



# Фотоника полупроводниковых квантовых точек: фундаментальные аспекты

А. И. Аржанов<sup>1,2,3</sup>, А. О. Савостьянов<sup>1,2,3</sup>, К. А. Магарян<sup>1</sup>,  
К. Р. Каримуллин<sup>1,2,3</sup>, А. В. Наумов<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Московский педагогический государственный  
университет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк, Россия

<sup>3</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,  
Троицкое обособленное подразделение,  
Москва, Троицк, Россия

В статье приведен краткий обзор работ, посвященных синтезу, исследованию фотофизических и спектральных свойств и анализу применений полупроводниковых нанокристаллов – квантовых точек (КТ). Обсуждаются фундаментальные закономерности, связывающие морфологию КТ с их оптико-спектральными характеристиками, а также некоторые теоретические модели, позволяющие описать различные эффекты и процессы: квантово-размерный эффект, электрон-фононное взаимодействие, эффекты локального поля, мерцание фотолюминесценции одиночных КТ. Приводятся результаты оригинальных экспериментальных и теоретических исследований температурных зависимостей спектров коллоидных КТ с излучающим ядром CdSe, позволивших прояснить природу формирования спектров одиночных КТ и их ансамблей.

**Ключевые слова:** квантовые точки, квантово-размерный эффект, электрон-фононное взаимодействие, эффекты локального поля, мерцание фотолюминесценции одиночных квантовых точек

Статья получена: 24.11.2021

Статья принята: 08.12.2021

# Photonics of Semiconductor Quantum Dots: Basic Aspects

A. I. Arzhanov<sup>1,2,3</sup>, A. O. Savostianov<sup>1,2,3</sup>, K. A. Magaryan<sup>1</sup>,  
K. R. Karimullin<sup>1,2,3</sup>, A. V. Naumov<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Institute of Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Troitsk, Russia

<sup>3</sup> P. N. Lebedev Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,  
Troitsk Branch, Moscow, Troitsk, Russia

The article provides a brief overview of the works devoted to the synthesis, study of photophysical and spectral properties and analysis of applications of semiconductor nanocrystals – quantum dots. The fundamental laws connecting the morphology of quantum dots with its optical-spectral characteristics are discussed, as well as some theoretical models that allow describing various effects and processes: the quantum-dimensional effect, electron-phonon interaction, local field effects, photoluminescence blinking of single quantum dots. The results of original experimental and theoretical studies of the temperature dependences of the spectra of colloidal quantum dots with a CdSe emitting core are presented, which made it possible to clarify the nature of the formation of the spectra of single quantum dots and their ensembles.

**Keywords:** quantum dots, quantum-confinement effect, electron-phonon interaction, local field effects, photoluminescence blinking of single quantum dots

The article was received: 24.11.2021

The article was accepted: 08.12.2021

## SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS (QUANTUM DOTS)

Semiconductor low-dimensional structures or quantum dots (QDs) are the object of active fundamental and applied research due to their unique optical properties. The interest in such systems is based on the



## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ (КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ)

Полупроводниковые квантоворазмерные структуры – квантовые точки (КТ), благодаря своим уникальным оптическим свойствам, в последнее время являются объектом активных фундаментальных и прикладных исследований. Интерес к таким системам обусловлен значительным отличием их оптических свойств от свойств аналогичного объемного материала. В частности, им свойственны так называемые квантово-размерные эффекты, связанные с зависимостью энергетических состояний от размера самой системы. Варьируя размер квантовой точки, можно изменить спектр ее экситонных, электронных и фононных состояний, управлять спектром излучения и поглощения, добиваясь тем самым необходимых характеристик.

Квантовые точки были впервые синтезированы в 1981 году А.И. Екимовым и А.А. Онущенко в стеклянной матрице [1], а затем в 1983 году Луисом Брюсом в коллоидном растворе [2]. Теория квантовых точек была создана Александром Эфросом в 1982 году [3]. А.И. Екимов, А.Л. Эфрос и Л. Брюс за открытие квантовых точек были награждены Премией Р.В. Вуда (2006). Сам термин «квантовая точка» был предложен Марком Ридом [4].

Работы А.И. Екимова, А.Л. Эфроса и Л. Брюса стали отправной точкой для исследований нового класса физических объектов с размером в единицы нм. Вскоре на основе исследований наноразмерных кристаллов полупроводников был сделан вывод о модификации электронных уровней вещества при переходе от объемного материала к наномасштабам [3, 5, 6]. Это явление получило название квантово-размерного эффекта [7], о котором подробнее будет рассказано далее.

Оптические параметры квантовых точек тесно связаны с их геометрическими характеристиками и химическим составом. Правило, справедливое для всех полупроводниковых квантовых точек, гласит, что с уменьшением физических размеров величина запрещенной зоны будет увеличиваться, что, в свою очередь, будет накладывать ограничения на величину кванта энергии, которую квантовая точка способна поглотить или излучить. Современные методы синтеза позволяют создавать квантовые точки из различных материалов (рис. 1). Комбинируя материалы, создавая наночастицы различного размера, можно получать самые различные конфигурации оптических свойств, чем квантовые точки и заслужили свою

significant difference in their optical properties from the properties of the similar bulk materials. In particular, they are characterized by so-called quantum-confinement effects associated with the dependence of their energy states on the size of the system itself. By varying the size of a quantum dot, it is possible to change its spectrum of exciton, electronic and phonon states, control the spectrum of radiation and absorption, thereby achieving the desired characteristics.

Quantum dots were first synthesized in 1981 by A.I. Yekimov and A.A. Onushchenko in a glass matrix [1], and then in 1983 by Louis Bruce in a colloidal solution [2]. The theory of quantum dots was created by Aleksandr Efros in 1982 [3]. A. I. Ekimov, A. L. Efros and L. Bruce were awarded the R. W. Wood Prize for the discovery of quantum dots in 2006. The term “quantum dot” itself was proposed by Mark Reed [4].

Works by A. I. Ekimov, A. L. Efros and L. Bruce became the starting point for the research of a new class of physical objects with a size of units of nm. Shortly thereafter, based on studies of nanoscale semiconductor crystals, it was concluded that the electronic levels of matter were modified during the transition from bulk material to the nanoscale [3, 5, 6]. This phenomenon was named the quantum-confinement effect [7], which will be described in more detail hereafter.

The optical parameters of quantum dots are closely related to the geometric and chemical parameters of the particle. The rule which is valid for all semiconductor quantum dots states is that with a decrease in physical size, the size of the band gap will increase, which in turn will impose restrictions on the amount of quantum energy that the quantum dot is able to absorb or emit. Modern synthesis methods make it possible to fabricate quantum dots from various materials (Fig. 1). Combining materials and the various sizes of nanoparticles, it is possible to obtain a variety of configurations of optical properties. Due to that fact, quantum dots have become enormously widespread. In addition to the ability to fine-tune optical parameters, which is of great interest to fundamental science, quantum dots are in demand in technologies: solar cells and LEDs, new displays, fast optical switches, biological markers, markers for securities, quantum computer science, and communications. Not all this makes a complete list of applications of so-called “artificial atoms” – semiconductor nanocrystals.

### QUANTUM-CONFINEMENT EFFECT

The optical properties of quantum dots are determined mainly by two factors: the band gap width of the semiconductor material and the influence of

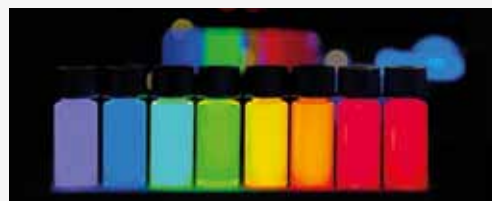
огромную популярность. Кроме возможности тонко настраивать оптические параметры, что представляет большой интерес для фундаментальной науки, квантовые точки востребованы в технологиях: солнечные элементы и светодиоды, новые дисплеи, быстрые оптические переключатели, биологические маркеры и маркеры для ценных бумаг, квантовая информатика и коммуникации – все это не полный перечень приложений так называемых «искусственных атомов» – полупроводниковых нанокристаллов.

### КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

Оптические свойства КТ определяются главным образом двумя факторами: шириной запрещенной зоны полупроводникового материала и влиянием квантово-размерных эффектов. Совокупность этих факторов и позволяет изготавливать эффективные компактные излучатели с широкополосным поглощением и узкополосной люминесценцией на заданной длине волны.

Квантово-размерный эффект в КТ связан с пространственным ограничением движения носителей заряда (электронов и дырок) по всем трем направлениям. Такие ограничения приводят к изменению энергетического спектра материала – вместо непрерывного распределения образуются дискретные водородоподобные уровни (рис. 2). По этой причине квантовые точки часто называют искусственными атомами.

Причину возникновения столь кардинальной перестройки энергетической структуры можно понять, если рассмотреть задачу о нахождении электронно-дырочной пары (экситона) внутри потенциальной ямы. Эта задача в общем случае не имеет аналитического решения, однако может быть значительно упрощена при выполнении ряда условий. Так, например, если пренебречь энергией кулоновского взаимодействия электрона



II–VI:  
CdSe, CdS, ZnS, ZnSe, CdTe, HgS

III–V:  
GaN, GaAs, InP, InAs, InGaAs

VI–IV:  
PbSe, PbS, PbTe, SnTe, SnS

II	III	IV	V	VI
5 10,811 <b>B</b> Boron	6 12,011 <b>C</b> Carbon	7 14,007 <b>N</b> Nitrogen	8 15,999 <b>O</b> Oxygen	
13 26,982 <b>Al</b> Aluminium	14 28,086 <b>Si</b> Silicon	15 30,974 <b>P</b> Phosphorus	16 32,065 <b>S</b> Sulfur	
30 65,39 <b>Zn</b> Zinc	31 69,723 <b>Ga</b> Gallium	32 72,64 <b>Ge</b> Germanium	33 74,922 <b>As</b> Arsenic	34 78,96 <b>Se</b> Selenium
48 112,41 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,82 <b>In</b> Indium	50 118,71 <b>Sn</b> Tin	51 121,76 <b>Sb</b> Antimony	52 127,6 <b>Te</b> Tellurium
80 200,59 <b>Hg</b> Mercury	81 204,38 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Lead	83 208,98 <b>Bi</b> Bismuth	

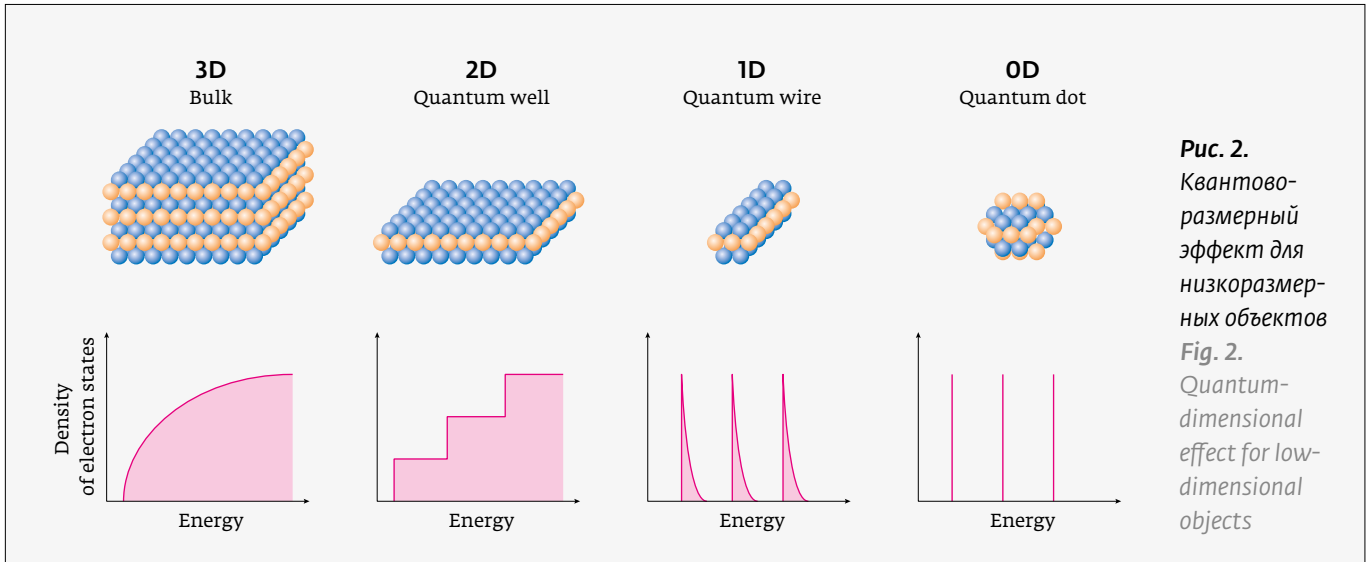
**Рис. 1.** Комбинации химических элементов, из которых возможно создавать различные квантово-размерные структуры

**Fig. 1.** Combinations of chemical elements that make it possible to create various quantum confinement structures

quantum-confinement effects. The combination of these factors makes it possible to produce efficient compact emitters with broadband absorption and narrow-band luminescence at a given wavelength.

The quantum-confinement effect in quantum dots is associated with the spatial restriction of the movement of charge carriers (electrons and holes) in all three directions. Such restrictions lead to a change in the energy spectrum of the material as discrete hydrogen-like levels are formed instead of a continuous distribution (Fig. 2). For this reason, quantum dots are often called artificial atoms.

The reason for such a radical restructuring of the energy structure can be understood if we consider



**Рис. 2.** Квантово-размерный эффект для низкоразмерных объектов  
**Fig. 2.** Quantum-dimensional effect for low-dimensional objects

и дырки  $E_{Coul} = \frac{e^2}{\epsilon_0 |\bar{r}_e - \bar{r}_h|}$  в сравнении с суммарной энергией их размерного квантования (которую можно получить, рассмотрев задачу о нахождении по отдельности электрона и дырки в квантовой яме с бесконечно высокими стенками), то можно записать выражение для энергии экситона в КТ следующим образом:

$$E_g^{eff} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right], \quad (1)$$

где  $E_g^{bulk}$  – ширина запрещенной зоны объемного кристалла,  $n$  и  $l$  – главное и орбитальное квантовые числа электронов (дырок),  $k_{n,l}$  –  $n$ -й корень функции Бесселя  $l$ -ого порядка,  $R$  – радиус КТ,  $m_e^*$  и  $m_h^*$  – эффективные массы электрона и дырки соответственно. Данное приближение носит название «сильного конфинмента», его применимость тесно связана с понятием радиуса экситона Бора  $R_{ex}$ . Условия малости кулоновского взаимодействия эквивалентно условию  $R \ll R_{ex}$ , а потому, зная значения  $R$  и  $R_{ex}$ , возможно оценить корректность использования уравнения (1). Для более корректного анализа экспериментальных спектров люминесценции и комбинационного рассеяния в КТ желательно учитывать кулоновское взаимодействие. Это можно реализовать, добавив в уравнение (1) слагаемое:  $E_{Coul} = -\zeta \frac{e^2}{\epsilon_0 R}$  где  $\zeta \approx 1$ .

Противоположный режим, соответствующий условию  $R \gg R_{ex}$ , носит название «слабого конфинмента» и фактически предполагает рассмотрение задачи об экситоне Ванье-Мотта в потенциальной яме (это уже двухчастичная задача в отличие от рассмотрения сильного конфинмента). Как видно

the problem of an electron-hole pair (exciton) inside a potential well. In general, this task does not have an analytical solution, but it can be strongly simplified if a number of requirements is satisfied. So, for example, if we neglect the energy of the Coulomb

interaction of an electron and a hole  $E_{Coul} = \frac{e^2}{\epsilon_0 |\bar{r}_e - \bar{r}_h|}$  in

comparison with the total energy of their dimensional quantization (which can be obtained by considering independently the problems of an electron and a hole in a quantum well with infinitely high walls), then we can write an expression for the exciton energy in quantum dots as follows:

$$E_g^{eff} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right]. \quad (1)$$

where  $E_g^{bulk}$  is a bulk crystal band gap,  $n$  and  $l$  are the main and orbital quantum numbers of electrons (holes),  $k_{n,l}$  is the  $n$ -th root of the Bessel function of the  $l$ -th order,  $R$  is a quantum dot radius,  $m_e^*$  and  $m_h^*$  are the effective masses of the electron and hole, respectively. This approximation is called “strong confinement”, its applicability is closely related to the concept of the Bohr exciton radius  $R_{ex}$ . The conditions for the smallness of the Coulomb interaction are equivalent to the condition  $R \ll R_{ex}$ , and therefore, knowing the values of  $R$  and  $R_{ex}$ , it is possible to evaluate the correctness of using Equation (1). For a more correct analysis of the experimental luminescence and Raman scattering spectra in the quantum dots, however, taking into account the Coulomb interaction is still desirable. Accordingly, a summand should be added to Equation (1)  $E_{Coul} = -\zeta \frac{e^2}{\epsilon_0 R}$ , where  $\zeta \approx 1$ .

из табл. 1, условие  $R \gg R_{ex}$  достаточно редко выполняется для реальных КТ, имеющих характерные размеры порядка единиц (реже – десятков) нм.

Гораздо чаще встречается так называемый «промежуточный конфайнмент», рассмотрение которого требует дополнительных предположений. Так, например, в работе [9] при рассмотрении нанокристаллов CdS и CuVg было предложено считать, что легкий электрон свободно движется по всему объему КТ, в то время как куда более массивная дырка покоится в его центре.

Хотя в общем случае вычисление энергии экситона затруднительно, уравнение (1) дает возможность качественно объяснить закономерности спектральных свойств КТ. Так, например, уменьшение радиуса КТ  $R$  приводит к увеличению величины эффективной запрещенной зоны и соответствующему сдвигу максимума полосы люминесценции в коротковолновую область (см. рис. 3), а также появлению более выраженных пиков в спектрах поглощения.

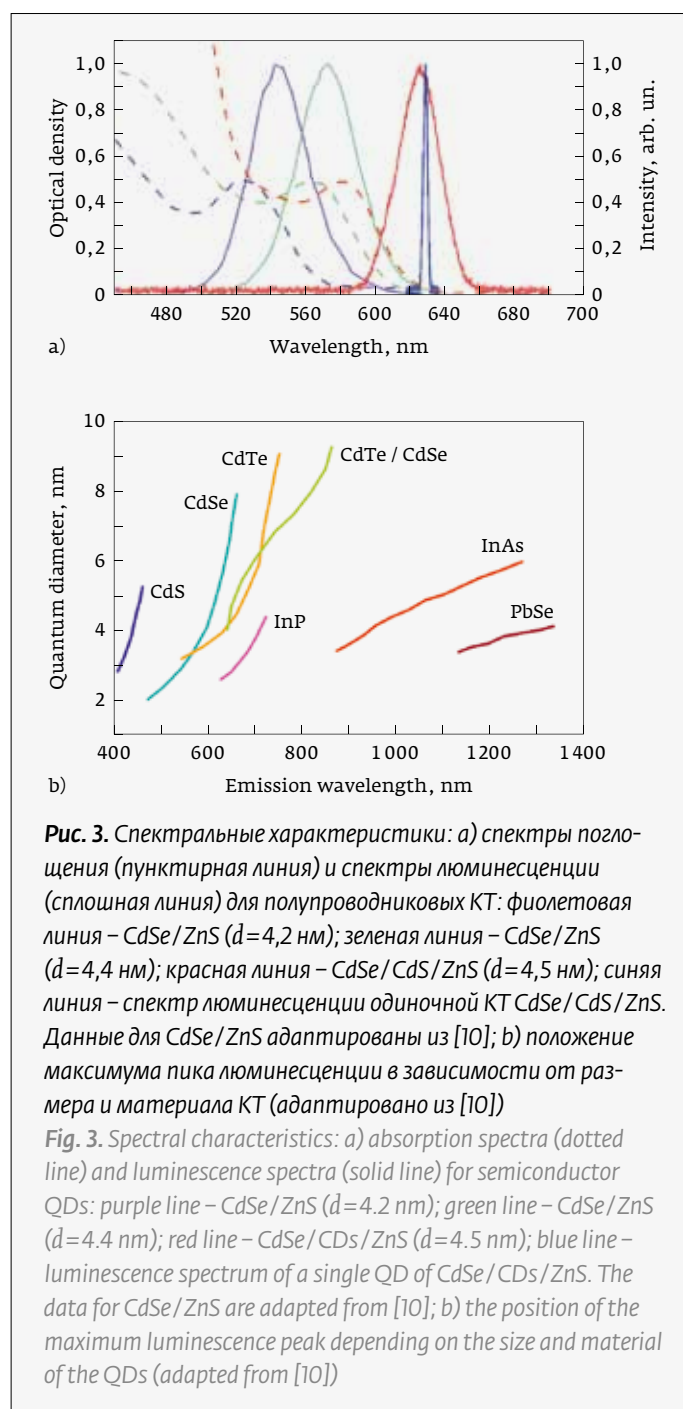
Отдельно необходимо отметить КТ типа ядро-оболочка (англ. *core-shell*). Оболочки выполняют роль пассиватора ядра, снижая число поверхностных дефектов. Подобные дефекты, как считается, негативно влияют на оптические свойства КТ, приводя к уменьшению квантового выхода, возникновению паразитной рекомбинационной люминесценции и явления мерцания люминесценции. КТ типа *core-shell* можно условно разделить на два типа. Первый, получивший наибольшее распространение, представляет из себя ядро из узкозонного полупроводника, покрытое широкозонной оболочкой (например, CdSe/ZnS). В такой КТ носители заряда локализованы в ядре. Второй тип (например CdTe/CdSe) отличается смещенными относительно друг друга краями запрещенных зон ядра и оболочки. В таких КТ электроны и дырки уже не локализованы в ядре и находятся в разных частях нанокристалла, что приводит к возрастанию времени люминесценции, в то же время значительное уменьшение эффективной запрещенной зоны позволяет сдвинуть максимум испускания в красную область.

Квантово-размерный эффект проявляется при уменьшении хотя бы одного из геометрических размеров вещества до десятков нанометров (рис. 4). В этих условиях электронная под-

**Таблица 1.** Ширина запрещенной зоны и боровский радиус для некоторых полупроводников (источник [8])

**Table 1.** Bandgap width and Bohr radius for some semiconductors (source [8])

Полупроводник Semiconductor	ZnS	CdS	CdSe	InP	PbS	InAs
Ширина запрещенной зоны, эВ Bandgap width, eV	3,8	2,5	1,8	1,3	0,4	0,35
Радиус экситона Бора, нм Radius of Bohr exciton, nm	1,02	2,7	5,8	11,3	18	0,35



**Рис. 3.** Спектральные характеристики: а) спектры поглощения (пунктирная линия) и спектры люминесценции (сплошная линия) для полупроводниковых КТ: фиолетовая линия – CdSe/ZnS ( $d=4,2$  нм); зеленая линия – CdSe/ZnS ( $d=4,4$  нм); красная линия – CdSe/CdS/ZnS ( $d=4,5$  нм); синяя линия – спектр люминесценции одиночной КТ CdSe/CdS/ZnS. Данные для CdSe/ZnS адаптированы из [10]; б) положение максимума пика люминесценции в зависимости от размера и материала КТ (адаптировано из [10])

**Fig. 3.** Spectral characteristics: a) absorption spectra (dotted line) and luminescence spectra (solid line) for semiconductor QDs: purple line – CdSe/ZnS ( $d=4.2$  nm); green line – CdSe/ZnS ( $d=4.4$  nm); red line – CdSe/CdS/ZnS ( $d=4.5$  nm); blue line – luminescence spectrum of a single QD of CdSe/CdS/ZnS. The data for CdSe/ZnS are adapted from [10]; b) the position of the maximum luminescence peak depending on the size and material of the QDs (adapted from [10])

система становится дискретной. Еще позже стало понятно, что степень дискретности можно управлять при помощи химических методов, меняя размеры и форму структур. Благодаря этому эффекту спектры люминесценции полупроводниковых нанокристаллов размером от единиц до нескольких десятков нанометров перекрывают видимый и ближние ультрафиолетовый (УФ) и инфракрасный (ИК) диапазон [12].

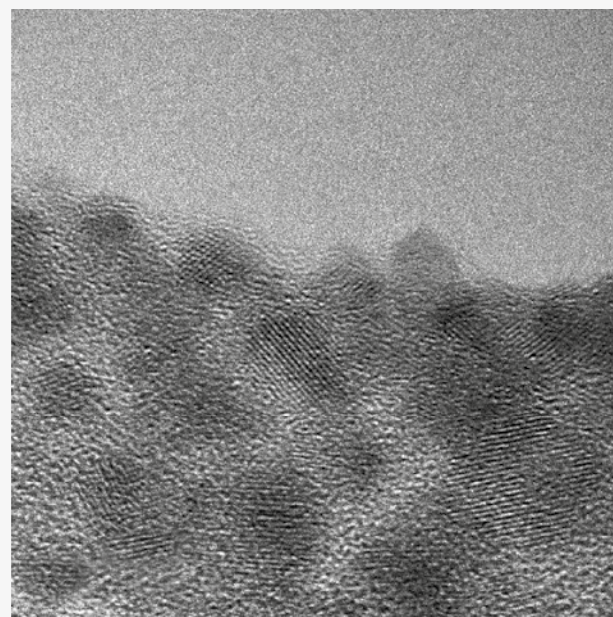
Квантово-размерный эффект характерен не только для частиц с ограничением размеров. Эффект возникает также при смене материала, из которого частица синтезирована, а также при приложении внешних полей и добавлении различных химических примесей, дополнительных оболочек и т. п. Квантово-размерный эффект проявляется при возникновении внутри наноструктуры сил электронного взаимодействия (в т. ч. локальных полей), кристаллической структуры. Возможность комбинировать различные материалы в единой наноструктуре открывает широкие возможности для прикладного применения. Среди многочисленных примеров можно отметить комбинирование магнитных и оптических свойств в одной наночастице FePt/PbSe [13] или синтез наноструктуры Co/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из двух различных магнитных материалов [14]. В качестве альтернативного подхода возможно использовать инертные материалы для повышения стабильности наноструктур. Примером такого подхода может являться работа [15], авторы которой поместили квантовые точки в аморфный диоксид кремния.

Принципиально важно развивать новые методы синтеза наноструктур для получения объектов сложной заданной формы, т. к. развитая структура на атомарном уровне также вносит свой вклад в свойства материала. Совершенствование методологической и экспериментальной базы делает возможным изучение процессов, происходящих на уровне одиночных молекул и атомов [16], что, в свою очередь, вносит огромный вклад в фундаментальную область физических знаний.

### МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ТИПЫ И МОРФОЛОГИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Существует целый ряд методов синтеза полупроводниковых нанокристаллов: эпитаксия, коллоидный синтез, лазерная абляция, химическая самосборка, рост в мезофазе жидкокристаллических материалов и др.

На сегодняшний день наибольшее распространение получили две методики получения КТ: метод коллоидного синтеза и эпитаксиальный метод.



10 нм

**Рис. 4.** Изображение квантовых точек core-shell CdSe/CdS/ZnS, полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 [11]

**Fig. 4.** Image of core-shell CdSe/CdS/ZnS quantum dots made with the JEM-2010 transmission electron microscope [11]

The opposite situation corresponding to the condition  $R \gg R_{ex}$ , is called “weak confinement” and actually involves considering the Vanier-Mott exciton problem in a potential well (this is already a two-particle problem, in contrast to considering a strong confinement). As can be seen from Table 1, the condition  $R \gg R_{ex}$  is rarely fulfilled for real quantum dots, which have characteristic dimensions of the order unity that are less than tens of nm.

Much more common is the so-called “intermediate confinement”, the consideration of which requires additional assumptions. For instance, in the paper [9] when considering CdS and CuBr nanocrystals, it was proposed to assume that a light electron moves freely throughout the entire volume of the quantum dot, while a much more massive hole rests in its center.

Although in the general case it is difficult to calculate the exciton energy, Equation (1) is able to qualitatively explain the regularities of the spectral properties of the quantum dots. For example, a decrease in the quantum dot radius  $R$  leads to an increase in the effective band gap and a corresponding shift of the



Эпитаксиальное изготовление КТ можно осуществить двумя методами: с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии [17] и с помощью МОС-гидридной (англ. – MOCVD) газофазной эпитаксии [18]. В этих процессах КТ формируются, как правило, в тонких полупроводниковых слоях, выращенных на хорошо очищенных монокристаллических подложках. Необходимое условие для роста – различные постоянные решеток подложки и наращиваемой пленки.

Молекулярно-лучевая эпитаксия представляет собой усовершенствованную разновидность метода термического напыления материалов в условиях сверхвысокого вакуума. Рост КТ происходит на монокристаллических подложках благодаря наличию направленного потока атомов или молекул, испаряемых или сублимируемых со специально подготовленных источников, размещенных в специальных изотермических камерах – т.н. эффузионных ячейках. Количество эффузионных ячеек определяется составом выращиваемых КТ и наличием легирующих примесей.

При использовании метода МОС-гидридной газофазной эпитаксии рост полупроводникового слоя обеспечивается осаждением на подложку продуктов термического разложения молекул органических газов, содержащих необходимые химические элементы. В отличие от молекулярно-лучевой эпитаксии процесс происходит при умеренных давлениях. Кристаллизация материала происходит на нагретой подложке в реакторе с холодными стенками при пропускании над ней однородной смеси газореагентов с газом-носителем. В результате разложения газа на составляющие на горячей поверхности, на подложке образуется пленка из требуемого полупроводникового материала.

Свойства КТ, полученных с помощью эпитаксии, зависят от многих факторов: от степени чистоты используемых материалов, их физико-химических свойств, наличия дефектов на кристаллической подложке, температуры, при которой осуществляется процесс. Как правило, средняя монодисперсность получаемых частиц не превышает 3%. К недостаткам нанокристаллов, выращенных таким способом, можно отнести ограниченность их применения, обусловленную свойствами твердых, зачастую непрозрачных подложек. Данный недостаток особенно ярко проявляется при использовании КТ в качестве инструмента для биосенсорики и медицинской нанодиагностики.

Современный метод коллоидного синтеза берет свое начало в пионерских работах С. Murray и М. Wawendi с соавторами [19]. Коллоидный син-

maximum of the luminescence band to the short-wavelength region (see Fig. 3), as well as the appearance of more pronounced peaks in the absorption spectra.

The core-shell quantum dots should be noted separately. Shells act as a core passivator, reducing the number of surface defects on the core. Such defects are believed to negatively affect the optical properties of quantum dots, leading to a decrease in quantum yield, the occurrence of parasitic recombination luminescence, and the phenomenon of luminescence blinking. Quantum dots of the core-shell type can be divided into two types. The first type, which is the most widespread, is a core of a narrow-band semiconductor covered with a wide-band shell (for example, CdSe/ZnS). In such a quantum dot, the charge carriers are localized in the core. The second type (for example, CdTe/CdSe) is distinguished by the edges of the forbidden zones of the core and shell shifted relative to each other. In such quantum dots, electrons and holes are no longer localized in the cores and are located in different parts of the nanocrystal, which leads to an increase in the luminescence time, at the same time, a significant decrease in the effective bandgap allows shifting of the emission maximum to the red wavelength.

The quantum confinement effect is manifested when at least one of the geometric dimensions of a substance is reduced to tens of nanometres (Fig. 4.). Under these conditions, the electronic subsystem becomes discrete. Even later it became clear that the degree of discreteness can be controlled using chemical methods, changing the size and shape of structures. Due to this effect, semiconductor nanocrystals ranging in size from units to several tens of nanometres are capable of blocking the entire visible and near ultraviolet (UV) and infrared (IR) regions with their radiation [12].

The quantum confinement effect is characteristic not only for particles with a limited size. The effect also occurs when the material from which the particle is synthesized is changed, as well as when external fields are applied and various chemical impurities, additional shells, etc. are added. The quantum confinement effect manifests itself when electronic interaction forces (including local fields) of crystal structure occur inside the nanostructure. The ability to combine different materials in a single nanostructure provides a great opportunity for application. Numerous examples include the combination of magnetic and optical properties in a single FePt/PbSe nanoparticle [13] or the synthesis of a Co/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructure from two different magnetic materials [14].



тез позволяет получать наноструктуры различных форм, размеров и составов [20].

В общем случае при коллоидном синтезе используемые реагенты помещают в растворитель, где при высоких температурах (200–360 °С, более точное название метода – высокотемпературный металлоорганический синтез) происходит нуклеация и рост кристаллов. В качестве растворителей применяются сложные органические соединения: триоктилфосфид (ТОР), триоктилфосфидоксид (ТОРО), трибутилфосфин (ТБР), триоктилфосфилоселенид (ТОРСе) [19]. В частности, для создания квантовых точек CdSe растворитель ТОРО разогревается до 360 °С в атмосфере аргона, после чего с помощью шприца в него инъецируется раствор смеси солей кадмия и селена [21]. Данный метод позволяет контролировать размер нанокристалла в режиме реального времени путем измерения длины волны люминесценции [22].

Данный метод широко применяется для синтеза квантовых точек, покрытых оболочкой из широкозонного полупроводника (КТ типа ядро/оболочка, англ. *core-shell*). Дело в том, что на оптические свойства (в частности на величину квантового выхода люминесценции) полупроводниковых нанокристаллов оказывают влияние возникающие в процессе синтеза поверхностные дефекты. Такие дефекты играют роль безызлучательных центров рекомбинации, их значительное количество вызывает серьезное уменьшение квантового выхода. Для ликвидации поверхностных дефектов вокруг ядра из одного полупроводника наращивается тонкая оболочка из другого полупроводника, как правило, с более широкой запрещенной зоной (например для ядра CdSe используется оболочка из ZnS). Наличие такой оболочки позволяет предотвратить фотохимическую деградацию ядра, существенно повысить квантовый выход [23]. Отдельное место занимают т. н. рекомбинационные КТ, обладающие широким спектром люминесценции, сдвинутым в красную область спектра вследствие наличия большого количества дефектов в структуре [24]. Большой потенциал в прикладном использовании ожидается при связывании КТ с органическими (макро)молекулами, где удастся реализовать эффективный перенос энергии [25–27].

### ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Хотя уравнение (1) позволяет в первом приближении оценить ширину эффективной запрещенной зоны, а значит, и длину волны люминесценции КТ, эксперименты показывают, что спектральные свой-

As an alternative approach, inert materials can be used to increase the stability of nanostructures. An example of such an approach is the paper [15], the authors of which placed quantum dots in amorphous silicon dioxide.

It is fundamentally important to develop new methods for the synthesis of nanostructures to obtain objects of a complex predetermined shape, because the developed structure at the atomic level also contributes to the properties of the material. The improvement of the methodological and experimental base makes it possible to study the processes occurring at the level of single molecules and atoms [16], which in turn makes a huge contribution to the fundamental field of physical knowledge.

### SYNTHESIS METHODS, TYPES AND MORPHOLOGY OF QUANTUM DOTS

There are a number of methods for the synthesis of semiconductor nanocrystals, which are epitaxy, colloidal synthesis, laser ablation, chemical self-assembly, the mesophase growth in liquid crystal materials, etc.

To date, two methods of obtaining quantum dots have become the most frequent practice: the method of colloidal synthesis and the epitaxial method.

Epitaxial production of quantum dots can be carried out using two methods: molecular beam epitaxy [17] and metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) [18]. As a rule, in these processes, quantum dots are formed in thin semiconductor layers grown on well-purified single crystal substrates. A necessary condition for growth is the various constants of the lattices of the substrate and the film being built up.

Molecular beam epitaxy is an improved version of the method of thermal spraying of materials in ultrahigh vacuum conditions. Quantum dots grow on monocrystalline substrates due to the directed flow of atoms or molecules evaporated or sublimated from specially prepared sources placed in special isothermal chambers – the so-called effusion cells. The number of effusion cells is determined by the composition of the quantum dots grown and the presence of alloying impurities.

When using the metal-organic chemical vapour deposition method, the growth of the semiconductor layer is ensured by the deposition of thermal decomposition products of organic gas molecules that contain the necessary chemical elements on the substrate. Unlike molecular beam epitaxy, the process occurs at moderate pressures. The crystallization of the material occurs on a heated substrate in a reac-





ства нанокристаллов могут существенно отличаться, если имеет место различие в их локальном окружении. Здесь необходимо отметить, что наличие определенного локального окружения нанокристаллов зачастую продиктовано особенностями их практического использования. Квантовые точки могут тесно соседствовать с проводящими полимерами в фотодиодах [28], металлическими подложками и наночастицами в фотовольтаических элементах [29, 30], кварцевыми подложками в полевых транзисторах [31]. Использование КТ в качестве средств биовизуализации подразумевает обязательную модификацию поверхности при помощи биосовместимых полимеров [32, 33], фосфолипидных мицелл [34], наночастиц диоксида кремния [35].

Одним из важных и практически значимых свойств квантовых точек является зависимость их спектральных характеристик от различных параметров, присущих как самим КТ, так и внешнему окружению. Спектральные свойства КТ зависят от их размеров, формы, состава и концентрации в ансамбле. Кроме того, на спектры КТ оказывают влияние температура, давление и матрица, в которую помещены КТ. Указанные обстоятельства дают возможность управлять спектральными свойствами КТ и материалов на их основе. С другой стороны, КТ сами становятся эффективными сенсорами различных параметров окружения. Например, КТ могут выступать в качестве сенсоров магнитного поля [36].

Изучение температурно-зависимых спектров люминесценции КТ может дать большой объем информации о параметрах электрон-фононного взаимодействия, а также о влиянии матрицы на эти параметры. Исследуются температурные зависимости параметров спектров люминесценции наноконструкций: положение максимума, соответствующее ширине запрещенной зоны (энергии экситона), и ширина спектра. Спектры КТ, как правило, представляют собой симметричные полосы, соответствующие экситонной люминесценции, с шириной порядка десятков нм. В зависимости от матрицы основы композита спектры отличаются положением максимума пика экситонной люминесценции (энергии экситона). При понижении температуры максимумы экситонных полос в спектрах люминесценции смещаются в УФ-область спектра. На рис. 5 показаны температурно-зависимые спектры люминесценции КТ CdSe/CdS/ZnS, помещенных в полимерную матрицу полиизобутилена (ПИБ) (а) и в замороженный толуол (б), в температурном диапазоне 4,2–300 К, а также температурные зависимости положения пика и ширины спектра экситонной люминесценции для CdSe/CdS/ZnS в толуоле.

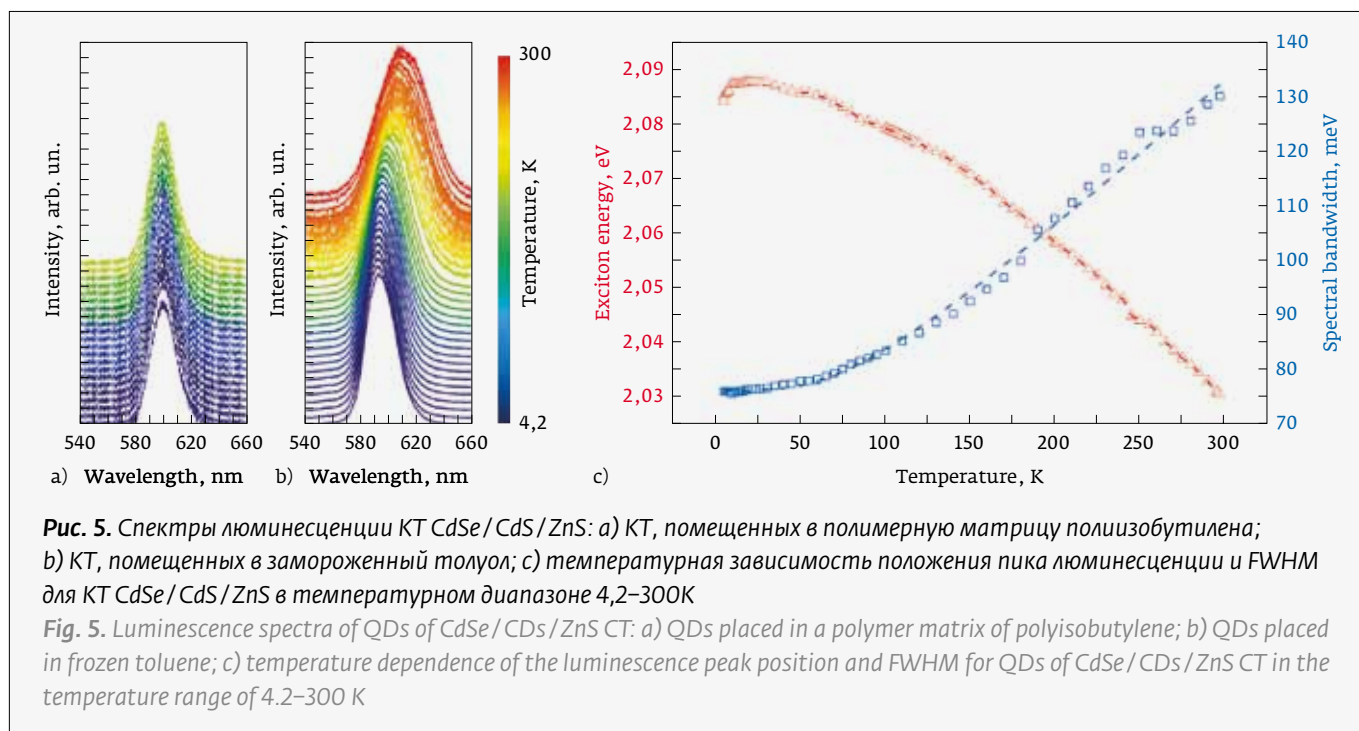
tor with cold walls when a homogeneous mixture of reagent gases with a carrier gas is passed over it. As a result of the decomposition of gas into components on a hot surface, a film of the required semiconductor material is formed on the substrate.

The properties of quantum dots obtained by means of epitaxy depend on many factors: the degree of purity of the materials used, their physic and chemical properties, the presence of defects on the crystalline substrate, the temperature at which the process is carried out. As a rule, the average monodispersity of the obtained particles does not exceed 3%. The disadvantages of nanocrystals grown in this way include the limitations of their use due to the properties of solid, often opaque substrates. This disadvantage is especially pronounced when using quantum dots as a tool for biosensors and medical nanodiagnosics.

The modern method of colloidal synthesis originates in the pioneering works by C. Murray and M. Bawendi et al [19]. Colloidal synthesis makes it possible to obtain nanostructures of various shapes, sizes and compositions [20].

In general, in colloidal synthesis, the reagents used are placed in a solvent, where nucleation and crystal growth occur at high temperatures (200–360 °C, the more accurate name of the method is high-temperature organometallic synthesis). Complex organic compounds are used as solvents: trioctylphosphide (TOP), trioctylphosphidoxide (TOPO), tributylphosphine (TBP), trioctylphosphyl selenide (TOPSe) [19]. In particular, to create CdSe quantum dots, the TOPO solvent is heated to 360 °C in an argon medium. Afterward, a solution of a mixture of cadmium and selenium salts is injected into it with a syringe [21]. This method provides an opportunity to control the size of a nanocrystal in real time by measuring the wavelength of luminescence [22].

This method is widely used to synthesize quantum dots coated with a wide-band semiconductor (core-shell QDs). The fact is that the optical properties (in particular, the quantum yield of luminescence) of semiconductor nanocrystals are influenced by surface defects that occur during synthesis. These defects play the role of non-radiative recombination centres, their significant number causes a serious decrease in the quantum yield. To eliminate surface defects around the core of one semiconductor, a thin shell from another semiconductor is built up, usually with a wider band gap (for example, a ZnS shell is used for the CdSe core). The presence of such a shell makes it possible to prevent photochemical degradation of the nucleus and significantly increase the



Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для нанокомпозитов с КТ можно анализировать в рамках различных моделей, например электрон-фононного взаимодействия [37, 38]. Анализ литературы показывает, что впервые температурная зависимость ширины запрещенной зоны для объемных полупроводников была эмпирически описана Варшни [39] в виде:

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\alpha T^2}{\beta + T}, \quad (2)$$

где  $E_g(0)$  – ширина запрещенной зоны при 0 К,  $\alpha$  – температурный коэффициент,  $\beta$  – параметр, связанный с температурой Дебая.

Однако это соотношение мало информативно в случае исследования параметров электрон-фононного взаимодействия КТ с матрицей [40]. В работе О’Доннела и Чена [41] была выведена аналитическая формула для описания температурной зависимости:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2SE_{LO}}{\exp\left(\frac{E_{LO}}{kT}\right) - 1}, \quad (3)$$

которая содержит дополнительные параметры, характеризующие силу электрон-фононного взаимодействия –  $S$  (фактор Хуанга-Риса) и среднюю энергию фононов при релаксации электронного возбуждения  $E_{LO}$ .

quantum yield [23]. A separate place is occupied by the so-called recombination QDs, which have a wide luminescence spectrum shifted to the red wavelength of the spectrum due to the presence of a large number of defects in the structure [24]. A great potential in applied use is expected when binding QDs with organic (macro)molecules, where energy can be transferred efficiently [25–27].

### OPTICAL AND SPECTRAL CHARACTERISTICS

Although Equation 1 provides an opportunity to estimate the width of the effective band gap in the first approximation, and hence the wavelength of the luminescence of QDs, experiments show that the spectral properties of nanocrystals can differ significantly if there is a difference in their local environment. It should be noted herewith that the properties of the environment of nanocrystals are often dictated by the peculiarities of their practical use. Quantum dots can closely coexist with conductive polymers in photodiodes [28], metal substrates and nanoparticles in photovoltaic cells [29, 30], quartz substrates in field effect transistors [31]. The use of QDs as a means of bioimaging implies mandatory modification of the surface with the help of biocompatible polymers [32, 33], phospholipid micelles [34], silicon dioxide nanoparticles [35].

One of the important and practically significant properties of quantum dots is that their spectral characteristics depend on various parameters inherent in



Описывая полученные в эксперименте температурные зависимости энергии экситона с помощью указанной формулы, можно получить значения параметров электрон-фононного взаимодействия для КТ в разных матрицах (см. табл. 2).

Полученные значения  $S$  довольно сильно отличаются для разных образцов, т.е. наличие окружающей матрицы сильно влияет на параметры электрон-фононного взаимодействия. Значения  $E_{LO}$  для разных образцов также отличаются, что может свидетельствовать о заметном эффекте гибридизации колебательных (фононных) мод - взаимодействию излучающего ядра квантовой точки не только с локальными фононами КТ, но и с фононами матрицы. Различия в параметрах электрон-фононного взаимодействия приводят к заметному изменению эффективной частоты локального фонона, что свидетельствует о сильном влиянии динамики матрицы на спектральные и люминесцентные свойства КТ. Это особенно заметно по поведению температурной зависимости ширины запрещенной зоны для КТ в замороженных растворах вблизи температуры фазовых переходов (например при стекловании).

Анализ температурно-зависимых спектров люминесценции является косвенным методом получения информации о параметрах локализованных фононов. Для подтверждения полученных данных можно выполнить дополнительные измерения методами колебательной спектроскопии [42], в частности методом комбинационного рассеяния света (КРС) [11, 38]. В указанных работах для КТ в разных матрицах в низкочастотных спектрах КРС были обнаружены полосы, частоты которых соответствуют оценкам величины  $E_{LO}$  по спектрам люминесценции. Таким образом, КТ могут быть использованы в качестве эффективных и чувствительных сенсоров температуры и локальной колебательной динамики в различных матрицах.

Исследования показывают, что спектральные свойства нанокompозита сильно зависят от концентрации КТ. Например, в [46] установлено, что

**Таблица 2.** Параметры электрон-фононного взаимодействия КТ в разных матрицах

**Table 2.** Parameters of electron-phonon interaction of QDs in different matrices

КТ (матрица) QD (matrix)	Размер КТ, нм Size of QD, nm	$E_g(0)$ , eV	$S$	$E_{LO}$ , meV	Ссылка Link
CdSe/CdS/ZnS (ПИБ) CdSe/CdS/ZnS (PIB)	4,5 (3-7)	2,10	1,31	21,1	[38]
CdSe/CdS/ZnS (толуол) CdSe/CdS/ZnS (toluene)	4,5 (3-7)	2,07	2,66	22,8	
CdSe/CdS/ZnS (на подложке) CdSe/CdS/ZnS (on the substrate)	4,5 (3-7)	2,09	1,67	21,4	
CdSe (ЖК октаноат) CdSe (octanoate liquid crystal)	1,8	2,78	7,1	71	[37]
	2,3	2,48	4,1	46	
CdSe/CdS (на подложке) CdSe/CdS (on the substrate)	2,3	2,24	1,7	26	[43]
	3,3	2,13	1,57	23	
CdSe (полилаурил-метакрилат) CdSe (polylauryl methacrylate)	3,0	2,17	-	25	[44]
CdSe (объемный материал) CdSe (bulk material)	-	1,757	-	-	[45]

both the QDs and the external environment. The spectral properties of QDs depend on their size, shape, composition, and concentration in the ensemble. In addition, the spectra of QDs are influenced by temperature, pressure and the matrix in which the QDs are placed. These circumstances make it possible to control the spectral properties of QDs and materials based on them. On the other hand, QDs themselves become effective sensors of various environmental parameters. For example, QDs can act as magnetic field sensors [36].

The study of temperature-dependent luminescence spectra of QDs can provide a large amount of information about the parameters of the electron-phonon interaction, as well as about the influence of the matrix on these parameters. The temperature dependences of the parameters of the luminescence spectra of nanocomposites are investigated: the maximum position that corresponds to the width of the band-gap (exciton energy) and the spectrum width. As a rule, spectra of QDs are symmetrical bands corresponding to exciton luminescence, with a width of the order of tens of nm. Depending on the matrix



с увеличением концентрации КТ в растворе спектр люминесценции смещается в красную область и уширяется. В связи с этим концентрацию КТ необходимо учитывать при проведении исследований и разработке приложений.

В работе [47] была исследована фотолюминесценция одиночных КТ CdSe/CdS/ZnS под действием внешних сил. Экспериментальная установка представляла собой совмещенный атомно-силовой и конфокальный люминесцентный микроскоп. Одиночные КТ были локализованы и подвергнуты серии силовых воздействий с использованием накопника кантилевера атомно-силового микроскопа в качестве поршня нанометрового размера. Таким образом, изменения фотофизических характеристик под действием давления были исследованы на уровне одиночных КТ. В результате исследования было обнаружено, что спектры одиночных КТ смещались либо в сторону более высоких, либо в сторону более низких энергий излучения без каких-либо признаков наличия нескольких линий излучения, индуцированных действием приложенной силы. Направление и величина этих обратимых спектральных сдвигов зависели от ориентации осей нанокристаллов относительно внешней анизотропной силы. Максимальные давления в диапазоне нескольких ГПа, реализованные в данном эксперименте, сравнимы со значениями, получаемыми в оптических камерах с алмазными наковальнями. Средняя величина спектрального сдвига составила около 3,0–3,5 мэВ/ГПа. Полученные результаты свидетельствуют о том, что спектр люминесценции одиночных КТ можно обратимо перестраивать в значительном диапазоне длин волн без ухудшения их характеристик. Это обстоятельство может быть использовано для разработки перестраиваемых источников одиночных фотонов.

Большим потенциалом обладают исследования, связанные с изучением кинетики люминесценции КТ. В работе [48] была исследована возможность использования коллоидных КТ CdSe/ZnS в качестве зондов для исследования их диэлектрического окружения, основываясь на данных о влиянии локального показателя преломления на кинетику флуоресценции этих КТ. Отметим, что подобные исследования по микрорефрактометрии и картированию локальных полей были выполнены с использованием одиночных органических молекул в твердых матрицах [49]. Авторы [48] использовали модель твердых сфер и приближение эффективной среды Бруггемана. В ходе исследования свойства ансамбля КТ в однородном растворе сравнивали с характеристиками одиночных КТ, поме-

basis of the composite, the spectra differ in the position of the maximum peak of exciton luminescence (exciton energy). As the temperature decreases, the maxima of exciton bands in the luminescence spectra shift to the UV region of the spectrum. Fig. 5 shows the temperature-dependent luminescence spectra of QDs of CdSe/CdS/ZnS placed in a polymeric matrix of polyisobutylene (PIB) (a) and in frozen toluene (b), in the temperature range of 4.2–300 K and the temperature dependence of the peak position and width of the exciton luminescence spectrum for CdSe/CdS/ZnS in toluene.

Temperature dependences of the band gap width for nanocomposites with QDs can be analysed within the framework of various models, for example, electron-phonon interaction [37, 38]. An analysis of the literature shows that for the first time the temperature dependence of the band gap width for bulk semiconductors was empirically described by Varshni [39] in the form:

$$E_g(T) = E_g(0) + \frac{\alpha T^2}{\beta + T}, \quad (2)$$

where  $E_g(0)$  is the bandgap width at 0 K,  $\alpha$  is the temperature coefficient,  $\beta$  is the parameter associated with the Debye temperature.

Nevertheless, this ratio is not informative enough in the case of studying the parameters of the electron-phonon interaction of QDs with a matrix [40]. In the paper by O'Donnell and Chen, an [41] analytical formula was derived to describe the temperature dependence:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2SE_{LO}}{\exp\left(\frac{E_{LO}}{kT}\right) - 1}, \quad (3)$$

which contains additional parameters characterizing the strength of the electron-phonon interaction -  $S$  (Huang-Rhys factor) and the average energy of phonons at the relaxation of electronic excitation  $E_{LO}$ .

Describing the temperature dependences of the exciton energy obtained in the experiment using this formula, it is possible to obtain the values of the electron-phonon interaction parameters for QDs in different matrices (see Table 2).

The obtained values of  $S$  are quite different for different samples, i. e. the presence of the surrounding matrix strongly affects the parameters of the electron phonon interaction. The values of  $E_{LO}$  also differ for different samples, which may indicate a noticeable effect of hybridization of vibrational (phonon) modes - the interaction of the emitting nucleus of



щенных внутрь разных диэлектрических матриц. Было установлено, что полученные результаты можно описать в рамках одной модели только при условии, что точечный дипольный излучатель расположен на расстоянии от подложки, которое соответствует геометрии КТ. Далее были проанализированы три теоретические модели, описывающие зависимость скорости спада флуоресценции от локального показателя преломления, и было показано, что классическая модель Лоренца (виртуальной полости) является наиболее подходящей для описания полученных данных. Кроме того, авторы исследовали чувствительность КТ к параметрам окружающей среды, оценив предел обнаружения активного вещества на примере молекул стрептавидина. Таким образом, показано, что КТ могут быть использованы в качестве эффективных сенсоров для исследования параметров локального окружения и способны служить основой для создания наносенсоров для определения содержания различных веществ в ультранизких концентрациях.

### СПЕКТРОМИКРОСКОПИЯ ОДИНОЧНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

При переходе к исследованию одиночных квантовых точек обнаруживаются уникальные эффекты, незаметные при изучении объемных кристаллов полупроводников. Один из таких эффектов – явление мерцания люминесценции, которое возникает при непрерывном лазерном облучении одиночной квантовой точки. Пример такого поведения представлен на рис. 6.

Стохастические переходы между состоянием, в котором квантовая точка излучает люминесценцию (т. н. «оп-состояния») и состоянием, в котором эмиссия прекращается при непосредственном облучении («off-состояния»), уменьшают общий квантовый выход частицы. Данное обстоятельство накладывает ограничения на потенциальные возможности использования полупроводниковых квантовых точек в качестве трековых маркеров и биологических сенсоров и в особенности в качестве источников неклассического света. Многие исследовательские коллективы, проводя независимые исследования, пришли к следующим выводам: чередование оп- и off состояний зависит от размеров квантовых точек, материала из которого они синтезированы, а также конфигурации (квантовая точка, нить, яма, наличие или отсутствие оболочки и т. д.); существование так называемых «серых» состояний – промежуточных состояний, в которых интенсивность люминесценции меньше, чем в оп-состояниях и больше, чем

a quantum dot not only with local phonons QDs, but also with the phonons of the matrix. Differences in the parameters of the electron-phonon interaction lead to a noticeable change in the effective frequency of the local phonon, which indicates a strong influence of matrix dynamics on the spectral and luminescent properties of QDs. This is especially noticeable by the behaviour of the temperature dependence of the band gap width for QDs in frozen solutions near the temperature of phase transitions (for example, during vitrification).

The analysis of temperature-dependent luminescence spectra is an indirect method of obtaining information about the parameters of localized phonons. To confirm the data obtained, additional measurements can be performed by vibrational spectroscopy methods [42], in particular by Raman scattering [11, 38]. In these studies, bands for QDs were found in different matrices in the low-frequency spectra of Raman scattering, the frequencies of which correspond to the estimates of the  $E_{LO}$  value from the luminescence spectra. Therefore, QDs can be used as effective and sensitive sensors of temperature and local oscillatory dynamics in various matrices.

Studies show that the spectral properties of the nanocomposite strongly depend on the concentration of QDs. For example, it was [46] found that with an increase in the concentration of QDs in solution, the luminescence spectrum shifts to the red wavelength and widens. In this regard, the concentration of QDs should be taken into account when conducting research and developing applications.

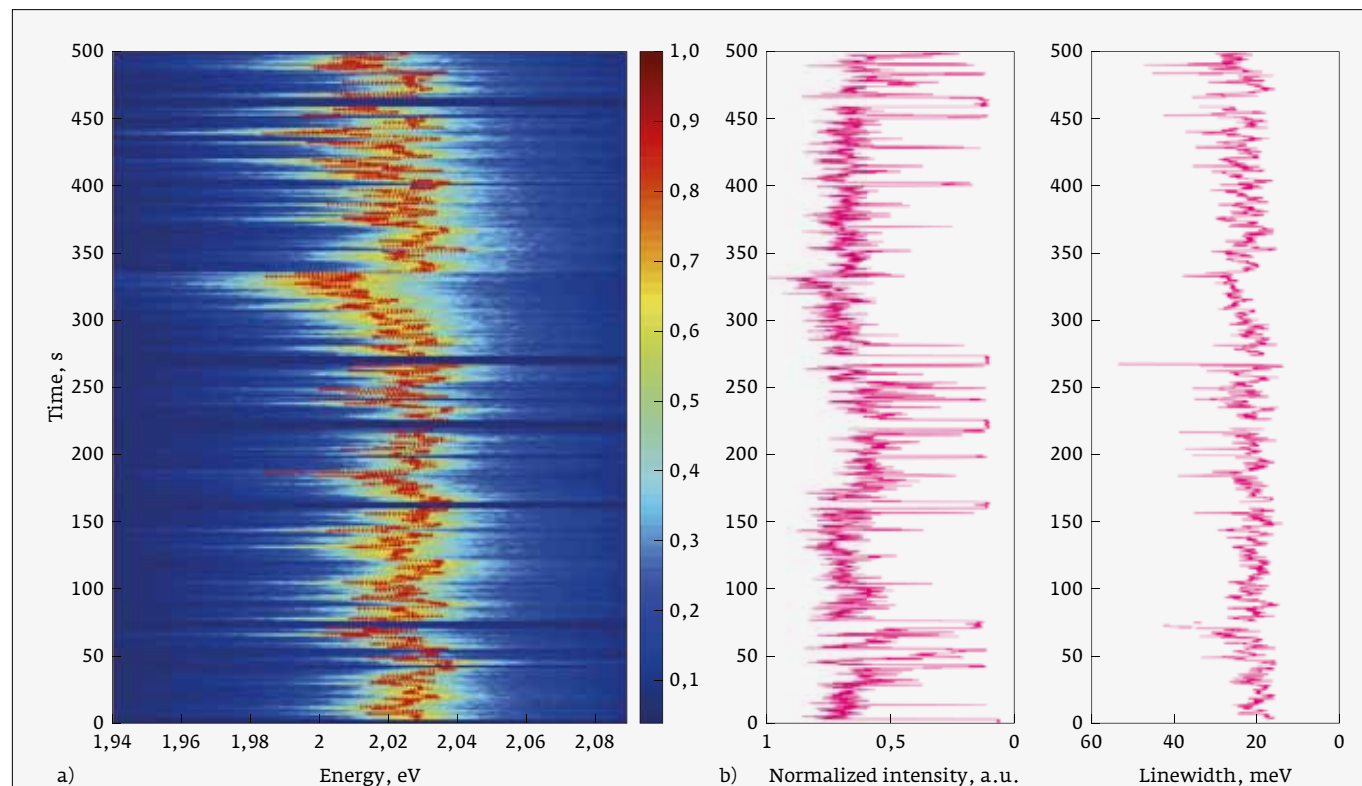
Photoluminescence of single QDs of CdSe/CdS/ZnS under the influence of external mechanical forces was studied in [47]. The experimental setup was a combined atomic force and confocal luminescent microscope. Single QDs were localized and subjected to a series of force effects using the tip of the atomic force microscope cantilever as a nanometer-sized piston. Thus, changes in photophysical characteristics under the influence of pressure were investigated at the level of single QDs. As a result of the study, it was found that the spectra of single QDs shifted either towards higher or lower radiation energies without any signs of the presence of several radiation lines induced by the action of the applied force. The direction and magnitude of these reversible spectral shifts depended on the orientation of the axes of the nanocrystals relative to the external anisotropic force. The maximum pressures in the range of several hPa utilized in this experiment are comparable to the values obtained in optical chambers with dia-

в off-состояниях; на длительность излучательных и безызлучательных состояний влияет интенсивность возбуждающего излучения, а также температура и другие параметры среды, окружающей квантовую точку [50, 51].

Существуют различные подходы к описанию этого явления. Первая модель, описывающая динамику в квантовой точке, была разработана Эфросом и Розеном и получила название «зарядовой» [53]. В результате поглощения фотона квантовой точкой происходит образование электрон-дырочной пары с сильной связью (экситон). В КТ имеются уровни энергии, которые могут занимать электрон и дырка, образующие экситон. Аннигиляция такой e-h пары приводит к излучению фотона люминесценции и переходу квантовой точки в основное состояние. Характерное время жизни экситона, например в КТ CdSe, составляет несколько нс. Кроме того, на поверхности квантовой точки существуют дефекты (нарушение идеальной кристаллической структуры), которые имеют свои

монд anvils. The average value of the spectral shift was about 3.0–3.5 MeV/hPa. The results obtained indicate that the luminescence spectrum of single QDs can be reversibly rearranged in a significant range of wavelengths without deterioration of their characteristics. This circumstance can be used to develop tunable sources of single photons.

Research related to the study of the kinetics of luminescence of QDs shows off its great potential. The paper [48] investigated the possibility of using colloidal QDs of CdSe/ZnS as probes to study their dielectric environment, based on data on the effect of the local refractive index on the fluorescence kinetics of these QDs. It should be noted that similar studies on microrefractometry and mapping of local fields were performed using single organic molecules in solid matrices [49]. The model of solid spheres and the Bruggeman effective medium approximation were used by authors in [48]. In the course of the study, the properties of the QD ensemble in a homogeneous solution were compared with the character-



**Рис. 6.** Спектральная динамика одиночной коллоидной квантовой точки: а) трек флуоресценции одиночной коллоидной КТ CdSe/ZnS (радиус КТ 4,2 нм); б) динамика спектра люминесценции, проявляющего эффект спектральной диффузии, мерцающая люминесценция одиночной КТ (источник Podshivailov et al [52])

**Fig. 6.** Spectral dynamics of a single colloidal quantum dot: a) fluorescence track of a single colloidal QD of CdSe/ZnS CT (QD radius – 4.2 nm); b) dynamics of the luminescence spectrum exhibiting the effect of spectral diffusion, blinking luminescence of a single QD (source Podshivailov et al [52])



долго живущие уровни энергии, отличные от экситонных уровней КТ. Электрон или дырка в результате внутренней ионизации могут быть «захвачены» на эти дефектные уровни (т.н. ловушечные состояния), а в ядре остается нескомпенсированный заряд. Далее при последующем поглощении фотона и рождении  $e-h$  пары становится определяющим процесс Оже-рекомбинации – передача энергии от рекомбинирующей пары нескомпенсированному заряду с последующей безызлучательной релаксацией, таким образом КТ не излучает в ловушечном состоянии. Время пребывания электрона (дырки) в ловушке существенно превышает время, за которое распадается экситон, по этой причине КТ в течение длительного времени (от микросекунд до часов) не излучает люминесценцию (находится в off-состоянии). После туннелирования заряда из ловушки обратно в ядро система переходит в излучательное on-состояние. Данная модель не описывает степенной закон распределения on- и off- временных интервалов, которое было зарегистрировано различными научными командами [54], что учитывают следующие модели.

В модели множественных рекомбинационных центров (МРЦ-модель) [55] рассматривается существование множества центров рекомбинации для носителей заряда. Наличие таких центров рекомбинации приводит к флуктуации скорости безызлучательных переходов, что, в свою очередь, отражается на изменении суммарной интенсивности люминесценции и в результате приводит к эффекту мерцания.

Существует модель, которая получила название «комбинированная», использующая достоинства зарядовой модели и модели туннелирующих двухуровневых систем (ДУС) [56]. Согласно модели переходы из излучательного состояния в безызлучательное состояние связываются с процессами Оже-ионизации и последующей Оже-нейтрализации и/или туннелирования заряда обратно в ядро, аналогично механизму в зарядовой модели. Существование в обеих моделях on и off состояниях переходов с малой амплитудой объясняются исходя из аналогии с моделью двухуровневых систем [57]. Такие переходы обусловлены флуктуацией вероятности безызлучательных переходов, связанные с динамикой атомов на поверхности ядра квантовой точки (что в обобщенном смысле описано в МРЦ-модели). Интересно, что информация может быть получена даже для мерцания с характерными временами, большими, чем «слепые» времена эксперимента и промежутки времени между ними [58].

istics of single QDs placed inside different dielectric matrices. It was found that the results obtained can be described within the framework of a single model only if the point dipole emitter is located at a distance from the substrate that corresponds to the geometry of the QDs. Further, three theoretical models describing the dependence of the fluorescence decay rate on the local refractive index were analysed, and it was shown that the classical Lorentz model (virtual cavity) is the most suitable for describing the data obtained. Added to this is the fact that the authors investigated the sensitivity of QDs to environmental parameters by estimating the detection limit of the active substance using the example of streptavidin molecules. In doing so, it is shown that QDs can be used as effective sensors for studying the parameters of the local environment and serve as a basis for creating nanosensors to determine the content of various substances in ultra-low concentrations.

### SPECTROMICROSCOPY OF SINGLE QUANTUM DOTS

Upon study of single quantum dots, unique effects are discovered that are invisible when studying bulk crystals of semiconductors. One of these effects is the phenomenon of luminescence blinking, which occurs when a single quantum dot undergoes continuous laser irradiation. An example of this behaviour is shown on the Figure 6.

Stochastic transitions between the state, in which the quantum dot emits luminescence (the so-called “on-states”) and the state in which the emission stops under direct irradiation (“off-state”), reduce the total quantum yield of the particle. This circumstance imposes restrictions on the potential use of semiconductor quantum dots as track markers and biological sensors, and especially as non-classical light sources. Many research groups that conduct independent studies came to the following conclusions: alternation of on-state and off-state depend on the size of quantum dots, the material from which they are synthesized, and configuration (quantum dot, thread, well, the presence or absence of shell, etc.). The existence of so-called “grey” states, intermediate states, in which the luminescence intensity is less than that in on-state, and more than in off-state, the duration of radiative and nonradiative states is affected by the intensity of the exciting radiation, and temperature and other parameters of the environment that surrounds a quantum dot [50, 51].

There are various approaches to describing this phenomenon. The first model describing the dynamics in a quantum dot was developed by Efros and



При переходе к спектроскопическим исследованиям эффекта мерцающей люминесценции одиночной квантовой точки стало понятно, что флуктуации интенсивности связаны и с так называемой спектральной диффузией [52]. Это явление, при котором положение спектральной полосы меняется непрерывно между двумя (а иногда и большим количеством) значениями на шкале частот. Динамика такого процесса наблюдается в экспериментах с высоким временным разрешением, а при долговременных исследованиях приводит к значительному уширению спектрального контура люминесценции.

Анализируя такое временное поведение, можно охарактеризовать динамические процессы в одиночной квантовой точке. Описывается такая динамика в рамках модели [52], которая принимает во внимание оба процесса – мерцание люминесценции и спектральную диффузию. В [43], в частности, была разработана модель электрон-фононного взаимодействия с флуктуирующим коэффициентом силы связи, приводящим к синхронному скачкообразному изменению положения и ширины спектра люминесценции (экситонного пика) во времени (рис. 6).

Как видно, при исследовании индивидуальных квантовых точек обнаруживают себя новые уникальные эффекты, незаметные при исследовании ансамбля частиц. Особенности, проявляющиеся только на уровне одиночных объектов, имеют богатейший потенциал для прикладного использования. В частности, фотостабильность и высокий квантовый выход люминесценции обуславливают многочисленные приложения КТ в оптоэлектронике, а высочайшая чувствительность оптико-спектральных характеристик КТ к внешним параметрам позволяет использовать их в качестве спектральных нанозондов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Московского педагогического государственного университета (МПГУ) «Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике» при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (AAAA-A20-120061890084-9) совместно с Центром коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Федерального исследовательского центра РАН «Кристаллография и фотоника». Авторы статьи входят в состав ведущей научной школы РФ «Оптико-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов» (проект НШ-776.2022.1.2).

Rosen and called as “charge model” [53]. Upon absorption of a photon by a quantum dot, an electron-hole (e-h) pair with a strong bond (exciton) is formed. In QDs, there are energy levels that can be occupied by an electron and a hole, which form an exciton. The annihilation of such an e-h pair leads to the emission of a luminescence photon and the transition of the QD to the ground state. The characteristic lifetime of an exciton, for example, in a CdSe QD is several ns. In addition, there are defects on the surface of a quantum dot (violation of the ideal crystal structure), which have their own long-lived energy levels, which are different from the exciton levels of the QD. As a result of internal ionization, an electron or a hole can be “trapped” at these defect levels (so-called trap states), and an uncompensated charge remains in the QD core. Further, with the subsequent absorption of a photon and the creation of an e-h pair, the Auger recombination process becomes decisive – the transfer of energy from the recombining pair to an uncompensated charge with subsequent nonradiative relaxation, thus the QD does not emit in a trapped state. The lifetime of an electron (hole) in the trap significantly exceeds the time during which the exciton decays; for this reason, the QD does not emit luminescence for a long time (from microseconds to hours) (it is in the off state). After tunneling the charge from the trap back to the core, the system goes over to the radiative on-state. This model does not describe the power law of the distribution of on- and off-time intervals, which was recorded by various scientific teams [54], which is taken into account by the following models

In the model of multiple recombination centres (MRC model) [55], the existence of multiple recombination centres for charge carriers is considered. The presence of such recombination centres leads to fluctuations in the rate of nonradiative transitions, which in turn affects the change in the total luminescence intensity and as a result leads to the flicker effect.

There is a model that was named as combined, using the advantages of the charge model and model of the tunneling two-level systems (TLS) [56]. According to the model, transitions from the radiative state to the non-radiative state are associated with the processes of Auger ionization and subsequent Auger neutralization and/or tunnelling of the charge back into the nucleus, similar to the mechanism in the charge model. The existence of low-amplitude transitions in both on and off states is explained by analogy with the TLS model [57]. Such transitions are caused by fluctuations in the probability of nonradiative transitions associated with the dynamics of atoms on the





Уникальные фото-физические свойства квантовых точек открывают путь к широкому кругу приложений (источники света, биомаркеры, лазеры, нелинейные преобразователи света, фотовольтаические элементы и т. п.), что будет рассмотрено в продолжении обзора в следующем номере журнала ФОТОНИКА.

## REFERENCES

1. **Ekimov A. I., Onushchenko A. A.** Kvantoviy razmernyy effekt v trekhmernykh mikrokrystalлах poluprovodnikov. *Pis'ma v ZHETF*. 1981;34:363–6. **Екимов А. И., Онущенко А. А.** Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников. *Письма в ЖЭТФ*. 1981;34:363–6.
2. **Rossetti R., Nakahara S., Brus L. E.** Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. *The Journal of Chemical Physics*. 1983;79(2):1086–8. DOI: 10.1063/1.445834.
3. **Efros A. L., Efros A. L.** Mezkhonnoe pogloshchenie sveta v poluprovodnikovom share. *FTP*. 1982;16(7):1209–14. **Эфрос А. Л., Эфрос А. Л.** Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. *ФТП*. 1982;16(7):1209–14.
4. **Reed M. A., Randall J. N., Aggarwal R. J., Matyi R. J., Moore T. M., Wetsel A. E.** Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. *Phys Rev Lett*. 1988;60(6):535–7. DOI: 10.1103/PhysRevLett.60.535.
5. **Brus L. E.** Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*. 1984;80(9):4403–9. DOI: 10.1063/1.447218.
6. **Henglein A.** Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem Rev*. 1989;89(8):1861–73. DOI: 10.1021/cr00098a010.
7. **Alivisatos A. P.** *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*. *Science*. 1996;271(5251):933–7. DOI: 10.1126/science.271.5251.933.
8. **Baldereschi A., Lipari N. C.** Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands. *Physical Review B*. 1971;3(2):439–51. DOI: 10.1103/PhysRevB.3.439.
9. **Ekimov A. I., Efros A. L., Ivanov M. G., Onushchenko A. A., Shumilov S. K.** Donor-like exciton in zero-dimension semiconductor structures. *Solid State Commun.* 1989;69(5):565–8. DOI: 10.1016/0038-1098(89)90242-1.
10. **Gerion D., Pinaud F., Williams S. C., Parak W. J., Zanchet D., Weiss S. et al.** Synthesis and Properties of Biocompatible Water-Soluble Silica-Coated CdSe/ZnS Semiconductor Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001;105(37):8861–71. DOI: 10.1021/jp0105488.
11. **Karimullin K. R., Arzhanov A. I., Eremchev I. Y., Kulnitskiy B. A., Surovtsev N. V., Naumov A. V.** Combined photon-echo, luminescence and Raman spectroscopies of layered ensembles of colloidal quantum dots. *Laser Physics*. 2019;29(12). DOI: 10.1088/1555-6611/ab4bdb.
12. **Norris D. J., Efros A. L., Rosen M., Bawendi M. G.** Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Physical Review B*. 1996;53(24):16347–54. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.16347.
13. **Cozzoli P. D., Pellegrino T., Manna L.** Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures. *Chem Soc Rev*. 2006;35(11):1195–208. DOI: 10.1039/b517790c.
14. **Casavola M., Falqui A., Garcia M. A., Garcia-Hernandez M., Giannini C., Cingolani R. et al.** Exchange-coupled bimagnetic cobalt/iron oxide branched nanocrystal heterostructures. *Nano Lett*. 2009;9(1):366–76. DOI: 10.1021/nl803151n.
15. **Koole R., van Schooneveld M. M., Hilhorst J., de Mello Donegá C., Hart D. C. t., van Blaaderen A. et al.** On the Incorporation Mechanism of Hydrophobic Quantum Dots in Silica Spheres by a Reverse Microemulsion Method. *Chem Mater*. 2008;20(7):2503–12. DOI: 10.1021/cm703348y.
16. **Dahlberg P. D., Perez D., Su Z., Chiu W., Moerner W. E.** Cryogenic Correlative Single-Particle Photoluminescence Spectroscopy and Electron Tomography for Investigation of Nanomaterials. *Angew Chem*. 2020;132(36):15772–8. DOI: 10.1002/ange.202002856.
17. **Cho A. Y., Arthur J. R.** Molecular beam epitaxy. *Prog Solid State Chem*. 1975;10:157–91. DOI: 10.1016/0079-6786(75)90005-9.
18. **Stringfellow G. B.** *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy. Theory and Practice*: Academic Press; 1999.

surface of the nucleus of a quantum dot (which, in a generalized sense, is described in the MRC model). It is interesting that information can be extracted even for blinking characteristic times longer than both blind times and time slots between them. [58]

When spectroscopic studies of the effect of blinking luminescence of a single quantum dot were under way, it became clear that intensity fluctuations are also associated with the so-called spectral diffusion [52]. This is a phenomenon in which the position of the spectral band changes continuously between two (and sometimes more) values on the frequency scale. The dynamics of this process is observed in experiments with high temporal resolution, with long-term studies leading to a significant broadening of the luminescence spectral contour.

Such temporal behaviour analysis provides an opportunity to characterize dynamic processes in a single quantum dot. Such dynamics is described within the framework of a model [52] that takes into account both processes – luminescence blinking and spectral diffusion. In [43], in particular, a model of electron-phonon interaction with a fluctuating coupling strength coefficient was developed, which leads to a synchronous abrupt change in the position and width of the luminescence spectrum (exciton peak) over time (Fig. 6).

As can be seen, upon the research of individual quantum dots, new unique effects are discovered that are invisible when studying an ensemble of particles. Features that manifest themselves only at the level of single objects have a great potential for application. In particular, photostability and high quantum yield of luminescence have become the basis of numerous applications of QDs in optoelectronics, and the highest sensitivity of the optical-spectral characteristics of QDs to external parameters provides them an opportunity to be used as spectral nanoprobes.

## ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Moscow Pedagogical State University (MPSU) “Physics of Nanostructured Materials: Fundamental Research and Applications in Materials Science, Nanotechnology and Photonics” with the support of the Ministry of Education of the Russian Federation (AAAA-A20-120061890084-9) together with the Centre for Collective Use “Structural Diagnostics of Materials” of the Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences “Crystallography and Photonics”. The authors of the article are members of the leading scientific school of the Russian Federation “Optical-spectral nanoscopy of quantum

19. Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*. 1993;115(19):8706–15. DOI: 10.1021/ja00072a025.
20. Vasiliev R. B., Dirin D. N., Gaskov A. M. Semiconductor nanoparticles with spatial separation of charge carriers: synthesis and optical properties. *Russian Chemical Reviews*. 2011;80(12):1139–58. DOI: 10.1070/RC2011v080n12ABEH004240.
21. Yin Y., Alivisatos A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature*. 2005;437(7059):664–70. DOI: 10.1038/nature04165.
22. Yu W. W., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem Mater*. 2003;15(14):2854–60. DOI: 10.1021/cm034081k.
23. Peng X. G., Manna L., Yang W. D., Wickham J., Scher E., Kadavanich A. et al. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*. 2000;404(6773):59–61. DOI: 10.1038/35003535.
24. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Korolev N. V., Golovinski P. A., Vitukhnovskiy A. G. The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin. *J Lumin*. 2016;179:413–9. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.07.016.
25. Oluwole D. O., Yagodin A. V., Mkhize N. C., Sekhosana K. E., Martynov A. G., Gorbunova Y. G. et al. First Example of Nonlinear Optical Materials Based on Nanoconjugates of Sandwich Phthalocyanines with Quantum Dots. *Chemistry*. 2017;23(12):2820–30. DOI: 10.1002/chem.201604401.
26. Kondratenko T. S., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Grevtseva I. G. Excitation Transfer in Hybrid Nanostructures of Colloidal Ag<sub>2</sub>S/TGA Quantum Dots and Indocyanine Green J-Aggregates. *J Fluoresc*. 2020;30(3):581–9. DOI: 10.1007/s10895-020-02521-2.
27. Slyusarenko N., Gerasimova M., Plotnikov A., Gaponik N., Slyusareva E. Photoluminescence properties of self-assembled chitosan-based composites containing semiconductor nanocrystals. *Phys Chem Chem Phys*. 2019;21(9):4831–8. DOI: 10.1039/c8cp07051b.
28. Coe S., Woo W. K., Bawendi M., Bulovic V. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*. 2002;420(6917):800–3. DOI: 10.1038/nature01217.

objects and diagnostics of promising materials” (project NSh-776.2022.1.2).

*All the unique photo-physical properties of quantum dots open a way for exciting applications (light sources, re-emitters and light converters, biomarkers, lasers, photovoltaics etc.) which will be considered in the next issue of PHOTONICS RUSSIA.*

## AUTHORS

- Arzhanov A. I., Moscow Pedagogical State University, Moscow; Institute of Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow; P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Troitsk Branch, Moscow, Troitsk, Russia.  
ORCID: 0000-0001-9305-067X
- Savostyanov A. O., Moscow Pedagogical State University, Moscow; Institute of Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow; P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Troitsk Branch, Moscow, Troitsk, Russia.  
ORCID: 0000-0001-8815-8440
- Magaryan K. A., Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia.  
ORCID: 0000-0003-4754-4657
- Karimullin K. R., Moscow Pedagogical State University, Moscow; Institute of Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow; P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Troitsk Branch, Moscow, Troitsk, Russia.  
ORCID: 0000-0001-6799-2479
- Naumov A. V., Moscow Pedagogical State University, Moscow; Institute of Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow; P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Troitsk Branch, Moscow, Troitsk, Russia. [www.single-molecule.ru](http://www.single-molecule.ru)  
ORCID: 0000-0001-7938-9802



**Современным компаниям – инновационные решения!**

**Диодные лазеры серии CTL с перестройкой в широком диапазоне длин волн**

Важным преимуществом лазеров семейства CTL компании ТОРТИКА (Германия) является обеспечение широкой и непрерывной перестройки до 120 нм без перескока мод на длинах волн от 880 нм до 1630 нм с высоким разрешением (вплоть до уровня кГц). Они обладают высокой мощностью, узкой шириной линии < 10 кГц и низким уровнем шума и дрейфа. Лазеры оснащены удобной для пользователя панелью управления и пультом дистанционного управления. Режим сканирования выполняется с высоким разрешением. Уникальное сочетание характеристик делает лазеры CTL фаворитами в своей области и позволяет исследователям проводить измерения на квантовом пределе.

Предлагается новая модель этого семейства – лазер CTL 900 с перестройкой длин волн от 880 до 950 нм. Этот диапазон особенно важен для резонансного возбуждения квантовых точек, для спектроскопии, например, редкоземельных ионов или линии цезия D<sub>1</sub>.

Эксклюзивным представителем компании ТОРТИКА (Германия) в РФ является компания «ЕвроЛэйз».

[www.eurolase.ru](http://www.eurolase.ru)





29. **Nozik A. J.** Quantum dot solar cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2002;14(1-2):115–20. DOI: 10.1016/S1386-9477(02)00374-0.
30. **Luther J. M., Law M., Beard M. C., Song Q., Reese M. O., Ellingson R. J. et al.** Schottky solar cells based on colloidal nanocrystal films. *Nano Lett.* 2008;8(10):3488–92. DOI: 10.1021/nl802476m.
31. **Talpin D. V., Murray C. B.** PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science*. 2005;310(5745):86–9. DOI: 10.1126/science.1116703.
32. **Bobrovsky A., Shibaev V., Elyashevich G., Mochalov K., Oleynikov V.** Polyethylene-based composites containing high concentration of quantum dots. *Colloid Polym Sci.* 2015;293(5):1545–51. DOI: 10.1007/s00396-015-3551-6.
33. **Ma L., Tu C., Le P., Chitoor S., Lim S. J., Zahid M. U. et al.** Multidentate Polymer Coatings for Compact and Homogeneous Quantum Dots with Efficient Bio-conjugation. *J Am Chem Soc.* 2016;138(10):3382–94. DOI: 10.1021/jacs.5b12378.
34. **Dubertret B., Skourides P., Norris D. J., Noireaux V., Brivanlou A. H., Libchaber A.** In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science*. 2002;298(5599):1759–62. DOI: 10.1126/science.1077194.
35. **Wang N., Koh S., Jeong B. G., Lee D., Kim W. D., Park K. et al.** Highly luminescent silica-coated CdS/CdSe/CdS nanoparticles with strong chemical robustness and excellent thermal stability. *Nanotechnology*. 2017;28(18):185603. DOI: 10.1088/1361-6528/aa6828.
36. **Nekrasov S. V., Kusraev Y. G., Akimov I. A., Langer L., Kotur M., Yakovlev D. R. et al.** Spin Dynamics of Negatively Charged Excitons in InP(In, Ga)P Quantum Dots in a Magnetic Field. *Physics of the Solid State*. 2020;62(11):2033–8. DOI: 10.1134/s1063783420110220.
37. **Magaryan K. A., Karimullin K. R., Vasil'eva I. A., Naumov A. V.** Analiz temperaturnoj zavisimosti spektrov eksitonnoj lyuminescencii kvantovykh tochek selenida kadmiya, vyrashchennykh v zhidkokristallicheskoy matricе. *Optika i spektroskopiya*. 2019;126(1):50–2. DOI:10.21883/os.2019.01.47052.283-18.37.
- Магарян К. А., Каримуллин К. Р., Васильева И. А., Наумов А. В. Анализ температурной зависимости спектров экситонной люминесценции квантовых точек селенида кадмия, выращенных в жидкокristаллической матрице. *Оптика и спектроскопия*. 2019;126(1):50–2. DOI: 10.21883/os.2019.01.47052.283–18.
38. **Karimullin K. R., Arzhanov A. I., Surovcev N. V., Naumov A. V.** Elektron-fononnoe vzaimodejstvie v kompozitah s kolloidnymi kvantovymi tochkami: issledovanie metodami lyuminescentnoj spektroskopii i kombinacionnogo rassseyaniya sveta. *Optika i spektroskopiya*. 2022;130(1). DOI:10.21883/os.2022.01.51902.42-21.
- Каримуллин К. Р., Аржанов А. И., Суrowцев Н. В., Наумов А. В. Электрон-фононное взаимодействие в композитах с коллоидными квантовыми точками: исследование методами люминесцентной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. *Оптика и спектроскопия*. 2022;130(1). DOI: 10.21883/os.2022.01.51902.42-21.
39. **Varshni Y. P.** Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica (Amsterdam)*. 1967(34).
40. **Vainshtein I. A., Zatsepin A. F., Kortov V. S.** Applicability of the empirical Varshni relation for the temperature dependence of the width of the band gap. *Physics of the Solid State*. 1999;41(6):905–8. DOI: 10.1134/1.1130901.
41. **O'Donnell K. P., Chen X.** Temperature dependence of semiconductor band gaps. *Appl Phys Lett*. 1991;58(25):2924–6. DOI: 10.1063/1.104723.
42. **Dzhagan V. M., Azhniuk Y. M., Milekhin A. G., Zahn D. R. T.** Vibrational spectroscopy of compound semiconductor nanocrystals. *J Phys D: Appl Phys*. 2018;51(50). DOI: 10.1088/1361-6463/aada5c.
43. **Wen X., Sitt A., Yu P., Toh Y. R., Tang J.** Temperature dependent spectral properties of type-I and quasi type-II CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals. *Phys Chem Chem Phys*. 2012;14(10):3505–12. DOI: 10.1039/c2cp23844f.
44. **Al Salman A., Tortschanoff A., Mohamed M. B., Tonti D., van Mourik F., Chergui M.** Temperature effects on the spectral properties of colloidal CdSe nanodots, nanorods, and tetrapods. *Appl Phys Lett*. 2007;90(9). DOI: 10.1063/1.2696687.
45. **Paufler P.** Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series*, Editor in Chief: K. H. Hellwege. Group III, Crystal and Solid State Physics, Vol. 7, Crystal Structure Data of Inorganic Compounds, W. Pies, A. Weiss, Part b, Key Elements O, S, Se, Te, b3: Key Elements S, Se, Te, Editors: K. H. Hellwege, A. M. Hellwege, Springer-Verlag Berlin 1982, XXVII, 435 Seiten. Leinen, Preis: DM 740. – *Cryst Res Technol*. 1983;18(10):1318–DOI: 10.1002/crat.2170181018.
46. **Eskova A. E., Arzhanov A. I., Magaryan K. A., Karimullin K. R., Naumov A. V.** Effect of Concentration on the Spectral-Luminescent Properties of Quantum Dots in Colloidal Solutions. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2020;84(1):40–3. DOI: 10.3103/S1062873820010116.
47. **Fischer T., Stottinger S., Hinze G., Bottin A., Hu N., Basche T.** Single Semiconductor Nanocrystals under Compressive Stress: Reversible Tuning of the Emission Energy. *Nano Lett.* 2017;17(3):1559–63. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04689.
48. **Aubret A., Pilonnet A., Houel J., Dujardin C., Kulzer F.** CdSe/ZnS quantum dots as sensors for the local refractive index. *Nanoscale*. 2016;8(4):2317–25. DOI: 10.1039/c5nr06998j.
49. **Naumov A. V., Gorshelev A. A., Gladush M. G., Anikushina T. A., Golovanova A. V., Kohler J. et al.** Micro-Refractometry and Local-Field Mapping with Single Molecules. *Nano Lett.* 2018;18(10):6129–34. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01753.
50. **Galland C., Ghosh Y., Steinbrück A., Sykora M., Hollingsworth J. A., Klimov V. I. et al.** Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature*. 2011;479(7372):203–7. DOI: 10.1038/nature10569.
51. **Efros A. L., Nesbitt D. J.** Origin and control of blinking in quantum dots. *Nat Nanotechnol.* 2016;11(8):661–71. DOI: 10.1038/nnano.2016.140.
52. **Podshivaylov E. A., Kniazeva M. A., Gorshelev A. A., Eremchev I. Y., Naumov A. V., Frantsuzov P. A.** Contribution of electron-phonon coupling to the luminescence spectra of single colloidal quantum dots. *J Chem Phys*. 2019;151(17):174710. DOI: 10.1063/1.5124913.
53. **Efros A. L., Rosen M.** Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. *Phys Rev Lett*. 1997;78(6):1110–3. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1110.
54. **Kuno M., Fromm D. P., Hamann H. F., Gallagher A., Nesbitt D. J.** Non-exponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior. *The Journal of Chemical Physics*. 2000;112(7):3117–20. DOI: 10.1063/1.480896.
55. **Frantsuzov P. A., Volkan-Kacso S., Janko B.** Model of fluorescence intermittency of single colloidal semiconductor quantum dots using multiple recombination centers. *Phys Rev Lett*. 2009;103(20):207402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.207402.
56. **Osad'ko I. S.** Two types of the relation between the intensity and the life time of photoluminescence of core/shell semiconductor quantum dots: important role of Coulomb field and tunneling transitions. *J Chem Phys*. 2014;141(16):164312. DOI: 10.1063/1.4898381.
57. **Bauer M., Kador L., Naumov A. V., Vainer Y. G.** Thermal activation of two-level systems in a polymer glass as studied with single-molecule spectroscopy. *J Chem Phys*. 2003;119(7):3836–9. DOI: 10.1063/1.1591174.
58. **Shchukina A. L., Eremchev I. Yu., Naumov A. V.** Looking at a blinking quantum emitter through time slots: The effect of blind times. *Physical Review E*. 2015; 92(3): 032102. DOI: 10.1103/PhysRevE.92.032102.

## АВТОРЫ

- А. И. Аржанов, Московский педагогический государственный университет, Москва; Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва; Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Троицкое обособленное подразделение, Москва, Троицк, Россия.  
ORCID: 0000-0001-9305-067X
- А. О. Савостьянов, Московский педагогический государственный университет, Москва; Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва; Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Троицкое обособленное подразделение, Москва, Троицк, Россия.  
ORCID: 0000-0001-8815-8440
- К. А. Магарян, Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия.  
ORCID: 0000-0003-4754-4657
- К. Р. Каримуллин, Московский педагогический государственный университет, Москва; Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва; Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Троицкое обособленное подразделение, Москва, Троицк, Россия.  
ORCID: 0000-0001-6799-2479
- А. В. Наумов, Московский педагогический государственный университет, Москва; Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва; Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Троицкое обособленное подразделение, Москва, Троицк, Россия. [www.single-molecule.ru](http://www.single-molecule.ru).  
ORCID: 0000-0001-7938-9802



ИТНТ - 2022

23–27 мая 2022, Самара, Россия

## VIII Международная конференция и молодежная школа «Информационные технологии и нанотехнологии»

### ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ:

- Секция 1 – «Компьютерная оптика и нанофотоника»
- Секция 2 – «Информационные технологии дистанционного зондирования Земли»
- Секция 3 – «Геоинформатика и информационная безопасность»
- Секция 4 – «Искусственный интеллект»
- Секция 5 – «Науки о данных»

- Начало приёма тезисов и расширенных версий статей – 08.02.2022
- Окончание приёма тезисов и расширенных версий статей – 22.03.2022
- Объявление списка принятых докладов – 23.04.2022
- Объявление списка принятых статей в расширенный сборник – 30.04.2022
- Срок ранней оплаты – 13.05.2022
- Окончание приема материалов докладов – 23.05.2022

В программе Молодежной школы ожидаются лекции ведущих отечественных и зарубежных ученых, мастер-классы и семинары от представителей ведущих мировых IT-компаний, презентации результатов научно-исследовательских работ участников в форме научных докладов с обсуждением и ответами на вопросы.

# ЭССЕНТОПТИКС ESSENTOPTICS

## PHOTON RT

### Спектрофотометр для Оптиков | Spectrophotometer for Coaters



### 185 – 5200 nm

УНИКАЛЬНО ШИРОКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ  
ДИАПАЗОН В ОДНОМ ПРИБОРЕ

—  
WORLD-RECORD WAVELENGTH RANGE  
IN ONE INSTRUMENT

ООО «ЭссентОптикс»

23а-81, ул. 40 лет Победы, Боровляны, Минская обл., Минский р-н, 223053 Беларусь  
Тел.: +375-17-5112025 | Факс: +375-17-5112026 | [www.essentoptics.com](http://www.essentoptics.com)