ, і (2) ефекти фотостимульованої деградації інтенсивності ФЛ. Ці ефекти залежать від компонентного вмісту ядра КТ і типу легуючої домішки, а також від способу одержання композиту.

Ефекти фотостимульованого підвищення інтенсивності ФЛ спостерігались для композитів КТ-ПВС з нелегованими КТ CdSe. Для КТ CdSe, одержаних в желатині і перенесених в ПВС з додаванням HCl, опромінення композиту за кімнатної температури протягом декількох годин світлом з області власного поглинання КТ призводило до зростання інтенсивності дефектної смуги ФЛ. Ефект був необоротним і супроводжувався збільшенням енергії активації гасіння ФЛ. Для нелегованих КТ CdSe, які були одержані у водних розчинах і вміщені в ПВС, опромінення призводило до зростання інтенсивності смуги екситонної ФЛ, зсуву її максимуму в низькоенергетичну область спектру і зменшення інтенсивності дефектної смуги ФЛ (Рис.7а).

Запропоновано, що фотоносії, які генеруються в КТ, викликають трансформації функціональних груп або фрагментів полімерних ланцюгів

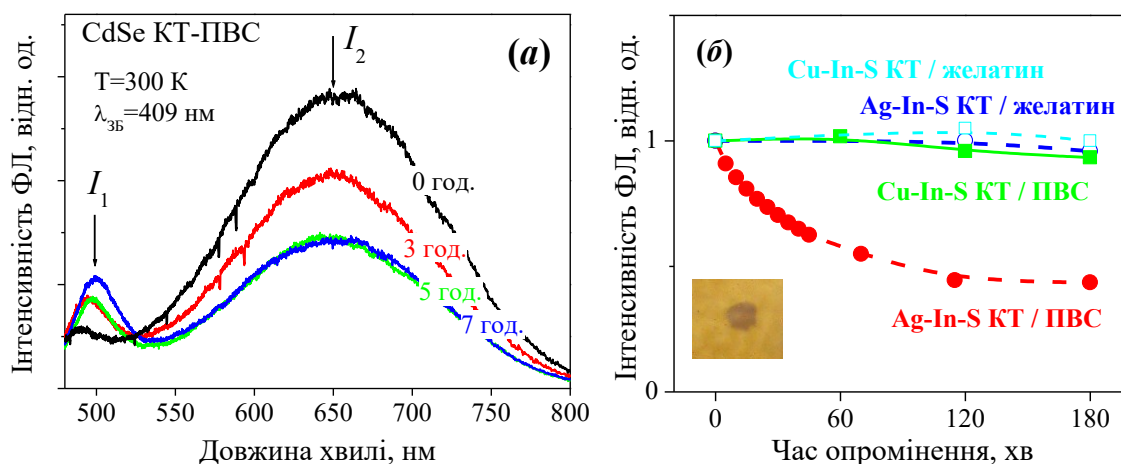


Рис.7. Спектри ФЛ композиту CdSe КТ-ПВС при опроміненні світлом з $\lambda=409$ нм при $T=293$ К (а) та зміна інтенсивності ФЛ композитів з КТ Ag-In-S та Cu-In-S в плівках ПВС та желатину при опроміненні світлом з $\lambda=409$ нм при $T=293$ К (б), темна пляма є областю, яка опромінювалась протягом 3 год.

матриці ПВС на межі розділу КТ/ПВС і стимулюють реконструкцію пасивуючих лігандів.

Ефекти фотостимульованої деградації ФЛ спостерігались в усіх композитах КТ-ПВС, в яких КТ містили в своєму складі Ag (CdSe:Ag та Ag-In-S/ZnS). Опромінення композитів світлом з області власного поглинання КТ за кімнатної температури або підвищених температур призводило до потемніння плівки (зменшення оптичного пропускання у видимій області спектру) і падіння інтенсивності домішкової ФЛ (Рис.7б). Ефект був оборотним. Запропоновано, що фотоносії, які генеруються в КТ, відновлюють срібло або сприяють утворенню кластерів срібла на поверхні КТ, які частково перепоглинають світло збудження.

Таким чином, трансформація дефектної системи в композитах КТ-полімер, яка призводить до покращення або деградації їх характеристик, обумовлена перебудовою функціональних груп полімеру на інтерфейсі КТ/полімер (трансформацією функціональних груп або фрагментів полімерних ланцюгів матриці ПВС на межі розділу КТ/ПВС, які стимулюють реконструкцію пасивуючих лігандів), або утворенням кластерів дефектів (срібла). Ця перебудова може стимулюватися термічними відпалами або опроміненням світлом з області власного поглинання КТ.

Одержані експериментальні результати дозволили зробити висновок, що нанокompозити КТ-желатин характеризуються вищою термо- і фотостабільністю, ніж композити КТ-ПВС, а додавання Ag сприяє фотодеградації.

В шостому розділі наведено результати досліджень впливу приєднання біомолекул на спектри люмінесценції КТ сполук A_2B_6 з метою розробки методу реєстрації біокомплексів. Вивчались зміни оптичних характеристик комерційних КТ CdSe(Te)/ZnS, сполучених з раковими антитілами Рибосомний протеїн S6 кінза 2 (S6K2), Інтерлейкін-10 (IL-10) і Кавеолін-1 (біо-

кон'югованих КТ), які виникають при висиханні розчину з КТ на Si підкладці і наступному витримуванні на повітрі.

Було встановлено, що в спектрах ФЛ і КРС некон'югованих та біо-кон'югованих КТ, висушених на підкладці, протікають однакові зміни з часом витримування зразка на повітрі: (1) зсув смуги екситонної ФЛ у короткохвильову область спектру (блакитний зсув), (3) збільшення напівширини смуги екситонної ФЛ; (2) падіння інтенсивності ФЛ; (4) збільшення внеску випромінювання дефектів в спектр ФЛ; (5) зменшення частоти і збільшення напівширини піку CdSe LO фону.

Виявилось, що ці зміни зростають з часом витримування зразків на повітрі за кімнатної температури і є більшими для біо-кон'югованих КТ. Величина блакитного зсуву через 14 днів становить від декількох до десятків нанометрів для різних зразків, а після 2 років зберігання може досягати 100 нм.

Показано, що швидкість протікання спектральних змін зростає при термічному відпалі за температури 190°C і при опроміненні світлом з області власного поглинання КТ протягом декілької годин (Рис.8).

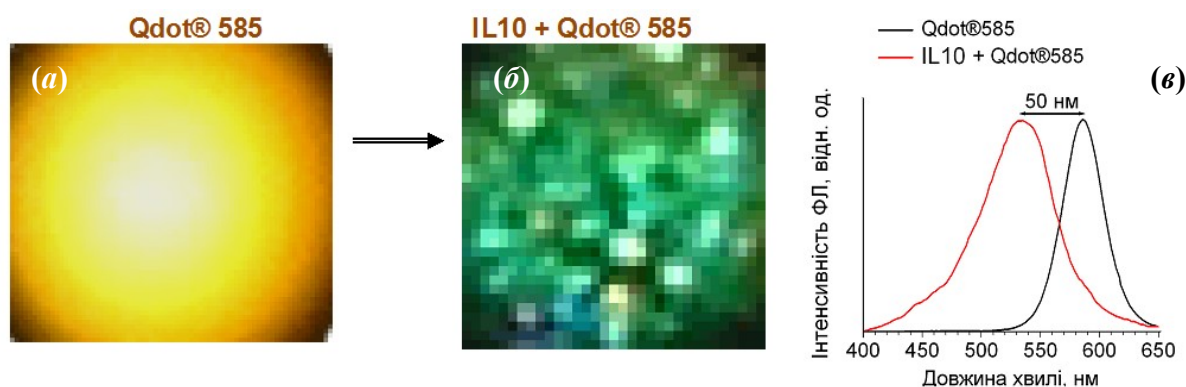


Рис.8. Фото ФЛ (а, б) та спектри ФЛ (в) зразка з некон'югованими квантовими точками CdSe/ZnS (а) та КТ, біо-кон'югованими з раковими антитілами ІЛ-10 (б) після термічного відпалу при 190°C протягом 3 год. $T=293$ К, $\lambda_{зб}=325$ нм.

Виявлено чіткі кореляції між змінами в оптичних характеристиках КТ (Рис.9): чим більшою є величина блакитного зсуву, тим меншою є частота CdSe LO фону і тим більшою є напівширина її піку. Це дозволило запропонувати, що основним механізмом цього ефекту є окислення квантової точки, яке призводить до зменшення діаметру її ядра.

Оскільки зміни є значно більшими для біо-кон'югованих КТ, то зроблено висновок, що біо-кон'югація сприяє окисленню квантової точки. Показано, що на основі цього ефекту може бути запропоновано оригінальний флуоресцентний метод реєстрації біокомплексів за зміною кольору люмінесценції КТ. Метод призначений для швидкої реєстрації біо-комплексів в усіх випадках, коли для флуоресцентного маркування біо-молекул використовуються КТ сполук A_2B_6 , та може бути застосований в медичних установах та при біологічних дослідженнях.

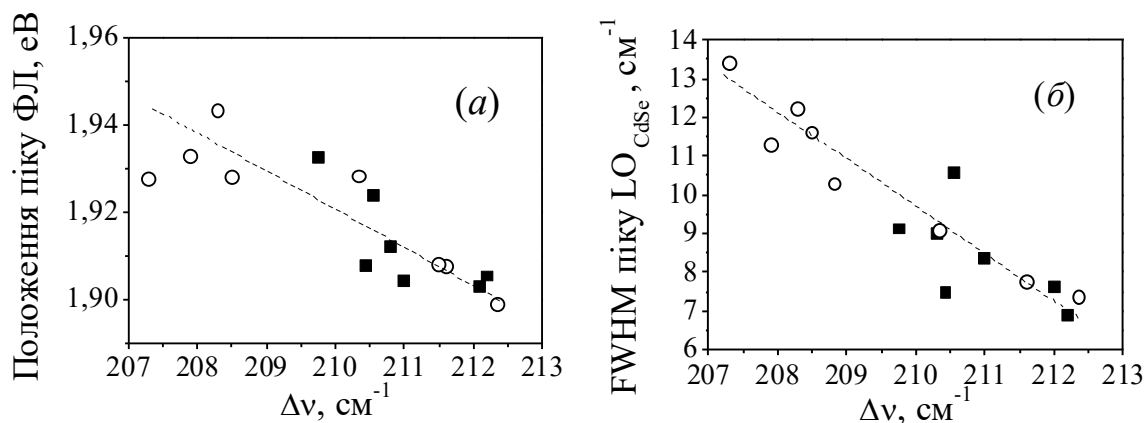


Рис.9. Залежність спектрального положення смуги ФЛ (а) та напівширини піку CdSe LO фонону (б) від спектрального положення піку CdSe LO фонону в структурах з некон'югованими КТ Qdot®655 (■) та КТ Qdot®655, кон'югованими з антитілами S6K2 (○), які зберігались 4 місяці, $T=300$ К, $\lambda_{3B}=514,5$ нм.

Основні результати, що були отримані в процесі виконання дисертаційної роботи, узагальнено у *висновках*.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено наукову проблему встановлення механізмів перебудови дефектної підсистеми (власних точкових дефектів та домішок) в об'ємних та нанорозмірних світловипромінюючих напівпровідникових матеріалах на основі сполук A_2B_6 і A_3B_5 під дією електричного поля, термічного відпалу та опромінення, та її впливу на нерівноважні електронні та іонні процеси в цих матеріалах. Виходячи з аналізу проведених досліджень можна сформулювати такі основні результати та висновки роботи:

1. Показано, що за допомогою дрейфу дефектів в зовнішньому електричному полі можна пролегувати та очистити монокристали сполук A_2B_6 від домішок металів і розділити вплив домішок та власних точкових дефектів на їх люмінесцентні характеристики. За допомогою методу дрейфу визначено коефіцієнти дифузії домішок міді та срібла в кристалах CdS у різних кристалографічних напрямках і показано, що в обох випадках дифузія є анізотропною і включає дифузію по міжвузловинням.

2. З використанням методу дрейфу вперше показано, що донором, який входить до складу донорно-акцепторної пари, яка відповідає за зелену смугу люмінесценції ZnO, є міжвузловинний цинк. Запропоновано модель центра ФЛ, пов'язаного з іоном Tb^{3+} в ZnO.

3. Виявлено вплив внутрішнього електричного поля р-п переходу на характер сегрегації домішок в тонких шарах ZnO, легованих рідкоземельними іонами. Запропоновано механізм формування приповерхневого шару з підвищеною провідністю в кристалах ZnO, який полягає в перелокалізації мілких донорів в приповерхневу область під дією внутрішніх електричних полів заряду, локалізованого на поверхні.

4. Виявлено ефект впливу катіонних вакансій на самоорганізацію КТ через альтернативний механізм релаксації напруг шляхом посилення процесів інтердифузії. Показано, що такий процес в структурах CdSe/ZnSe з КТ із значною кількістю катіонних вакансій призводить до формування змочуючого шару і ансамблю КТ з неглибоким потенціалом локалізації екситонів. Показано, що посилення процесів інтердифузії, яке спостерігається при введенні 1МШ CdTe вставки в $\text{Cd}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Te}$ КЯ, дозволяє збільшити в 8 разів інтенсивність смуги ФЛ КЯ.

5. Вперше одержано аналітичний розв'язок системи зв'язаних рівнянь в стаціонарному випадку для моделі незалежного захоплення носіїв заряду в гетероструктурах CdZnSe/ZnSe з КТ, і показано, що ця модель задовільно описує термічне гасіння інтенсивності ФЛ квантових точок CdZnSe. Одержаний результат є важливим для розробки термічно стабільних структур та моделювання роботи пристроїв за підвищених температур.

6. Виявлено процес термічної генерації катіонних вакансій в покривному шарі гетероструктур CdSe/ZnSe з КТ та їх вплив на деградацію ФЛ характеристик. Запропоновано, що вища термічна стабільність та стабільність до опромінення γ -квантами структур з КТ порівняно з КЯ пов'язана з ефективною локалізацією носіїв в КТ, яка перешкоджає їх дифузії в інші частини гетероструктури, в яких могла б відбуватися радіаційно-стимульована релаксація напруг, а також є наслідком менших пружних деформацій в структурах з КТ.

7. Виявлено ефекти підсилення інтенсивності ФЛ колоїдних КТ внаслідок фото- та термостимульованої перебудови дефектів на інтерфейсі КТ/полімер і запропоновані їх механізми. Встановлено, що наноккомпозити КТ-желатин характеризуються вищою термо- і фотостабільністю, ніж композити КТ-полівініловий спирт.

8. Встановлено основний механізм зміни ФЛ характеристик колоїдних квантових точок CdSe(Te)/ZnS при висушуванні на твердій підкладці, - окислення КТ, яке призводить до зменшення діаметру її ядра і перебудови дефектів на поверхні. Вперше показано, що біо-кон'югація сприяє окисленню квантової точки.

9. Запропоновано метод підтвердження утворення біокомплексів, який базується на реєстрації зміни спектрального положення смуги люмінесценції квантових точок. Запропоновано оптичний метод детектування іонів важких металів в розчинах за зміною інтенсивності ФЛ квантових точок Ag-In-S/ZnS.

10. Запропоновано люмінесцентні методи контролю розподілу дефектів в низьковимірних структурах напівпровідників A_2B_6 і A_3B_5 з аналізу характеристик дефектної ФЛ та термічного гасіння люмінесценції КТ.

11. Встановлено, що додавання $\sim 1\%$ Sb, що відіграє роль сурфактанта, до InGaAsN КЯ, дозволяє попередити розпад твердого розчину КЯ і підвищити інтенсивність ФЛ гетероструктур InGaAs(Sb)N/GaAs з КЯ. Це дозволяє розширити діапазон температур росту в область вищих температур і одержати випромінювання за кімнатної температури при 1,29 мкм.

НАУКОВІ ПРАЦІ, У ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії:

1. Borkovska L. Semiconductor Nanocrystals Embedded in Polymer Matrix, chapter 3 in “Solid State Composites and Hybrid Systems: Fundamentals and Applications ”; Eds.: R. Savkina, L.Khomenkova; CRC Press, Boca Raton, USA, 2018. P.59-91.

2. Mobile point defects in wide-band gap II-VI semiconductors as a factor of their instability, in "New Developments in Condensed Matter Physics" / L. V. Borkovska, N. O. Korsunskaya, I. V. Markevich, M.K. Sheinkman; Ed.: John V. Chang; Nova Science Publishers, Inc., NY, USA, 2005. P.215-248.

3. Структурні, оптичні та електрон-фононні властивості легованих широкозонних оксидів / Н.О. Корсунська, І.В. Маркевич, Л.В. Борковська, Л.Ю. Хоменкова, Є.Ф. Венгер, Л.Ю. Мельничук, О.В. Мельничук; Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2018. 160 с.

4. Вплив термічно- та радіаційно-стимульованих процесів дифузії на властивості матеріалів мікроелектроніки та приладів на їх основі / Н. О. Корсунська, І.В. Маркевич, Л.В. Борковська, Л.Ю. Хоменкова, Р.К. Савкіна, О.Б. Смірнов, Є.Ф. Венгер, Л.Ю. Мельничук, О.В. Мельничук; Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2019. 210 с.

5. Формирование нано-структурированных объектов на поверхности полупроводников типа А2В6 методами химического травления и коллоидного синтеза, в “Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине”/ В. Н. Томашик, Л. И. Трищук, О. А. Капуш, З. Ф. Томашик, Д. В. Корбутяк, С. И. Будзуляк, Л. В. Борковская, Н. Е. Корсунская; Редкол.: А.Г. Наумовец (глав. ред.); НАН Украины. – К.: Академперіодика, 2014. С. 219-225.

Статті:

6. Photoluminescence and structural properties of CdSe quantum dot-gelatin composite films / L. Borkovska, N. Korsunskaya, T. Stara, O. Gudymenko, V. Kladko, O. Stroyuk, A. Raevskaya, T. Kryshtab. *Physica B: Condensed Matter*. 2014. Vol. 453. P. 86-91.

7. Optical characterization of the AgInS₂ nanocrystals synthesized in aqueous media under stoichiometric conditions / L. Borkovska, A. Romanyuk, V. Strelchuk, Yu. Polishchuk, V. Kladko, A. Raevskaya, O. Stroyuk, T. Kryshtab. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 37. P. 135–142. (Q1)

8. Photoluminescence, conductivity and structural study of terbium doped ZnO films grown on different substrates / N. Korsunskaya, L. Borkovska, Yu. Polishchuk, O. Kolomys, P. Lytvyn, I. Markevich, V. Strelchuk, V. Kladko, O. Melnichuk, L. Melnichuk, L. Khomenkova, C. Guillaume, X. Portier. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019. Vol. 94. P. 51 – 56.

9. Influence of annealing on luminescence and energy transfer in ZnO multilayer structure co-doped with Tb and Eu / L. Borkovska, L. Khomenkova, N. Korsunskaya, O. Kolomys, V. Strelchuk, T. Sabov; Ye. Venger, T. Kryshtab, O. Melnichuk., L.

Melnichuk, C. Guillaume, C. Labbe, X. Portier. *Thin Solid Films*. 2019. Vol.692. P. 137634.

10. Transformations in the photoluminescent, electrical and structural properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ co-doped ZnO films under high-temperature annealing / N. Korsunskaya, L. Borkovska, L. Khomenkova, O. Gudymenko, V. Kladko, O. Kolomys, V. Strelchuk, Z. Tsybrii, C. Guillaume, C. Labbe, X. Portier, O. Melnichuk, L. Melnichuk. *Journal of Luminescence*. 2020. Vol. 217. P. 116739.

11. Redistribution of Tb and Eu ions in ZnO films grown on different substrates under thermal annealing and its impact on Tb-Eu energy transfer / N. Korsunskaya, L. Borkovska, L. Khomenkova, T. Sabov, O. Oberemok, O. Dubikovskiy, Z. Ya. Zhuchenko, A. Zolotovskiy, I.N. Demchenko, Y. Syryanyy, C. Guillaume, C. Labbe, X. Portier. *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 528. P.146913.

12. The effect of bio-conjugation on aging of the photoluminescence in CdSeTe–ZnS core–shell quantum dots / T.G. Kryshtab, L.V. Borkovska, O.F. Kolomys, N.O. Korsunskaya, V.V. Strelchuk, L.P. Germash, R.Yu. Pechers'ka, G. Chornokur, S.S. Ostapenko, C.M. Phelan, O.L. Stroyuk. *Superlattices and Microstructures*. 2012. Vol. 51. P.353–362.

13. Micro-Raman and micro-photoluminescence study of bio-conjugated core-shell CdSe/ZnS nanocrystals / L. Borkovska, N. Korsunskaya, T. Stara, O. Kolomys, V. Strelchuk, O. Rachkov, A. Kryvko. *Physica B: Condensed Matter*. 2014. Vol. 453. P.75-80.

14. Podgurska I., Rachkov A., Borkovska L. Effect of Pb²⁺ ions on photoluminescence of ZnS-coated AgInS₂ nanocrystals. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2017. Vol. 214. P. 201700450.

15. Modification of the photoluminescence characteristics of CdZnTe/ZnTe QWs by CdTe monolayer film insertion / L. V. Borkovska, N. O. Korsunskaya, Yu. G. Sadofyev, R. Beyer, J. Weber, T. Kryshtab, J. A. Andraca-Adame, I. P. Kazakov, V. I. Kushnirenko. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. 2007. Vol. 244, Iss. 5. P. 1700-1705.

16. Effect of CdTe monolayer insertion on CdZnTe/ZnTe quantum well characteristics / T. Kryshtab, J. A. Andraca, L.V. Borkovska, N.O. Korsunskaya, Ye. F. Venger, Yu. G. Sadofyev. *Microelectronics Journal*. 2008. Vol. 39. P. 418–422.

17. Investigation of intrinsic defects and their distribution in CdSe/ZnSe quantum dot structures / T. G. Kryshtab, N. O. Korsunskaya, Yu. G. Sadofyev, V. P. Kladko, L. V. Borkovska, M. O. Mazin, V. I. Kushnirenko, O. I. Gudymenko, Ye. F. Venger. *Materials Science and Engineering: C*. 2003. Vol. 23. P.715-719.

18. Photoluminescence scanning on InAs/InGaAs quantum dot structures / M. Dybiec, L. Borkovska, S. Ostapenko, T.V. Torchynska, J. L. Casas Espinola, A. Stintz, K.J. Malloy. *Applied Surface Science*. 2006. Vol. 252, Iss. 15. P. 5542-5545.

19. Thermal activation of excitons in asymmetric InAs dots-in-a-well In_xGa_{1-x}As/GaAs structures / T. V. Torchynska, J. L. Casas Espinola, L. V. Borkovska, S. Ostapenko, M. Dybiec, O. Polupan, N. O. Korsunskaya, A. Stintz, P. G. Eliseev, K. J. Malloy. *Journal of Applied Physics*. 2007. Vol. 101. P. 024323.

20. Investigation of defect structure of InGaAsSb/GaAs quantum wells / L.

Borkovska, N. Korsunskaya, V. Kladko, T. Kryshchab, V. Kushnirenko, M. Slobodyan, O. Yefanov, Ye. Venger, S. Johnson, Yu. Sadofyev, Y.-H. Zhang. *Materials Science and Engineering: C*. 2007. Vol. 27, Iss. 5-8. P.1038-1042.

21. Investigation of lattice defects by means of their drift under electric field / N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich, L.V. Borkovska, L.Yu. Khomenkova, M.K. Sheinkman, O. Yastrubchak. *Physica B*. 2003. Vol.308-310. P.967-970.

22. Mechanism of formation of highly conductive layer on ZnO crystal surface / I. V. Markevich, V. I. Kushnirenko, L. V. Borkovska, B. M. Bulakh. *Solid State Communications*. 2005. Vol. 136, Iss. 8 . P. 475-478.

23. Modification by thermal annealing of the luminescent characteristics of CdSe quantum dots in gelatin films / L. V. Borkovska, N. O. Korsunskaya, T. R. Stara, V. M. Dzhagan, O. L. Stroyuk, O. Ye. Raevskaya, T. G. Kryshchab. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. 2012. Vol. 9, Iss. 8–9. P. 1779–1782.

24. Влияние присоединения биомолекул на фотолюминесцентные и структурные характеристики квантовых точек CdSe–ZnS / Л. В. Борковская, Н. Е. Корсунская, Т. Г. Крыштаб, Л. П. Гермаш, Е. Ю. Печерская, С. Остапенко, А. Чернокур. *Физика и техника полупроводников*. 2009. Т. 43, в. 6. С. 804-810.

25. Photoinduced transformations of optical properties of CdSe and Ag-In-S nanocrystals embedded in the films of polyvinyl alcohol. L. V. Borkovska, O. Gudymenko, O. Stroyuk, A. Raevskaya, O. Fesenko, T. Kryshchab. *AIMS Materials Science*. 2016. Vol.3, Iss.2. P.658-668.

26. Role of Cation Vacancy-Related Defects in Self-Assembling of CdSe Quantum Dots / L.V. Borkovska, R. Beyer, M. Hoffmann, A. Holzhey, N.O. Korsunskaya, Yu.G. Sadofyev, J. Weber. *Defect and Diffusion Forum*. 2004. Vol. 230-232. P.55-67.

27. Study of thermal stability of CdSe/ZnSe quantum dot heterostructures / L. V. Borkovska, N. O. Korsunskaya, V. I. Kushnirenko, T. R. Stara, V. P. Kladko, T. G. Kryshchab. // *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. 2012. Vol. 9, Iss. 8–9. P.1768–1771.

28. Вплив відпалів на люмінесцентні характеристики квантових точок CdSe в полімері / К. Ю. Печерська, Л. П. Гермаш, Н. О. Корсунська, Т. Р. Стара, Л. В. Борковська, О. Л. Стройук, О. Є. Раєвська. *Український фізичний журнал*. 2010. Т.55, № 4. – С. 405-411.

29. Вплив біомолекул на люмінесценцію в квантових точках CdSe/ZnS / Л. В. Борковська, Л. П. Гермаш, Н.О. Корсунська, Е. Ю. Печерська. *Український фізичний журнал*. 2008. Т. 53, № 10. С.1006-1010.

30. Борковська Л.В., Корсунська Н.О., Кушніренко В.І. Деградація люмінесцентних характеристик гетероструктур CdZnSe/ZnSe із квантовими ямами під дією опромінення γ -квантами. *Український фізичний журнал*. 2009. Т. 54, № 12. С.1235-1241.

31. Дослідження дифузії домішок в кристалах CdS в різних кристалографічних напрямках /Л.В. Борковська, Н.О.Корсунська, І.В.Маркевич, Л.Ю.Хоменкова. *Український фізичний журнал*. 2002. Т. 47, № 5. С. 477-481.

32. Influence of cation vacancy related defects on the self-assembly processes in CdSe/ZnSe quantum dot heterostructures / L.V. Borkovska, N.O. Korsunskaya, V.I.

Kushnirenko, Yu.G. Sadofyev, M.K. Sheinkman. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2003. Vol. 6, № 3. P. 294-298.

33. Effect of thermal annealing on the luminescent characteristics of CdSe/ZnSe quantum dot heterostructure / L. V. Borkovska, T. R. Stara, N. O. Korsunskaya, K. Yu. Pechers'ka, L. P. Germash. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2010. Vol.13, № 2. P. 202-208.

34. Silver-related local centres in cadmium sulfide / L.V. Borkovska, B.M. Bulakh, L.Yu. Khomenkova, I.V. Markevich. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2001. Vol.4, № 3. P. 163-167.

35. Metastable interstitials in CdSe and CdS crystals / L.V. Borkovska, B.M. Bulakh, L.Yu. Khomenkova, N.O. Korsunskaya, I.V. Markevich. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2003. Vol. 6, № 4. P. 437-440.

36. Остаточные доноры в оксиде цинка: природа и влияние на свойства кристаллов / Л. В. Борковская, В. И. Кушниренко, И. В. Маркевич, Л. Ю. Хоменкова. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2005. Т.40. С.

37. Електричні, оптичні та люмінесцентні властивості монокристалів оксиду цинку / І. В. Маркевич, Л. В. Борковська, Є. Ф. Венгер, Н. О. Корсунська, В. І. Кушниренко, О. В. Мельничук, Л. Ю. Мельничук, Л. Ю. Хоменкова. *Український фізичний журнал. Огляди*. 2018. Т. 13, № 1. С. 57-76.

38. Enhancement of the photoluminescence in CdSe quantum dot-polyvinyl alcohol composite by light irradiation / L. Borkovska, O. Gudymenko, Y. Venger, O. Stroyuk, O. Raevska, T. Kryshtab, N. Korsunskaya. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 281. P. 118-122.

39. The mechanism of the photoluminescence changes in bio-conjugated CdSe/ZnS quantum dots / L. Borkovska, N. Korsunskaya, T. Stara, O. Kolomys, V. Strelchuk, O.Rachkov, T.Kryshtab. *Applied Surface Science*. 2013. Vol.281. P.79-83.

40. Some peculiarities of impurity diffusion in CdS crystals / L.V. Borkovska, L.Yu. Khomenkova, N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich, M.K. Sheinkman. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. 2002. Vol.229, Iss.1. P.269-273.

41. Effect of structural imperfections on luminescence of ZnCdSe/ZnSe quantum wells / E. F. Venger, N.O. Korsunskaya, G.N. Semenova, V.P. Klad'ko, M.O. Mazin, L.V. Borkovska, V.I. Kushnirenko, Yu.G. Sadofyev, T.G. Kryshtab, M. A. Vidal, I. P. Vargas. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. V.371. P.202-205.

42. Study of strain relaxation in CdSe/ZnSe nanostructures / L. Borkovska, R. Beyer, O. Gudymenko, V. Kladko, N. Korsunskaya, T. Kryshtab, Yu. Sadofyev, Ye. Venger, J. Weber. *Journal of Crystal Growth*. 2005. Vol. 275, Iss. 1-2. P.e2281-e2287.

43. A new type of structural defects in CdZnSe/ZnSe heterostructures / L. Borkovska, N. Korsunskaya, V. Kladko, M. Slobodyan, O. Yefanov, Ye. Venger, T. Kryshtab, Yu. Sadofyev, I. Kazakov. *Microelectronics Journal*. 2008. V.39, Iss.3-4. P.589-593.

44. Effect of growth temperature on the luminescent and structural properties of InGaAsSbN/GaAs quantum wells for 1.3 μm telecom application / L. Borkovska, O.

Yefanov, O. Gudymenko, S. Johnson, V. Kladko, N. Korsunskaya, T. Kryshtab, Yu. Sadofyev, Y.-H. Zhang. *Thin Solid Films*. 2006. Vol.515. P. 786-789.

45. Peculiarities of the thermal activation of carriers in CdSe/ZnSe QD structures / L. Borkovska, N. Korsunskaya, Ye. Venger, Yu. Sadofyev, I. Kazakov, T. Kryshtab. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2009. Vol. 20. P. S102–S106.

46. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals / N. O. Korsunskaya, L. V. Borkovska, B. M. Bulakh, L.Yu. Khomenkova, V. I. Kushnirenko, I.V. Markevich. *Journal of Luminescence*. 2003. Vol. 102-103. P. 733-736.

47. Mobile donors in undoped ZnO / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, L.V. Borkovska, B.M. Bulakh. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. 2006. Vol. 3, Iss. 4. P. 942-945.

Матеріали наукових конференцій:

48. The Photoluminescence Properties of CuInS₂ and AgInS₂ Nanocrystals Synthesized in Aqueous Solutions / L. Borkovska, A. Romanyuk, V. Strelchuk, Yu. Polishchuk, V. Kladko, O. Stroyuk, A. Raevskaya, T. Kryshtab. *ECS Transactions*. 2015. Vol. 66, Iss. 7. P. 171-179.

49. Photoinduced Photoluminescence Enhancement in CdSe Quantum Dot – Polyvinyl Alcohol Composites / L. Borkovska, N. Korsunskaya, T. Stara, V. Bondarenko, O. Gudymenko, O. Stroyuk, O. Raevska, T. Kryshtab. *Materials Research Society Proceedings*. 2013. Vol. 1534. P.A145-A150.

50. Photoluminescence and Structural Properties of CdSe Quantum Dot-Polymer Composite Films / L. Borkovska, N. Korsunskaya, T. Stara, V. Bondarenko, O. Gudymenko, O. Stroyuk, O. Raevska, T. Kryshta. *Materials Research Society Proceedings*. 2013. Vol.1617, P.171-177.

51. Effects of Bio-conjugation and Annealing on the Photoluminescence and Raman Spectra of CdSe/ZnS Quantum Dots / L. Borkovska, N. Korsunskaya, T. Stara, O. Kolomys, V. Strelchuk, O. Rachkov, T. Kryshtab. *Materials Research Society Proceedings*. 2013. Vol. 1534. P.A113-A119.

52. Micro-Photoluminescence Study of Bio-conjugated CdSe/ZnS Nanocrystals / L. Borkovska, N. Korsunskaya, T. Stara, O. Kolomys, V. Strelchuk, T. Kryshtab, S. Ostapenko, G. Chornokur, C. M. Phelan. *Materials Research Society Proceedings*, 2013. Vol. 1617, P.157-162.

53. An "anomalous" drift of defects under electric field in CdSe and CdS single crystals / L.V. Borkovska, B.M. Bulakh, L.Yu. Khomenkova, N.O. Korsunskaya, I.V. Markevich. *Institute of Physics Conference Series*. 2003. Vol.174. P. 57-60.

Тези доповідей

54. Механізми зміни люмінесценції квантових точок CdSe(Te)/ZnS, обумовленої приєднанням біо-молекул / Л.В. Борковська, Н.О. Корсунська, Т.Р. Стара, О.Ф. Коломис, В.В. Стрельчук, О.Е. Рачков, Г. Чернокур, С. Остапенко, Т.Г. Криштаб. Тези доповідей 5-ої Міжнародної науково-технічної конференції "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-5), Одеса, Україна, 4-8 червня 2012 р. С.54.

55. Особливості фотолюмінесценції структур з квантовими точками CdSe/ZnS і CdSeTe/ZnS, спряженими з антитілами / Л.В. Борковська, Н.О. Корсунська, Г. Чорнокур, С. Остапенко. Збірник тез V Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-5, Ужгород, 9-15 жовтня 2011 р. С.236.

56. Фотолюмінесценція та оптичні властивості квантових точок CdSe/ZnS, сполучених з антитілами S6K2 / Л.В. Борковська, Н.О. Корсунська, Т.Р. Стара, О.Ф. Коломис, В.В. Стрельчук, О.Е. Рачков. Тези доповідей VI Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-6, Чернівці, Україна, 30 вересня – 4 жовтня 2013. С.70-71.

57. Особливості люмінесценції квантових точок CdSe в полімерних матрицях желатину та полівінілового спирту / Л.В. Борковська, Н.О. Корсунська, Т.Р. Стара, В. О. Бондаренко, О.Л. Стрюк, О.Є. Раєвська. Тези доповідей VI Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-6, Чернівці, Україна, 30 вересня – 4 жовтня 2013. С.329-330.

58. Borkovska L., Korsunska N., Rachkov A. Photoluminescence of Cu-In-S nanocrystals produced in aqueous media under different Cu to In molar ratios / Тези доповідей VIII Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-8, Чернівці, Україна, 2 – 4 жовтня 2018. С.492-493.

59. Effect of substrate material on structural, luminescent and electrical properties of terbium doped zinc oxide films / N. Korsunska, L. Borkovska, Yu. Polischuk, O. Kolomys, P.Lytvyn, I.Markevich, V. Strelchuk, V. Kladko, O. Melnichuk, L. Melnichuk, L. Khomenkova, X. Portier. Тези доповідей 8-ї Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-8), Ужгород, Україна, 2 - 4 жовтня 2018. Т.2. С. 353-354.

60. Photoluminescence properties and photostability of CdSe quantum dots doped with silver and copper ions / L.V. Borkovska, N.O. Korsunska, T.R. Stara, A.E. Rachkov. Тези доповідей Міжнародної Фреїківської конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем (МКФТТІН-ХVII), м.Івано-Франківськ, Україна, 20-25 травня 2019. С.364.

61. Optical properties of nanocomposites with CdSe quantum dots doped with Ag impurities / L. Borkovska, N. Korsunska, T. Stara, A. Rachkov. Abstract book of The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2019), Lviv, Ukraine, 27-30 August 2019. P. 497.

62. Photoluminescence and structural properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ doped ZnO thin films / L. Borkovska, L. Khomenkova, O.Korsunska, O. Kolomys, B.Тзыканыук, V. Strelchuk, Т. Kryshchak, X. Portier. Abstract book of The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2018), Kyiv, Ukraine, 27-30 August 2018. P.264.

63. Borkovska L., Rachkov A., Goncharenko K. The photoluminescence of I-III-VI nanocrystals synthesized under different I to III molar ratios. Abstract book of The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2018), Kyiv, Ukraine, 27-30 August 2018. P. 741.

64. Structural and optical properties of ZnO:Tb thin films grown by RF magnetron sputtering / L. Borkovska, L. Khomenkova, O. Kolomys, Yu. Polishchuk, X. Portier,

J. Weimmerskirsh-Aubatin, A. Ziani, T. Kryshtab. Book of abstracts of V International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2017), Chernivtsi, Ukraine, 23-26 August 2017. P.144.

65. Borkovska L. V. Peculiarities of luminescence properties of Ag- and Cu-doped nanocrystals. Book of abstracts of V International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2017), Chernivtsi, Ukraine, 23-26 August 2017. P.545.

66. Борковська Л.В. Оптичні властивості та фотостабільність колоїдних квантових точок сполук A_2B_6 та $A_1A_3B_6$ в полімерних матрицях. Збірник тез Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарівські читання" з міжнародною участю, Київ, Україна, 5-7 квітня 2017. С.10-12.

67. Effect of CdTe monolayer insertion on CdZnTe/ZnTe quantum well characteristics / T. Kryshtab, J.A. Andraca, L.V. Borkovska, N.O. Korsunskaya, Ye.F. Venger and Yu.G. Sadofyev. Book of abstracts of The Sixth International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (LDSD-2007), The Archipelago of San Andres, Colombia, 15-20 April 2007. P.91.

68. A new type of structural defects in CdZnSe/ZnSe heterostructures / L. Borkovska, N. Korsunskaya, V. Kladko, M. Slobodyan, O. Yefanov, Ye. Venger, T. Kryshtab, Yu. Sadofyev. Book of abstracts of The Sixth International Conference on Low Dimensional Structures and Devices (LDSD-2007), The Archipelago of San Andres, Colombia, 15-20 April 2007. P.178.

69. The Effect Of Bio-conjugation On Aging Of The Photoluminescence Spectra Of CdSeTe-ZnS Core-shell QDs / L. V. Borkovska, O. Kolomys, N. O. Korsunskaya, V.V. Strelchuk, T. G. Kryshtab, G. Chornokur, S. Ostapenko, K.Yu. Pechers'ka, L.P. Germash, O.L. Stroyuk. Book of Abstracts of The 7th International Conference on Low Dimensional Structures and Devices LDSD 2011, Telchac (Mexico), May 22-27 2011. P.142.

70. The influence of conjugation on the photoluminescence and structural properties of CdSe/ZnS core-shell QDs / K. Pechers'ka, L. Germash, L. Borkovska, N.Korsunskaya, T. Kryshtab. Book of Abstracts of 8-th Intern. Young Sci. Conf. Optics and High Technol. Mater. Sci. SPO 2007, Kyiv, Ukraine, 25-28 October 2007. P. 62.

71. Влияние конъюгирования на фотолуминесцентные и структурные свойства CdSe/ZnS квантовых точек / Н. Корсунская, Л. Борковская, Е. Печерская, Л. Гермаш, Т. Крыштаб, С. Остапенко. Тезиси VIII Международного украинско-российского семинара «Нанопизика и наноэлектроника», Киев, Украина, 7-8 декабря 2007. С. 140.

72. Исследование термической стойкости сверхрешеток CdZnSe/ZnSe с квантовыми ямами с высоким содержанием кадмия / Л.В. Борковская, В.И. Кушниренко, Н.Е. Корсунская, Ю.Г. Садофьев, И.П. Казаков. Тезиси Международной конференции «Наноструктурные системы: технологи – структура – свойства – применение (НСС-2008)», Ужгород, Украина, 13-16 октября 2008. С. 117.

73. Вплив відпалів на люмінесцентні характеристики квантових точок CdSe в полімері / Н.О. Корсунська, Т.Р. Стара, Л.В. Борковська, В.І. Кушниренко, К.Ю.

Печерська, Л.П. Гермаш, О.Л. Строюк, О.Є. Раєвська. Тезиси Международной конференции «Наноструктурные системы: технологии – структура – свойства – применение (НСС-2008)», Ужгород, Украина, 13-16 октября 2008. С. 151.

АНОТАЦІЯ

Борковська Л.В. Електронні та іонні процеси в світловипромінюючих напівпровідникових матеріалах на основі сполук A_2B_6 і A_3B_5 . – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2021.

Дисертацію присвячено встановленню механізмів перебудови підсистеми дефектів в об'ємних і нанорозмірних світловипромінюючих напівпровідникових матеріалах на основі сполук A_2B_6 і A_3B_5 під дією електричного поля, термічного відпалу та опромінення і з'ясуванню впливу цієї перебудови на нерівноважні електронні та іонні процеси в цих матеріалах.

Досліджено чотири класи нанорозмірних об'єктів, які є актуальними для створення високоефективних, енергозберігаючих та дешевих світловипромінюючих приладів видимого та ближнього інфрачервоного діапазонів світла: тонкі плівки, гетероструктури з квантовими ямами (КЯ) і самоорганізованими квантовими точками (КТ), колоїдні КТ і композити на їх основі.

На прикладі монокристалів ZnO і CdS , які були модельними об'єктами, продемонстровано, що за допомогою електричного поля можна легувати та очищати матеріали сполук A_2B_6 від домішок металів, а також розділити вплив домішок та власних точкових дефектів на їх люмінесцентні характеристики. В тонких шарах і монокристалах ZnO виявлено ефекти, зумовлені впливом внутрішніх електричних полів на перелокалізацію мілких донорів та характер сегрегації домішок рідкоземельних металів при термічних відпалах.

В гетероструктурах сполук A_2B_6 виявлено ефект негативного впливу катіонних вакансій на самоорганізацію КТ через посилення процесів інтердифузії. Продемонстрована роль вакансій в деградації структур з КТ при термічних відпалах і підтверджена вища термічна стабільність структур з КТ у порівнянні з КЯ. Встановлено механізми термічного гасіння інтенсивності екситонної фотолюмінесценції (ФЛ) в гетероструктурах $CdSe/ZnSe$ та $InAs/InGaAs/GaAs$ з самоорганізованими КТ та запропоновані люмінесцентні методи контролю розподілу дефектів в цих матеріалах. Запропоновані способи підвищення інтенсивності ФЛ гетероструктур $CdZnTe/ZnTe$ та $InGaAsN/GaAs$ з КЯ.

Ідентифіковані процеси та запропоновані механізми перебудови дефектів на поверхні нелегованих та легуваних домішками металів колоїдних КТ сполук A_2B_6 та $A_1A_3B_6$, стимульовані опроміненням світлом, взаємодією з іонами важких металів та приєднанням біо-молекул. Виявлено ефекти фото- та термостимульованого підсилення та деградації ФЛ в композитах з КТ, які зумовлені перебудовою функціональних груп полімеру на інтерфейсі

КТ/желатин і КТ/полівініловий спирт і виявлена вища стабільність композитів з желатином.

Продемонстровано можливість використання колоїдних КТ сполук $A_1A_3B_6$ для детектування іонів важких металів. Запропоновано метод підтвердження утворення біокомплексів з колоїдними КТ CdSe(Te)/ZnS, який базується на реєстрації зміни спектрального положення смуги люмінесценції КТ.

Ключові слова: напівпровідники, легування, квантова яма, квантова точка, полімер, екситони, дефекти, самоорганізація, інтердифузія, фотолюмінесценція, комбінаційне розсіювання світла, електронна мікроскопія

SUMMARY

Borkovska L.V. Electronic and ionic processes in light-emitting semiconductor materials based on II-VI and III-V compounds. – Manuscript.

Doctor of Science Thesis in Physics and Mathematics (speciality 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics). – V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is aimed at elucidation of the mechanisms of defect rearrangement under electric field, thermal annealing, and irradiation as well as at clarification of the influence of this rearrangement on nonequilibrium electron and ion processes in bulk and nanoscale light-emitting semiconductor materials based on II-VI and III-V compounds. Four classes of nanoscale objects that are relevant for application in highly efficient, energy saving and cheap light-emitting devices of visible and near-infrared spectral ranges have been investigated: thin films, heterostructures with quantum wells (QW) and self-organized quantum dots (QDs), colloidal QDs and nanocomposites on their basis. In addition, the single crystals have been studied as the model objects.

For ZnO and CdS single crystals, it is demonstrated that the drift of ionized defects under an external electric field can be used for doping and extraction of metal impurities as well as for separation of the influence of impurities and intrinsic point defects on the luminescent characteristics of materials based on II-VI compounds. Using the drift of ionized defects, the diffusion coefficients of copper and silver impurities in different crystallographic directions of CdS single crystals were determined. For both dopants the diffusion is found to be anisotropic and proceed via interstitial-substitutional mechanism. In the ZnO thin films and single crystals, the effects caused by the influence of internal electric fields on the rearrangement of shallow donors and segregation of rare earth impurities under thermal annealing have been revealed. The mechanisms of the effects were proposed. Using the drift of ionized defects, it is shown for the first time that the interstitial zinc, Zn_i , that is a shallow donor in ZnO, is a part of defect complex responsible for green luminescence band. The model of the Tb^{3+} luminescence center in ZnO including the substitutional terbium, Tb_{Zn}^{3+} , and interstitial oxygen, O_i , is proposed.

In the nanoscale heterostructures based on II-VI compounds, the negative impact of cation vacancies on QD self-organization is revealed for the first time. It is shown

that in CdSe/ZnSe QD heterostructures with a large number of cation vacancies, a wetting layer with an ensemble of QDs with shallow exciton localization potential are formed due to enhancing interdiffusion processes. Similarly, insertion of 1 monolayer of CdTe in the $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Te}/\text{ZnTe}$ QW promotes Cd/Zn interdiffusion and formation of the QW with shallow exciton localization potential that causes an increase in 8 times of the photoluminescence (PL) intensity. The process of thermal generation of cation vacancies in the near surface layer of CdSe/ZnSe QD heterostructures is revealed and the influence of cation vacancies on the degradation of the QD structures under thermal annealing is demonstrated. Higher thermal stability of the QD structures in comparison with the QWs is confirmed and ascribed to effective localization of carriers in the QDs that prevents their diffusion into other parts of heterostructure, in which radiation-stimulated strain relaxation could occur.

The mechanisms of thermal quenching of exciton PL in CdSe/ZnSe and InAs/InGaAs/GaAs heterostructures with self-organized QDs were established and the luminescent methods for control of defect distribution in these materials were proposed. An analytical solution of the system of coupled equations in the stationary case for the model of independent capture of charge carriers in the CdSe/ZnSe QD heterostructure is obtained. It is shown that this model satisfactorily describes thermal quenching of quantum dot PL intensity.

The method for increasing the PL intensity of InGaAsN/GaAs QW heterostructures by adding about 1% Sb acting as surfactant was proposed.

In the undoped and doped with metal impurities colloidal QDs based on II-VI and I-III-VI compounds, the processes of surface defect reconstruction under light irradiation, interaction with heavy metal ions and conjugation with biomolecules were identified and their mechanisms were established. It is found that the changes in the PL characteristics of CdSe(Te)/ZnS QDs occurred upon drying the QD solution on a solid substrate are caused by QD oxidation resulted in the reduction of QD's core diameter and rearrangement of defects on its surface. It is shown for the first time that QD conjugation with biomolecules promotes QD oxidation.

In the QD composites, the effects of photo- and thermally stimulated enhancement and degradation of the QD luminescence caused by rearrangement of polymer functional groups at the QD/gelatin and QD/polyvinyl alcohol interfaces which affects surface defect passivation were identified. The mechanisms of the effects were proposed. Higher stability of the gelatin-based composites was demonstrated.

The possibility of application of colloidal QDs based on I-III-VI compounds for heavy metal ion detection has been demonstrated. A simple method for detection of QD bioconjugate is proposed. The method is based on registration of the changes that occur in the spectral position of the PL band of CdSe(Te)/ZnS QDs due to conjugation with bio-molecules upon drying on solid substrate.

Keywords: semiconductors, doping, quantum well, quantum dot, polymer, excitons, defects, self-organization, interdiffusion, photoluminescence, Raman scattering, electron microscopy.

Підписано до друку 19.08.2021
Формат 60x90 1/16. Папір офсетний № 2
Друк цифровий.
Ум. друк. арк. 1,8 арк.
Тираж 100 прим. Замовлення № 4930

Надруковано в типографії ФОП Степенко Р.Д.
02660, м. Київ, б-р Дружби Народів, 24/2
тел: +38 (044) 223-81-79, www.urb.com.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серія ДК № 7205 від 03.12.2020