



ИНЕРБАЕВ ТАЛГАТ МУРАТОВИЧ

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ
ЗАРЯДОВОЙ ДИНАМИКИ В
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ
ПРИВЕДЕННОЙ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ

Специальность 1.4.4 —
«Физическая химия (физико-математические науки)»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук (ГЕО-ХИ РАН).

Официальные оппоненты:

Козлова Светлана Геннадьевна,

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физической химии конденсированных сред;

Институт Неорганической Химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г.Новосибирск

Томилиев Феликс Николаевич,

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) обособленное Федеральное

учреждение государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)

Фомин Юрий Дмитриевич,

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Ворецагина Российской Академии Наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кемеровский государственный университет"

Защита состоится **17.12.2015 в 15.00** на заседании диссертационного совета Д-24.1.038.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу: 119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, активный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 38, и на сайте https://biochemphys.ru/assets/uploads/dissertation_final.pdf.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 119334, Российская Федерация, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, ученому секретарю диссертационного совета Д-24.1.038.02.

Автореферат разослан

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук

Астахова Т.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Моделирование динамики возбужденных носителей заряда в полупроводниках представляет большой интерес из-за своей важности для практических приложений. Описание большинства квантовых процессов в сложных многоатомных системах чаще всего проводится с использованием адиабатического приближения (приближения Борна-Оппенгеймера), которое основано на том, что масса атомных ядер много больше массы электрона.[1] Соответственно, скорость движения ядер мала по сравнению со скоростью движения электронов и последние успевают мгновенно релаксировать при любом изменении ядерных координат, что позволяет игнорировать детали электронной динамики. В случаях, когда приближение Борна-Оппенгеймера применимо, возможно разделение электронных и ионных степеней свободы исследуемой системы.

Однако, при рассмотрении электронной динамики возбужденных горячих электронов почти всегда имеют место безызлучательные переходы между электронными уровнями, обусловленные переносом энергии из электронной подсистемы в ионную.[2] После поглощения фотона с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводникового материала, генерируются возбужденные носители заряда в форме пары электрон-дырка. При отсутствии немедленной рекомбинации имеют место следующие процессы: возбужденный горячий электрон в зоне проводимости в процессе охлаждения теряет свою избыточную энергию посредством взаимодействия с кристаллической решеткой, возбуждая фононы. В результате электрон релаксирует ко дну зоны проводимости, тогда как возбужденная горячая дырка – к потолку валентной зоны посредством того же механизма. После релаксации к краям запрещенной зоны полупроводника электрон-дырочная пара может рекомбинировать либо излучательно с испусканием фотона, либо безызлучательно с передачей энергии в кристаллическую решетку в виде фононных возбуждений. Описанные процессы соответствуют нарушению условий адиабатического приближения и требуют учета движения ядер при квантово-механическом описании электронной подсистемы.

Необходимо отметить, что динамика охлаждения носителей в полупроводниках является чрезвычайно важным фактором для многих практических применений. Например, эффективность фотокатодов зависит от инжекции горячих электронов из полупроводников в вакуум [2]. Работа транзисторов на горячих электронах зависит от транспорта горячих электронов [3]. Для применения квантовых точек в лазерах критически важно, чтобы перед испусканием фотонов происходила безызлучательная релаксация фотогенерированных горячих носителей. [4] Понимание неравновесной динамики электронов в полупроводниках, находящихся в возбужденном состоянии, имеет ключевое значение при разработке широкого круга новых материалов для преобразования солнечной энергии (фотовольтаика, фотокатализ)[5; 6], оптоэлектронике [7], обработки и хранения информации в квантовых компьютерах и других приложениях.[8] Совместная временная эволюция электронов и ядер в этих системах определяет свойства и механизмы функционирования материалов. Таким образом, главной теоретической

задачей является описание квантово-механического поведения как электронов, так и ядер в контексте неадиабатической динамики возбужденных состояний.

Целью диссертационного исследования является изучение природы релаксации электронных возбуждений, моделирование спектров оптического поглощения и фотолуминисцентных спектров в материалах различной размерности, исследование эффектов, связанных со спиновой поляризацией, спин-орбитальным взаимодействием и дисперсией электронов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Расширить программное обеспечение на случай систем, в которых необходимо учитывать спин-орбитальное взаимодействие (наночастицы CsPbBr_3), спиновую поляризацию (легированные структуры TiO_2) и дисперию электронов (нанопроволоки Si).
2. Рассчитать компоненты тензора Редфилда и решить уравнения Редфилда для приведенной матрицы плотности исследуемых полупроводниковых соединений при различных температурах с целью анализа неравновесной динамики электронных возбуждений и спектров фотолуминисценции;
3. Рассчитать и интерпретировать спектры оптического поглощения и фотолуминисценции чистых и легированных объемных кристаллов и наносистем при различных температурах. Сравнить полученные результаты с экспериментальными данными.
4. Для систем с открытой электронной оболочкой провести расчеты и сравнить неравновесную динамику, спектры оптического поглощения и спектры фотолуминисценции для электронов с разным направлением спина.
5. Для систем с большим вкладом спин-орбитального взаимодействия провести расчеты как с учетом, так и без учета вклада данного взаимодействия для выявления его роли в процессах оптического поглощения и релаксации электронных возбуждений. Исследовать влияние собственных дефектов, а также примесей переходных металлов и редкоземельных элементов, на спектры оптического поглощения и спектры фотолуминисценции антицеолитных фторидоборатов. Сравнить полученные результаты с экспериментальными данными.
6. Провести моделирование скоростей неадиабатической релаксации электронных возбуждений в кремниевых нанопроволоках с учетом дисперсии энергии электронов. Исследовать влияние не прямых переходов на скорости неадиабатической релаксации.

Научная новизна:

1. Впервые проведено моделирование релаксации электронных возбуждений с учетом спиновой поляризации. В V-легированном объемном кристалле анатаза TiO_2 зависимость электронной структуры от направления спина приводит к тому, что релаксация подсистемы электронов со спином вверх происходит медленнее, чем в подсистеме со спином вниз.
2. Впервые на примере рассмотрения наночастицы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проведено сравнение путей релаксации через механизмы генерации жественных экситонов, неадиабатической релаксации, и уровней энергии

рекомбинации и безызлучательной релаксации и установлена иерархия скоростей прохождения данных процессов.

3. Впервые на примере рассмотрения наночастицы CsPbBr_3 показано, что спин-орбитальное взаимодействие ускоряет процесс неравновесной релаксации электронных возбуждений путем вовлечения в процесс переходов с переворотом спина.

4. Проведено комплексное теоретическое исследование влияния пассивации поверхности и формирования поляронов различных знаков на фотолуминисцентные свойства наночастиц перовскитов CsPbBr_3 . В результате флуктуации длин связи между поверхностными атомами наночастицы перовскита и пассивирующими лигандами приводят к "мерцанию" оптического поглощения в фемтосекундных масштабах времени; формирование положительно и отрицательно заряженных поляронов приводит к фотолуминисценции в инфракрасном диапазоне.
5. Впервые проведено моделирование неравновесной релаксации электронных возбуждений в кремниевых нанопроволоках с учетом возможности не прямых переходов, которые ускоряют процесс благодаря появлению дополнительных безызлучательных каналов релаксации.

6. Впервые проведено всестороннее моделирование спектров оптического поглощения и фотолуминисценции антицеолитных боратов с учетом дефектов типа F-центров и легирования атомами переходных (Cu) и редкоземельных металлов (Ce).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В зависимости от направления спина в системах с открытой электронной оболочкой существуют несколько классов путей релаксации электронных возбуждений, имеющих совершенно различную динамику даже при близких энергиях начального возбуждения. В результате возбуждения фотоном заданной длины волны возможны два независимых и несовпадающих по скорости пути релаксации электронных возбуждений в зависимости от направления спина.
2. Генерация жественных экситонов является наиболее вероятным путем релаксации фотовозбуждений в наноразмерном $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, что увеличивает эффективность преобразования света в возбужденные электроны. Сравнение путей релаксации через механизмы генерации жественных экситонов (MEG), неадиабатической релаксации (NAR), излучательной (RR) и безызлучательной рекомбинации (NRR) в фотовозбужденной наночастице $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ привело к вычисленным временным шкалам, следующим тенденциям $\tau_{MEG} < \tau_{NAR} < \tau_{NRR}$, и со значениями характерных времен 10^{-14} с, 10^{-12} с, 10^{-11} с и 10^{-8} с, соответственно.
3. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к ускорению неадиабатической релаксации электронных возбужденных путем вовлечения в процесс переходов с переориентацией спина. Соотношение скоростей релаксации $k(\text{ps}^{-1})$ с учетом (SOC) и без учета (SR) спин-орбитального взаимодействия примерно описывается соотношениями $k_{el}^{SOC} = k_{el}^{SP} \exp(2.64|\Delta E_{el}| - 0.33)$ и $k_h^{SOC} = k_h^{SR} \exp(-1.03|\Delta E_h| + 1.06)$, где $\Delta E_{el(h)}(\text{эВ})$ – разность энергии электрона(дырки) и уровней энергии

дна зоны проводимости(погодка валентной зоны). Отличие во влиянии на скорости релаксации электронов и дырок связано с более сильным спин-орбитальным взаимодействием в зоне проводимости, формируемой Рb-6р состояниями, по сравнению с валентной зоной, формируемой состояниями Вг-4р.

4. Поляроны в модельных пассивированных нанокристаллах дают фотолюминисцентные пики в инфракрасном диапазоне.

5. При возможности реализации не прямых переходов в кремниевых нанопроволоках горячие электроны охлаждаются быстрее из-за увеличения числа путей релаксации. Число возможных путей релаксации зависит от плотности электронных состояний вблизи краев запрещенной зоны, что определяет скорость охлаждения горячих электронов в кремниевых нанопроволоках, ориентированных в различных кристаллографических направлениях.

6. Путем сравнения экспериментальных и теоретических данных установлено, что изменение спектров оптического пропускания нелегированных антицеолитных боратов происходит благодаря формированию вакансий фтора в полостях типа антикуб. Идентифицированы экспериментально наблюдаемые полосы излучения в спектрах фотолюминисценции антицеолитных боратов, соответствующие переходам в F-центрах, легированных ионах Cu^{+} и Cu^{2+} путем рассмотрения нескольких каналов излучения из долгоживущих промежуточных состояний с учётом безызлучательных путей релаксации.

Личный вклад. Основные результаты диссертационного исследования получены лично автором. Автор принимал активное участие в формулировке цели и задач исследования, в разработке теоретических моделей и методов расчетов, написании компьютерного кода в части пост-обработки данных, полученных при помощи первопринципных расчетов, анализе и сравнении результатов теоретических и экспериментальных исследований. Последующая обработка полученных данных в части численного решения уравнения Редфилда проведена как автором самостоятельно, так и совместно с сотрудниками группы проф. Д.С. Килина (Университет Штата Северная Дакота, США). Исследование многоэлектронной динамики в наночастице перовскита $CN_3NH_3PbI_3$ выполнено проф. А. Крыжевским (Университет Штата Северная Дакота, США). Основные положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве. В совместных работах вклад автора в результаты исследований является существенным.

Экспериментальное исследование, посвященное изучению влияния микроструктуры и температуры на фотолюминисцентные свойства наночастиц Si, проводилось в лаборатории проф. Э.К. Хобби(Е.К. Hobbie) (Университет Штата Южная Дакота, США). Экспериментальные исследования оптических и фотолюминисцентных свойств антицеолитных боратов проводились д.т.-м.н. Т.В. Беккер (ИГМ СО РАН, г.Новосибирск).

Достоверность обеспечивалась сравнением полученных расчётных данных с проведенными или доступными сторонними результатами экспериментальных исследований, а также с теоретическими оценками, сделанными в других

научных группах. Результаты находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на:

1. 241-я Национальная конференция и выставка Американского химического общества 27-31 марта 2011 г. Анахайм, США
2. 7 Общее собрание ACCMS-VO (виртуальной организации) в Университете Тохоку, Сендай, Мияги, Япония, 16-18 декабря 2012г.
3. 246-я Национальная конференция и выставка Американского химического общества 8-12 сентября 2013 г. Индианаполис, США
4. Второе заседание рабочей группы Азиатского консорциума по вычислительному материаловедению по вычислительному проектированию материалов для преобразования и хранения энергии. Астана, Казахстан, 5-7 июня 2014 г.
5. 9 Общее собрание ACCMS-VO (виртуальной организации) в Окيناва, Япония, 20-22 декабря 2014г.
6. 10 Общее собрание ACCMS-VO (виртуальной организации) в Университете Тохоку, Сендай, Мияги, Япония, 1-3 ноября 2015г.
7. 8-я конференция Азиатского консорциума по вычислительному материаловедению (ACCMS-8) в Национальном Тайваньском Университете Науки и Технологий, Тайпей, Тайвань, 16-18 июня 2015 г.
8. 15-я Международная конференция по физике неидеальной плазмы 30 августа – 4 сентября 2015 г. Алматы, Казахстан
9. 1-й Международный симпозиум «Зеленая фотоника в Назарбаев Университете», 29-30 октября 2015 г., Астана, Казахстан
10. Международная конференция по функциональным материалам для энергетических проблем (ICFMFEI 2015) 1-5 октября 2015 г.Новосибирск, Россия
11. Седьмая Азиатско-Тихоокеанская конференция по теоретической и вычислительной химии (APCTSS 7) г.Гаосюн, Тайвань, 25-28 января 2016 года.
12. Азиатский консорциум по вычислительной материаловедению Тематическая встреча по анализу и эксперименту на основе первых принципов: роль в энергетических исследованиях 22-24 сентября 2016 г., Университет SRM Kattankulathur - 603 203, г. Ченнай, Тамил Наду, Индия
13. 11-ое Общее собрание ACCMS-VO (виртуальной организации) в Университете Тохоку, г. Сендай, Мияги, Япония, 19-21 декабря 2016г.
14. 9-я конференция Азиатского консорциума по вычислительному материаловедению (ACCMS-9), 8-11 августа 2017 г. в Куала-Лумпур, Малайзия
15. 12 Общее собрание ACCMS-VO (виртуальной организации) в Университете Тохоку, Сендай, Мияги, Япония, 18-20 декабря 2017г.
16. 5-я Международная конференция «Наноматериалы и передовые системы хранения энергии» 9-11 августа 2017 г. | Назарбаев Университет | Астана, Казахстан
17. 256-я Национальная конференция и выставка Американского химического общества 19-23 августа 2018 г. Бостон, США
18. 5-я Международная конференция по нанонауке и нанотехнологиям 28-30 января 2019 г., Ченнай, Индия

Содержание работы

Во введении сформулированы цель и основные задачи исследования, а также обоснована актуальность проводимых исследований, сформулирована новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится описание используемого для описания неравновесной зарядовой динамики метода приведенной матрицы плотности в формализме Редфилда. В данном формализме релаксация возбуждений описывается в терминах временной эволюции заселенности электронных уровней, определяемых для i -го электронного уровня диагональными элементами приведенной матрицы плотности электронных степеней свободы ρ_{ii} , рассчитанных после усреднения по степеням свободы ионной подсистемы при заданной температуре. Динамика изменения заселенности уровней определяется уравнением Редфилда в секулярном приближении:

$$\frac{d\rho_{ii}}{dt} = R_{iijj}\rho_{jj},$$

где компоненты тензора Редфилда R_{iijj} имеют смысл скоростей перехода электронных возбуждений из состояния i в состояние j . Данное уравнение описывает диссипативную динамику, где энергия электронных возбуждений передается в термостат, создаваемый ионными степенями свободы. Рассмотрены примененные в процессе моделирования основные приближения, используемые при расчете компонент тензора R_{iijj} , и их физический смысл, а также приведены условия их применимости. Описан процесс численного решения уравнения Редфилда, в котором эволюция неадиабатической релаксации электронных возбуждений рассматривается как разложение по собственным векторам тензора Редфилда, что позволяет рассматривать релаксационные процессы на длительных, в масштабах исследуемых явлений, промежутках времени.

Расчет неравновесной динамики электронных возбуждений основан на использовании методов расчета электронной структуры в адиабатическом приближении. По этой причине далее приводится краткое описание используемых в данной работе методов теории функционала плотности и метода молекулярной динамики, используемого для моделирования поведения исследуемых структур при различных температурах.

В каждой главе настоящей работы для проверки корректности полученных теоретических результатов проведено сравнение с экспериментальными данными известными как из литературы, а так и полученными в рамках проведенных совместных исследований. Практически везде достигнуто хорошее качественное согласие между теоретическими и экспериментальными результатами. Различия между расчетными и экспериментальными данными имеет двоякую природу. С одной стороны, они обусловлены ошибками описания электронной структуры, присущими теории функционала плотности. С другой стороны, в случаях рассмотрения наноразмерных объектов, число атомов в рассматриваемых теоретических моделях много меньше, чем в реальных наноструктурах, и сделаны

значительные упрощения при моделировании пассивации ненасыщенных поверхностных связей. Данное обстоятельство обусловлено ограничениями на используемые вычислительные мощности.

Вторая глава посвящена исследованию влияния легирования на оптические свойства и неравновесную зарядовую динамику диоксида титана TiO_2 структуры анатаза.

Диоксид титана является классическим соединением, на основе которого делаются попытки создать материалы для преобразования солнечной энергии в электрическую [9] или химическую, например, путем расщепления воды на водород и кислород [10]. Наиболее распространенными полиморфами TiO_2 являются структуры рутила и анатаза. С точки зрения фотокатализа и разделения заряда структура анатаза более предпочтительна для использования, поскольку время жизни экситона в этой фазе значительно больше. [11; 12] В отличие от объемных образцов, где структура рутила более термодинамически выгодна при нормальных условиях, для наночастиц размера $\lesssim 50$ нм структура анатаза более стабильна и трансформируется в структуру рутила при температуре > 973 К. [13; 14] Для наноразмерных частиц наиболее стабильными являются поверхности (101), (100) и, в меньшей степени, (001) и (111).

В Разделе 2.1 рассмотрено влияние легирования одиночным атомом Ru поверхности (100) и адсорбции кластера Ru_{10} на поверхности (101) TiO_2 структуры анатаза.

Для моделирования влияния легирования одиночным атомом Ru поверхности (100) TiO_2 структуры анатаза была построена модельная структура, состоящая из восьми атомных слоев и содержащая 96 атомов и толщиной 13.245 Å. Легированная модель была создана путем замены одного поверхностного атома титана с каждой стороны модельной пластины на атом Ru. Обе стороны модельной пластины были покрыты мономолекулярным слоем воды так, что над каждым атомом Ti размещена одна молекула H_2O .

Рисунки 1(a,b) иллюстрируют влияние легирования на плотность электронных состояний пластины TiO_2 . Плотность состояний легированной модели на Рисунке 1(b) примерно воспроизводит соответствующую величину для нелегированной модели на Рисунке 1(a) в диапазоне энергий ниже -1.5 эВ (VB) и выше 0.5 эВ (CB). Небольшое изменение положений пиков объясняется возмущением электронных состояний из-за искажения решетки. Самые важные изменения, вызванные легированием, проявляются в состояниях внутри запрещенной зоны, где появляются дополнительные пики, обусловленные Ru-4d состояниями. Наличие данных состояний добавляет оптические переходы с энергией ниже, чем ширина запрещенной зоны нелегированной модели. (Рисунок 1(c))

Моделирование безызлучательной релаксации электронных возбуждений в модельных структурах при непрерывном облучении фотонами определенной длины волны показало образование состояний с пространственно разделенным зарядом, в результате чего появляется поверхностная фотоЭДС. Рассчитанные спектры поверхностной фотоЭДС для легированной и нелегированной моделей в зависимости от энергии падающих фотонов в сравнении с экспериментальными данными для чистого образца TiO_2 [15] представлены на Рисунке 2. Спектр фотоЭДС легированной модели демонстрирует отрицательный пик высокой интенсивности при энергии около 1.5 эВ, обозначенный как c' . Отрицательный

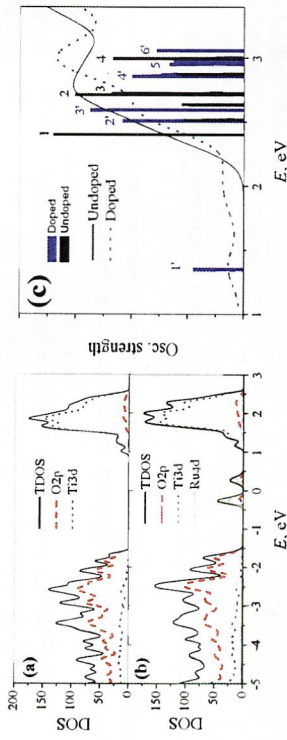


Рис. 1 — Сравнение плотности электронных состояний (сплошные линии) и парциальных плотностей электронных состояний (пунктирные линии) для (а) чистой и (б) легированной модели. Электронные переходы, вносящие наибольший вклад в легированную модель, представлены вертикальными линиями высоты, равной силе осциллятора. (с) Рассчитанные спектры поглощения нелегированной и легированной моделей. Яркие электронные переходы представлены вертикальными столбцами, высота которых равна силе осциллятора.

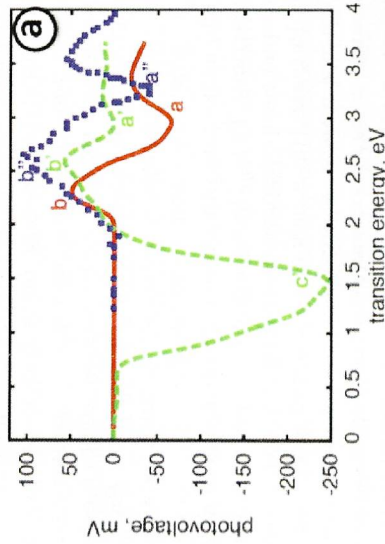


Рис. 2 — Расчетная поверхностная фотоЭДС для нелегированной модели (красная линия), легированной модели (зеленая линия) в сравнении с экспериментальными данными (синяя линия) [15].

знак фотоЭДС указывает на направление переноса: при возбуждении с энергией $h\nu = 1.5$ эВ поверхность TiO_2 обедняется электронами и обогащается дырками, что подтверждается анализом распределения электронной плотности для орбиталей, участвующих в соответствующем оптическом переходе. Положение пика внутри запрещенной зоны TiO_2 указывает на то, что он обусловлен примесями состояниями Ru-4d. Оптические переходы с участием примесных состояний, которые могли бы формировать фотоЭДС положительного знака имеют малые значения сил осцилляторов и заметного вклада в эффект не дают.

Помимо стационарного распределения распределения заряда, вызванного непрерывным облучением светом определенной длины волны, были рассмотрены процессы неравновесной релаксации электронов и дырок после мгновенного фотовозбуждения. В результате получено, что в нелегированной модели релаксация дырок происходит быстрее, примерно, за 0.1 пс, тогда как релаксация электронов происходит за времена порядка 1-10 пс. В легированной модели релаксация электронов ко дну зоны проводимости происходит быстрее, чем в чистой, за время 0.5-1 пс. Релаксация дырок происходит медленнее по сравнению с величиной, полученной для нелегированной структуры, и в результате энергия дырки достигает потолка валентной зоны. Здесь релаксация дырок занимают больше времени, чем в нелегированной модели, поскольку в этих событиях релаксации участвуют орбитали, внесенные легированием Ru, которые разделены большими интервалами энергии.

После релаксации возбуждений к краям запрещенной зоны происходит процесс излучательной рекомбинации $\text{LU} \rightarrow \text{HO}$ со скоростью $k_{\text{HO,LU}} = 2.85 \times 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$, что соответствует времени жизни возбуждения $\tau_{\text{HO,LU}} = 35 \text{ ps}$. Это быстрее, чем рекомбинация в растворенных в воде наночастиц диоксида титана, которая равна 500 пс при температуре 12 К. [16] Экспериментально измеренное время излучательной рекомбинации возбуждений TiO_2 варьируется от 66 до 405 пс при комнатной температуре в зависимости от размера наночастиц. [17]

Для нелегированной модели значения расчитанные величины тензора Редфилда R_{jjkk} , ответственные за безызлучательную рекомбинацию, обращаются в нуль, что соответствует большому безызлучательному времени жизни и дальнейшая релаксация в основном происходит через спонтанное излучение. Для легированной модели значения R_{jjkk} имеют порядок величины 0.01 ps^{-1} . Таким образом, легирование Ru способствует преобладанию безызлучательной рекомбинации над излучательной.

Помимо легирования поверхности одиночным атомом Ru также рассмотрено влияние адсорбированного на поверхности TiO_2 нанокластера Ru_{10} на оптические свойства и процесс релаксации электронных возбуждений. При

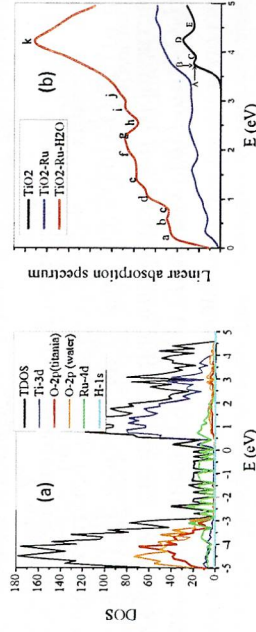


Рис. 3 — (а) Полная и парциальные плотности электронных состояний для системы $\text{H}_2\text{O-Ru}_{10}-(101) \text{ TiO}_2$. (б) Рассчитанные спектры поглощения поверхности анатаза $\text{TiO}_2 (101)$, $\text{Ru}_{10}-(101) \text{ TiO}_2$ и $\text{H}_2\text{O-Ru}_{10}-(101) \text{ TiO}_2$. Переходы, способствующие образованию отмеченных пиков, используются в качестве начальных возбуждений для дальнейшего моделирования динамики носителей заряда.

моделировании рассматривалась поверхность (101) TiO_2 структуры анатаза. Модельная поверхность была представлена в виде пластины $p(3 \times 4)$ размера $16.33 \times 15.10 \times 5.71 \text{ \AA}^3$.

Полная плотность электронных состояний (TDOS) и парциальные плотности электронных состояний (PDOS) $\text{H}_2\text{O-Ru}_{10}$ -(101) TiO_2 показаны на Рисунке 3(a). После адсорбции кластера Ru_{10} запрещенная зона практически исчезает. Рассчитанные спектры оптического поглощения на Рисунке 3(b) показывают, что введение кластера Ru_{10} на поверхность анатаза (101) индуцирует поглощение в видимой области света и удваивает исходную степень поглощения, что может быть связано с поверхностным плазмонным эффектом кластера Ru_{10} . Адсорбция H_2O обеспечивает дополнительное существенное усиление интенсивности поглощения фотонов во всем рассмотренном диапазоне энергий.

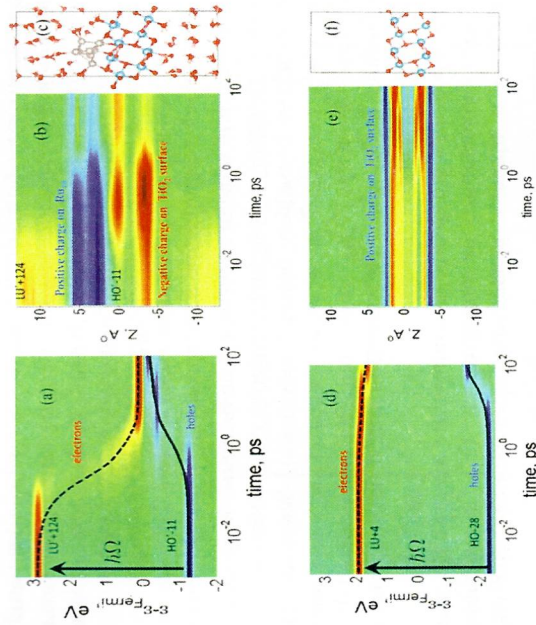


Рис. 4 — Динамика неадиабатической релаксации энергии электронных возбуждений в системах (a) $\text{H}_2\text{O-Ru}_{10}$ -(101) TiO_2 , (соответствует пик k на Рисунке 3), и (d) H_2O -(101) TiO_2 (пик D на Рисунке 3). (b) и (d) — эволюция пространственного распределения заряда для тех же возбуждений. (c) Структуры $\text{H}_2\text{O-Ru}_{10}$ -(101) TiO_2 и (f) (101) TiO_2 приведены для иллюстрации.

Рисунки 4 (b),(e) иллюстрируют динамику распределения заряда в пространстве в зависимости от времени. Для $\text{H}_2\text{O-Ru}_{10}$ -(101)- TiO_2 на начальном промежутке времени $t < 0.01$ пс отрицательный заряд распределяется среди молекул воды и чистой поверхности TiO_2 . При $0.01 \text{ пс} < t < 1 \text{ пс}$ наблюдается частичный перенос электронов из воды на границу раздела кластера Ru_{10} и TiO_2 . При $t < 1 \text{ пс}$ наиболее выражено состояние переноса заряда. При $t > 1 \text{ пс}$ большая часть распределения электронов локализована на границе

раздела кластера Ru_{10} и TiO_2 . Для поверхности, на которой нет нанокластера Ru_{10} , в процессе релаксации возбуждения характерен переход от отрицательно заряженного состояния к нейтральному. На поверхностях немодифицированной пластины TiO_2 накаливается положительный заряд. В изученной модели метаталлический кластер рутения действует как эффективный фотокатагод, который может способствовать реакции окисления воды.

В Разделе 2.2 рассмотрено влияние легирования объемного кристалла TiO_2 структуры анатаза путем замены $\text{Ti} \rightarrow \text{V}$ на оптические свойства и процесс релаксации электронных возбуждений. В данной части работы программный пакет для моделирования неравновесной зарядовой динамики был расширен на случай моделирования спин-поляризованных систем.

В качестве тестовой системы был выбран кристалл TiO_2 структуры анатаза, где один атом Ti заменен на атом V. TiO_2 структуры анатаза представляет собой тетрагональную решетку $I4_1/amd$, содержащую 4 формульные единицы, где все атомы Ti и O занимают симметрично эквивалентные позиции. Параметры решетки $a = b = 3.7845 \text{ \AA}$, $c = 9.5143 \text{ \AA}$. Для моделирования V-легированной структуры использовалась суперячейка размером $3 \times 3 \times 1$, в которой один атом Ti был заменен на атом V. Рассматриваемая модель является простейшим случаем спин-поляризованной системы с одним неспаренным электроном. Все изменения электронной структуры связаны с появлением этого дополнительного α состояния (спин-вверх), тогда как подсистема электронов в β -состояниях (спин-вниз) практически воспроизводит электронную структуру чистого TiO_2 .

На Рисунке 5 показано схематическое изображение электронной структуры, состоящей из α - и β -состояний для исследуемой модели. Возможны четыре типа оптических переходов для α -состояний и два типа для β -состояний, релаксация которых происходит с разной скоростью и по различным сценариям. Разница продиктована различием электронной структуры для α и β состояний электронов. Переходы типов i (кислород-титан) и ii (кислород-ванадий) могут иметь место как для α -, так и для β -спиновых компонент, тогда как оптический переход типа iii (титан-ванадий) возможен только для поглощения электронами α -состояний. Расчеты показали отсутствие значимых внутриатомных переходов между уровнями иона V^{4+} .

В целом, время релаксации возбуждений значительно больше для α -переходов, чем для β . Более длительная релаксация для α -дырок и электронов напрямую связана с двумя факторами: захватом дырок на уровне $\text{HO}_{\alpha-1}$ и большой подщелью, которую необходимо преодолеть во время электронной релаксации. Для β -переходов характерна очень быстрая релаксация к низшему по энергии возбуждению, что определяется близостью соответствующих уровней в электронной структуре. Полученные для объемного кристалла теоретические результаты качественно совпадают с экспериментальными данными, полученными для чистых и V-легированных тонких пленок TiO_2 . [18]

В Разделе 2.3 рассмотрено влияние легирования нанопроволоки TiO_2 структуры анатаза путем замены $\text{Ti} \rightarrow \text{Co}$. Исследуемая модель представляет собой нанопроволоку анатаза, функционализированной путем замены одного поверхностного иона Ti на Co. В представленных моделях реально используются органические лиганды, оборванные поверхностные связи атомов Co явно не рассматриваются и редуцированы до фрагментов в виде NH_3 -групп, которые

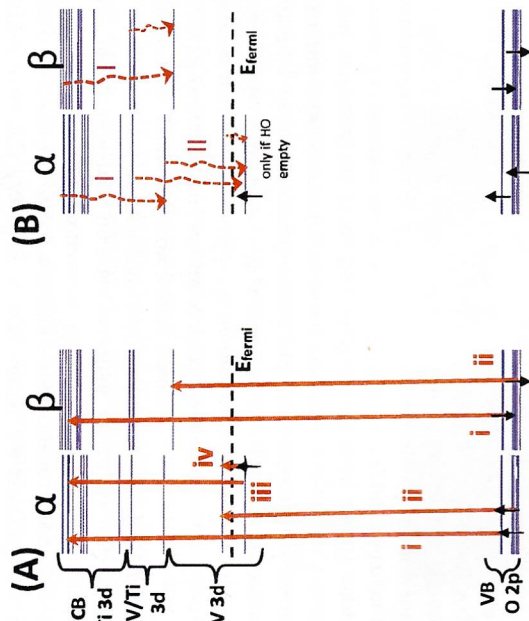


Рис. 5 — Схематическое изображение путей возбуждения (A) и релаксации (B) для α - и β -электронных состояний в TiO_2 , легированном ванадием. (A) Возможные оптические возбуждения представлены сплошными линиями и отмечены римскими цифрами. (B) Возможные пути безызлучательной релаксации обозначены пунктирными волнистыми линиями и отмечены римскими цифрами I-II.

вместе с четырьмя атомами кислорода нанопроволоки образуют октаэдрическое окружение Co. Построенная модельная структура погружена в жидкую воду, представленную 120 молекулами H_2O . В результате, модельной ячейкой является система со стехиометрией $\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Ti}_{24}\text{O}_{50} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{120}$.

Три модели для рассмотренной структуры были выбраны после первоначальных результатов тестирования состояния иона Co с минимальной энергией и спиновых конфигураций. Первая – зарядово нейтральная со спином $1/2$ в дублетном состоянии. Вторая и третья модели были получены путем удаления двух электронов для согласования экспериментально наблюдаемой степени окисления Co^{2+} с расчетными результатами. Предполагается, что два электрона переходят на ионы, растворенные в воде, или переходят на лиганды, присоединенные к нанопроволоке. Были рассмотрены два случая спинового состояния иона Co^{2+} – спин = $1/2$ (дублет), и спин = $3/2$ (квартет). Дублетная нейтральная модель рассмотрена для сравнения.

На Рисунке 6 представлены спектры оптического поглощения для исследованных моделей нанопроволоки, где отмечены пики, соответствующие переходам с наибольшими силами осциллятора. Нейтральная модель имеет поглощение как α , так и β в диапазоне от 400 до 650 нм, после 650 нм поглощают преобладают поглощение β состояниями. Для обеих моделей с зарядом $2+$, в диапазонах длин волн, когда α -состояния поглощают, β – нет, и наоборот. Данный эффект указывает на то, что теоретически можно создать систему, контроль динамики

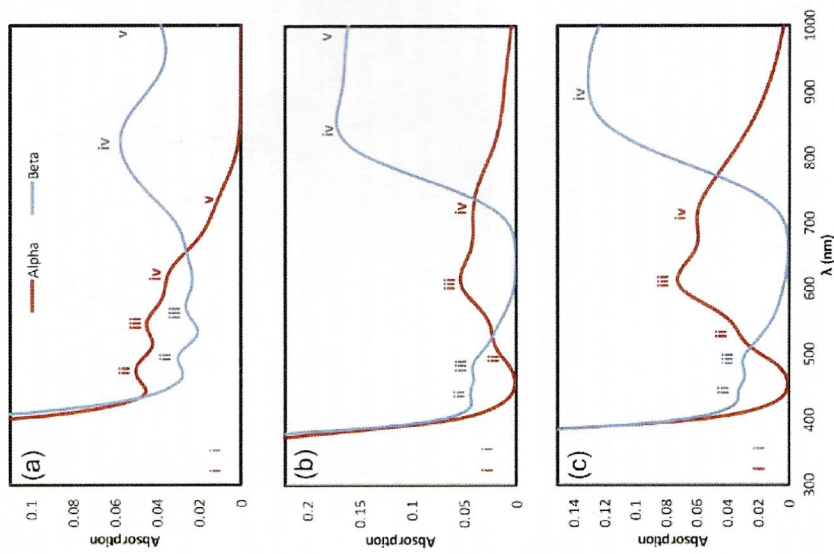


Рис. 6 — Рассчитанные спектры оптического поглощения для исследованных моделей $\text{TiO}_2\text{-Co-H}_2\text{O}$. (a) Нейтральная модель, спин = $1/2$; (b) Модель Co^{2+} , спин = $1/2$; (c) Модель Co^{2+} , спин = $3/2$.

электронных возбуждений можно осуществлять на основе выбора длины волны фотовозбуждения.

Скорость релаксации дырок для системы с общим зарядом $2+$ и спином $1/2$ как для α , так и для β состояний выше, чем скорость релаксации электронов. Скорость релаксации α -дырок несколько меньше, чем эта величина для β -дырок по причине наличия небольшой ловушки на уровне NO-1 перед релаксацией возбуждения на уровень NO. Релаксация электронных возбуждений происходит чрезвычайно медленно по сравнению с релаксацией дырок как для α , так и для β состояний. Это связано с тем, что уровни энергии состояний LU+1, формирующиеся из смешанных состояний с лигандами, отделены достаточно большой подцелью от состояния LU, что в результате формирует ловушку для релаксирующих электронов.

и спином $3/2$ показывает, что скорость релаксации дырок очень высока и никаких состояний захвата не наблюдается. Существенная разница обнаружена в релаксации α - и β -электронов. Орбитали LU и LU+1 для β -уровневой формируют меньшую подчелю по сравнению с аналогичной величиной для α -состояний, что в результате приводит к тому, что β -электроны релаксируют быстрее, чем α .

Третья глава посвящена исследованию влияния термических эффектов и двойного легирования p - n типа наночастиц Si.

В Разделе 3.1 рассмотрена зависимость интенсивности и частоты пиков фотолуминисценции от температуры и размера нанокристаллов кремния (SiNC). Одним из явлений, рассмотренных в данном разделе, является температурно-зависимая фотолуминисценция набора нанокристаллов Si, моделирующих образцы различного размера, чтобы исследовать взаимосвязанные эффекты температуры и атомной микроструктуры на фотолуминисценцию. Эксперименты были выполнены в Университете Штата Южная Дакота в лаборатории проф. Эрика Хобби (Eric Hobbie). Выращенные нанокристаллы имели средний размер 4 нм и люминисцентный квантовый выход в растворе 45-50% сразу после пассивации.

Для теоретического моделирования использовались SiNC трех размеров, а именно, состоящие из 29, 66 и 220 атомов кремния с пассивированными водородом поверхностными ненасыщенными химическими связями. Диаметр модельных SiNC варьируется в диапазоне от 1 нм до 2 нм. Ограничения по размеру модельных структур связаны с вычислительными возможностями и по этой причине диапазон размеров SiNC различен в эксперименте и компьютерном моделировании, в результате чего можно ожидать только качественное согласие между теорией и экспериментом.

Оптимизированные геометрии используемых модельных наночастиц кремния представлены на Рисунке 7(a). Изменения плотности электронных состояний в зависимости от размера нанокристаллов показывают ожидаемые тенденции уменьшения ширины запрещенной зоны по мере увеличения размера наночастиц (Рисунки 7(b)). Спектры низко- и высокотемпературной фотолуминисценции для каждого из трех размеров показаны на Рисунке 7(c).

Моделирование спектров фотолуминисценции было проведено при комнатной температуре (300 К) и при 77 К. Для этой цели моделирование неравновесной зарядовой динамики проводилось с использованием атомных конфигураций, полученных при молекулярнодинамических расчетах при соответствующих температурах. Спектры фотолуминисценции, рассчитанные для каждой из трех модельных наночастиц показаны на Рисунке 7(c). Полученные результаты качественно подтверждают экспериментальные наблюдения:

- более интенсивная фотолуминисценция наблюдается при более низкой температуре;
- интенсивность фотолуминисценции несколько уменьшается по мере уменьшения размера нанокристаллов;

На Рисунках 8(a,b) показана временная суперпозиция атомных координат вдоль молекулярнодинамических траекторий, откуда видно, что амплитуда теплового движения пассивирующих поверхностных атомов водорода более чувствительна к температуре, чем движение атомов Si. В результате большее

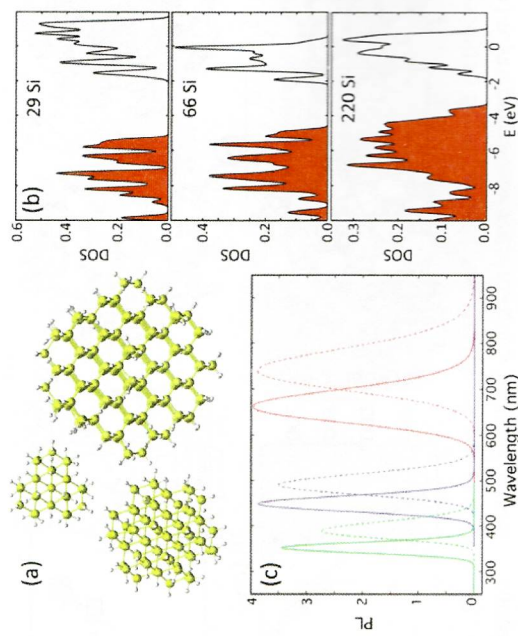


Рис. 7 — (a) Оптимизированные структуры Si нанокристаллов, содержащие 29, 66 и 220 атомов Si, пассивированные атомами H. (b) Рассчитанные плотности электронных состояний для трех различных размеров наночастиц. (c) Рассчитанные спектры фотолуминисценции при температурах 77 К (сплошные линии) и 300 К (пунктирные линии) для наночастиц Si, состоящих из 29 (зеленый), 66 (синий) и 220 (красный) атомов кремния.

изменение длин связи Si-H при комнатной температуре приводит к уменьшению интенсивности фотолуминисценции по сравнению с низкими температурами.

На Рисунке 8(c) приведено сравнение теоретических и экспериментальных результатов относительного увеличения интенсивности фотолуминисценции при 77 К по сравнению с результатами, полученными при комнатной температуре. Данные представлены в виде зависимости соотношения $J = I_{\text{low}}/I_{\text{amb}} - 1$ от диаметра нанокристалла, где I_{low} и I_{amb} – интенсивности фотолуминисценции при низкой и высокой температуре, соответственно. На Рисунке 8(d) сравниваются экспериментальные и теоретические значения для длин волн, соответствующих пикам фотолуминисценции излучения как функция диаметра нанокристалла. Теоретическое моделирование хорошо качественно воспроизводит зависимость как длины волны пикового излучения от размера наночастиц, так и усиление интенсивности фотолуминисценции при понижении температуры. Количественное же расхождение объясняется, помимо очевидной разницы в размерах наночастиц, также в различии в типе лиганда, покрывающего поверхность: водород в теоретической модели против 1-додецена в эксперименте.

В Разделе 3.2 рассмотрено влияние двойного легирования примесями Al (p -тип) и P (n -тип) на фотолуминисценцию наночастиц Si малого размера при комнатной температуре, химический состав которых $\text{Si}_{36}\text{Al}_1\text{P}_1\text{H}_{42}$. Ширина оптической энергетической щели рассчитана равной 2.3 эВ. Размер наночастицы

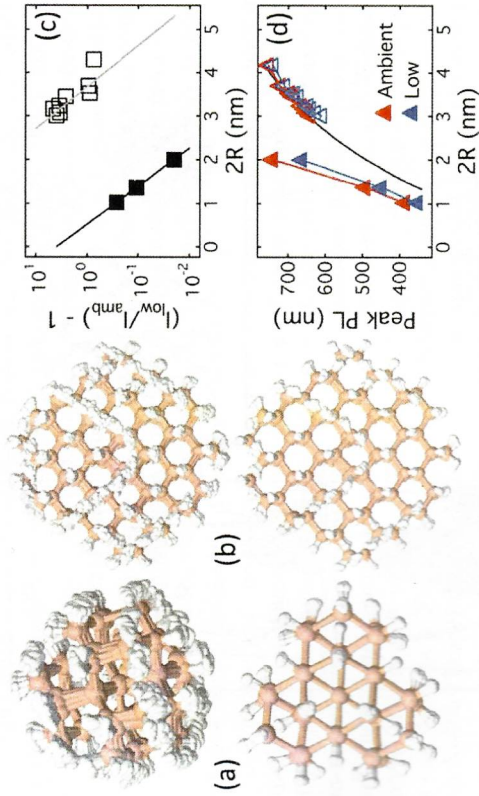


Рис. 8 — (a) Суперпозиция атомных координат вдоль молекулярнодинамической траектории при 300 K (вверху) и 77 K (внизу) для (a) 29 и (b) 220 атомов Si. (c) Относительное увеличение интенсивности фотолуминесценции при охлаждении в логарифмическом масштабе. Открытые символы соответствуют экспериментальным данным, сплошные символы – результатам теоретического моделирования. $T_{low} = 77\text{ K}$, $T_{amb} = 300\text{ K}$. (d) Длины волн максимума интенсивности фотолуминесценции в зависимости от диаметра нанокристалла, полученные из эксперимента (открытые символы) и расчета (сплошные символы) при различных температурах.

R намеренно выбран малым, чтобы кулоновское взаимодействие между фото возбужденными электроном и дыркой ($\sim 1/R$) было пренебрежимо мало по сравнению с их кинетической энергией ($\sim 1/R^2$) и систему можно описывать в одноэлектронном приближении. Применимость указанного приближения проверялась путем сравнения результатов расчета оптических спектров поглощения в одноэлектронном приближении и при помощи метода теории функционала плотности, зависящего от времени.

На Рисунке 9(a) схематически представлена электронная структура со-легированной наночастицы Si. В ней возможны 4 типа межзонных электронных переходов: (1) $\text{Al} \rightarrow \text{P}$, (2) $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$, (3) $\text{Si} \rightarrow \text{P}$ и (4) $\text{Si} \rightarrow \text{Si}$, а также внутризонные переходы (1') $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ и (1'') $\text{P} \rightarrow \text{Si}$. Внутризонные переходы возможны, когда электрон на атоме Al ранее уже был возбужден в зону проводимости и на нем есть незанятое состояние, или когда состояние на P заполнено возбужденным из валентной зоны электроном. Внутризонные переходы в со-легированной наночастице возможны, примеси играют роль ловушек, их электронные уровни отделены энергетическим зазором от уровней Si.

Рассчитанные спектры оптического поглощения со-легированной и чистой наночастицы показаны на Рисунке 9(a). Пики высокой интенсивности обозначают переходы с наибольшими силами осцилляторов. Максимумы A/A', B/B',

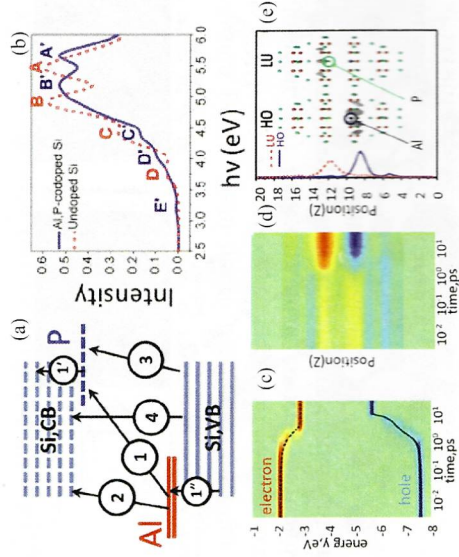


Рис. 9 — (a) Схематическое изображение электронной структуры со-легированной наночастицы $\text{Si}_{36}\text{Al}_1\text{P}_1\text{N}_{42}$. Межзонные переходы обозначены цифрами от 1 до 4, а внутризонные переходы обозначены как 1' и 1''. (b) Рассчитанные спектры поглощения со-легированных (синяя линия) и нелегированных (красная линия) наночастицы Si. (c) Динамика релаксации электрона и дырки после фотовозбуждения, соответствующего пику A' (часть (b)); зеленый фон соответствует равновесной заселенности. (d) Динамика пространственного распределения заряда после возбуждения, соответствующего пику A'. (e) Парциальная плотность заряда орбиталей HO и LU, проецируемых на ось Z, и их трехмерные изоповерхности (серые облака) для со-легированных квантовых точек Si.

C/C' и D/D' схожи для чистой и со-легированной наночастицы и обусловлены переходами между уровнями на атомах Si. Абсолютные значения положения пиков A', B', C' и D' смещены по сравнению с нелегированным случаем, что обусловлено искажением электронной структуры, вносимой примесями. Со-легированный кластер имеет уникальный пик в спектре поглощения низкой интенсивности E', приписываемый примесям.

В процессе безызлучательной релаксации возбуждения с энергией, соответствующей пику D' на Рисунке 9(c), электрон и дырка достигают краев запрещенной зоны за время ~ 10 пс. Заряд при этом локализуется на атомах примесей, как это показано на Рисунках 9(d,e)

Моделируемые спектры эмиссии с разрешением по времени для со-легированной наночастицы представлены на Рисунке 10. Рассеивание электронной энергии посредством колебаний решетчатой решетки происходит преимущественно в интервале от 0.1 до 4 пс, а затем возбуждения сохраняются на краях запрещенной зоны более 100 пс. Эмиссия с энергиями, превышающими оптическую ширину запрещенной зоны, приписывается межзонным переходам между состояниями кремния и алюминия, соответствующим максимуму E' в спектре поглощения на Рисунке 9(b) при энергии 3.19 эВ. Небольшой пик с энергией меньше ширины

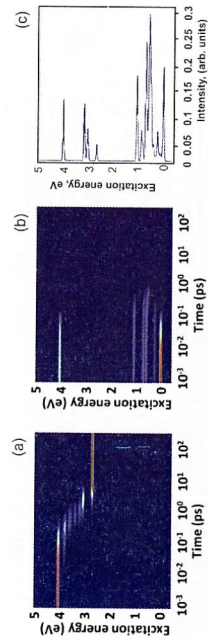


Рис. 10 — Динамика релаксации после возбуждения с энергией 4.09 эВ солегированного SiNC. (a) Динамика диссипации энергии электрон-дырочной пары во времени. (b) Рассчитанный спектр фотолуминесцентного излучения с временным разрешением. (c) Интегральный спектр фотолуминесценции.

запрещенной зоны чистого SiNC при энергии 2.9 эВ обусловлен электронными переходами между легирующими элементами. Фотолуминесцентное излучение с энергиями ниже ширины запрещенной зоны чистого кремния было экспериментально обнаружено в SiNC, солегированных атомами В и Р.[19; 20] В данной работе вместо атомов В в качестве легирующей примеси р-типа выбран Al, поскольку в этом случае появление дополнительного уровня над потолком валентной зоны более явно выражено.

Также расчеты показывают возможность фотолуминесцентного излучения с энергией значительно меньшей, чем ширина оптической запрещенной зоны. Эта особенность эмиссии приписывается внутризонным переходам, которые отсутствуют в спектрах поглощения. Данные переходы появляются в случае возбуждения горячих носителей, когда электрон-дырочная рекомбинация происходит в пределах одной энергетической зоны (переходы 1' и 1'' на Рисунке 9(a)).

Четвертая глава посвящена исследованию фотолуминесценции наночастиц перовскитов типа $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и CsPbBr_3 . В данной главе в случае моделирования свойств наночастицы CsPbBr_3 использовался программный пакет для расчета неравновесной зарядовой динамики, специально расширенный на случай учета спин-орбитального взаимодействия.

В Разделе 4.1 рассмотрены одно- и многоэлектронные процессы, усиленные квантовым ограничением в наночастицах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Для квантовой точки MAPbI_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_2$) проведено сравнение расчетных скоростей релаксации электронных возбуждений, обусловленных различными механизмами, а именно, генерацией множества экситонов (ГМЭ), излучательной и безызлучательной рекомбинациями. Рассмотренная модельная структура показана на Рисунке 11. Атомистическая модель была построена в виде фрагмента плиты кубической фазы MAPbI_3 , образующей поверхность (111). Чтобы устранить эффект ненасыщенных поверхностных химических связей на ионах Pb^{2+} , модельная квантовая точка должна быть покрыта со всех сторон ионами MA^+ и I^- при собождении электронной нейтральности. Для этой цели дополнительные шесть анионов йода и катионов MA были добавлены вблизи краев квантовой точки. Данный подход является типовым при конструировании модельных наночастиц MAPbI_3 . [21] В результате была построена структурная модель следующего химического состава: $\text{MA}_{19}\text{Pb}_{19}\text{I}_{57} + 6\text{MA}^+ + 6\text{I}^- = \text{C}_{25}\text{N}_{25}\text{H}_{150}\text{Pb}_{19}\text{I}_{63}$. Постоянные

решетки модельной ячейки были выбраны равными $a = 32.6 \text{ \AA}$, $b = 18.5 \text{ \AA}$ и $c = 31 \text{ \AA}$, чтобы исключить взаимодействие между соседними наночастицами.

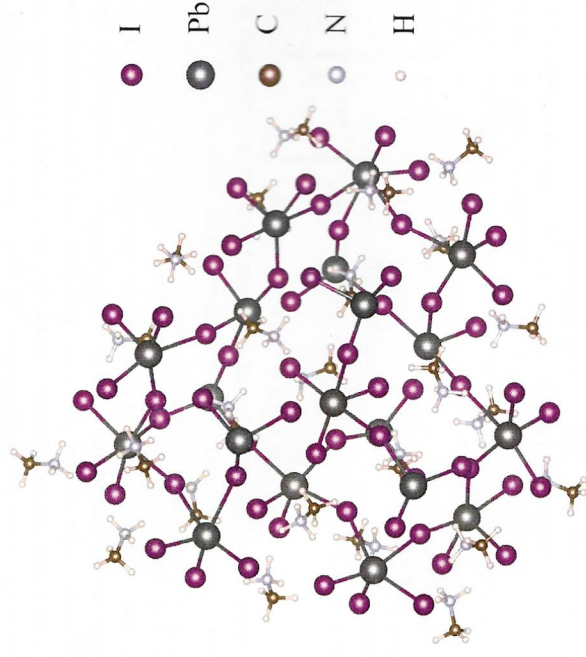


Рис. 11 — Атомистическая модель квантовой точки перовскита MAPbI_3 .

Моделирование процесса *безызлучательной релаксации* было проведено при температурах 100 К и 300 К. В качестве начальных возбуждений брались состояния, соответствующие переходам с наибольшей силой осциллятора. В результате получен временной масштаб релаксации электронов порядка нескольких пикосекунд при комнатной температуре. Скорость релаксации дырок выше, чем электронов, что объясняется большей плотностью электронных состояний валентной зоны по сравнению с зоной проводимости.

Приведенные на Рисунке 12 скорости релаксации возбуждений в диапазоне энергий от E_g^{QD} до $E_g^{QD} + 0.5 \text{ эВ}$, где E_g^{QD} — разность энергий низшего свободного и высшего занятого электронных уровней в основном состоянии, демонстрируют следующие закономерности. Скорости релаксации как для электронов, так и для дырок медленнее при 100 К по сравнению с теми же переходами при 300 К. Это обусловлено тем, что при низкой температуре активируется меньшее количество колебательных мод, которые обеспечивают безызлучательную релаксацию. Дырки релаксируют быстрее, чем электроны, ввиду более высокой плотности состояний в валентной зоне по сравнению с зоной проводимости.

При безызлучательной релаксации существует прямая корреляция между рассеиваемой энергией и скоростью релаксации, которая носит название закона энергетической щели. Согласно этому закону константы скорости безызлучательных переходов уменьшаются с увеличением разности энергий между

состояниями. Это явление является общим для всех процессов релаксации электронных возбуждений, связанным с колебаниями ионов молекул или кристаллов.

При температуре 300 К скорости релаксации электронов и дырок следуют ожидаемому поведению согласно закону энергетической щели. Однако при 100 К поведение расчетных скоростей релаксации соответствуют двум режимам. Так, для высокоэнергетических возбуждений скорости релаксации электронов и дырок ведут себя ожидаемо и подчиняются закону энергетической щели. Однако при низких энергиях возбуждения скорости релаксации отклоняются от линейного закона поведения и времена релаксации вместо того, чтобы уменьшаться, начинают возрастать.

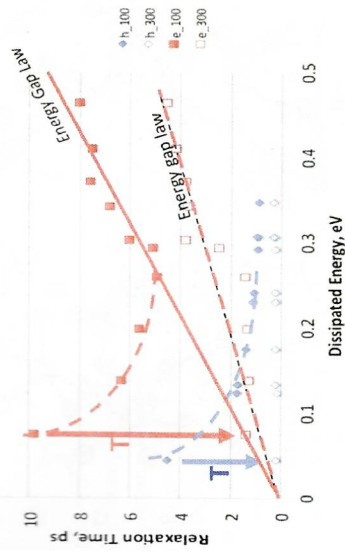


Рис. 12 — Скорости релаксации горячих носителей для различных начальных возбуждений.

Для объяснения такого поведения необходимо проанализировать зависимости скоростей неадиабатической релаксации, т.е. величины компонент тензора Редфилда R_{ijj} от температуры в зависимости от расстояния между уровнями $\Delta\varepsilon_{ij} = |\varepsilon_i - \varepsilon_j|$, между которыми происходят переходы. Результаты расчетов представлены на Рисунке 13. Видно, что большие по величине компоненты R_{ijj} группируются вблизи малых значений разности $\Delta\varepsilon_{ij}$, что означает наличие наиболее быстрых переходов между близкими по энергии уровнями. При относительно больших значениях $\Delta\varepsilon_{ij} \lesssim 0.05$ эВ существует значительное количество малых по величине, но ненулевых значений R_{ijj} . Это указывает на возможность релаксации возбуждений по большому числу различных каналов с перескоком не только на близкие по энергии возбуждения, но и на многие другие, лежащие ниже. По мере приближения энергии возбуждений к краям энергетической щели количество каналов переходов с понижением энергии уменьшается, что затрудняет дальнейшую неадиабатическую релаксацию. Если при $T=300$ К такое уменьшение числа каналов релаксации компенсируется относительно большой величиной компонент R_{ijj} , то при $T=100$ К величины R_{ijj} вблизи малых значений $\Delta\varepsilon_{ij}$ уменьшаются. Пунктирными горизонтальными линиями на Рисунке 13 подчеркивают такое различие между величинами R_{ijj} при разных температурах.

Механизм *излучательной рекомбинации* (ИР) представляет собой конкурирующий процесс преобразования электронной энергии после фотовозбуждения.

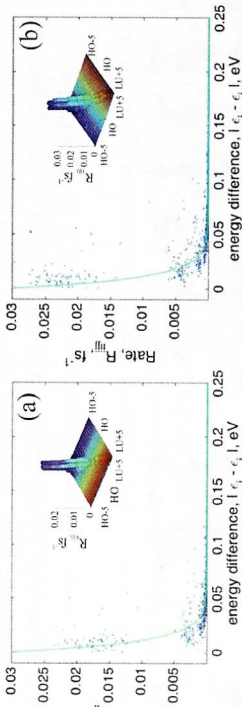


Рис. 13 — Скорости элементарных процессов R_{ijj} неадиабатических переходов между парами орбиталей при температурах (a) 100 К и (b) 300 К. Горизонтальные пунктирные линии проведены для удобства последующего обсуждения данных.

В этом случае возбужденные электрон и дырка либо сразу рекомбинируют после фотовозбуждения, либо рекомбинируют после какого-то количества шагов безызлучательной релаксации, испуская фотон. Скорости излучательной рекомбинации рассчитываются при помощи коэффициента Эйнштейна для спонтанного излучения. Установлено, что рассчитанные скорости ИР в наночастице MARyI_3 составляют порядка 10-100 пс, что делает механизм релаксации ИР на один-два порядка медленнее, чем безызлучательная релаксация. Этот результат ожидаем, поскольку безызлучательная релаксация в данных соединениях обычно является более быстрой, чем ИР. [22]

Еще одним теоретически возможным вариантом релаксации является *нередиссионная рекомбинация* $\text{LU} \rightarrow \text{HO}$, где вместо излучения фотона с энергией E_g^{QD} происходит передача этой энергии ионной подсистеме. В данном случае время жизни возбуждения выражается через компоненту тензора Редфилда как $R_{\text{LU,LU,HO}}^{-1}$ и при $T=300$ К оно равно 3.6 нс. Данная оценка является приблизительной. Для более точного определения времени нерадикационной рекомбинации необходимо моделировать процессы многофононной генерации, поскольку представляется маловероятным, что электронное возбуждение такой энергии возбудит одиночный фонон. Однако и такая оценка квантового выхода люминисценции излучения составляет 97%, что неплохо согласуется с экспериментальными данными. Измеренные значения квантового выхода достигают значения 83%. [22]

Последним механизмом электронной релаксации, рассматриваемым в данном разделе и обусловленным во многом размерным эффектом, является *генерация множественных экситонов* (ГМЭ). Размерный эффект способствовал ГМЭ, поскольку взаимодействующие частицы заключены в небольшом объеме в непосредственной близости друг от друга.

Сравнение путей релаксации через механизмы ГМЭ (МЭГ), неадиабатической релаксации (НАР), ИР (ИР) и безызлучательной релаксации (НРР) привело к вычисленным временным шкалам, следующим тенденциям $\tau_{\text{MEG}} < \tau_{\text{NA}} < \tau_{\text{RR}} < \tau_{\text{NR}}$, и со значениями по порядку величины 10^{-14} с, 10^{-12} с, 10^{-11} и 10^{-8} с, соответственно. Как показано далее, учет спин-орбитального взаимодействия ускоряет процесс неадиабатической релаксации, однако ожидается, что это не меняет иерархию рассмотренных процессов.

В Разделе 4.2 рассмотрено влияние поверхностных лигандов и спин-орбитального взаимодействия на неравновесную зарядовую динамику и фотополенизацию в наночастицах CsPbBr₃.

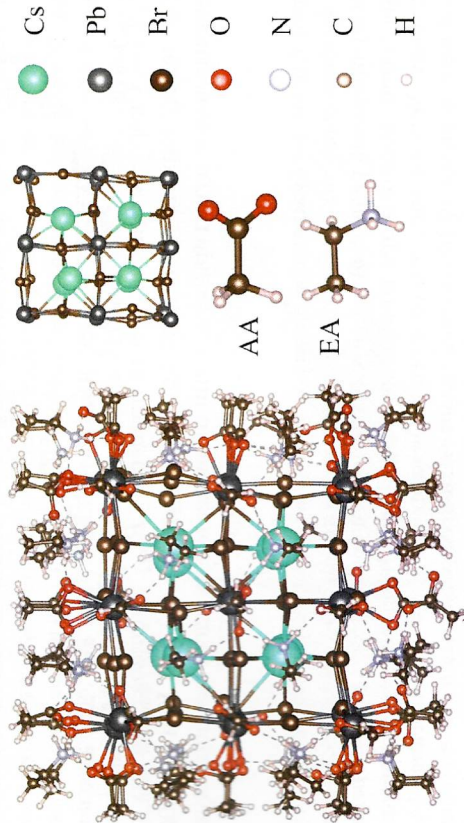


Рис. 14 — Атомистическая модель полностью пассивированной квантовой точки CsPbBr₃. Квантовая точка состоит из элементарной ячейки 2×2×2 CsPbBr₃, вырезанной из объемной кубической фазы с поверхностью, оканчивающейся атомами Pb-Br. Для пассивации квантовой точки используются депротонированная уксусная кислота (AA), насыщающая поверхностные связи иона Pb²⁺, и протонированные этиламин (EA), расположенные рядом со поверхностными ионами Br⁻.

Перовскиты CsPbBr₃ могут иметь два различных поверхностных окончания в кубической фазе: Br-Cs или Pb-Br. В качестве граней нанокристалла были выбраны поверхности, ограничивающие суперячейку размера 2×2×2 со стехиометрией Cs₈Pb₂₇Br₅₄ и поверхностными атомами Pb-Br. Данная конфигурация имеет 8 угловых атомов Pb с 3 ненасыщенными связями, 12 атомов Pb на ребрах куба с 2 ненасыщенными связями и 6 атомов Pb в центрах граней с 1 ненасыщенной связью. В результате данный нанокристалл имеет 54 оборванных связи атомов Pb.

Покрывание поверхности лигандами. Поскольку используемые в эксперименте для пассивации поверхности нанокристалла олеиновая кислота и олеиламин являются очень большими молекулами, для теоретического моделирования в целях экономии вычислительных ресурсов в качестве пассивирующих лигандов применены короткоцепочечные протонированный катионный этиламинный комплекс (EA) и депротонированный анионный комплекс уксусной кислоты (AA). Анионные лиганды AA используются для пассивации оборванных связей Pb²⁺. Роль катионов EA следующая: они обеспечивают компенсацию заряда лигандов AA и

стабилизируют поверхностные атомы Br⁻. В результате такого покрытия лигандами получается квантовая точка размера 1.5 нм, содержащая 995 атомов и 2808 валентных электронов, представленная на Рисунке 14.

Обнаружено, что для полностью пассивированного нанокристалла Cs₈Pb₂₇Br₅₄ усредненные по времени значения k_{rad} и k_{nonrad} дают величину квантового входа QY=53%, что почти в 2 раза меньше, чем для непассивированной квантовой точки, рассмотренной в предыдущем разделе, но в прекарном согласии с экспериментальными данными, полученными для CsPbBr₃ наночастицами диаметра 8.1 нм (QY=44%) и 9.3 нм (QY=51%). [23] Данное совпадение является результатом взаимной компенсации ошибок при расчете скоростей радиационной и безызлучательной рекомбинации, поскольку радиационное время жизни электрон-дырочной пары было измерено равным 7.8 пс [23], тогда как теоретическая оценка данной величины дает, примерно, 1 пс.

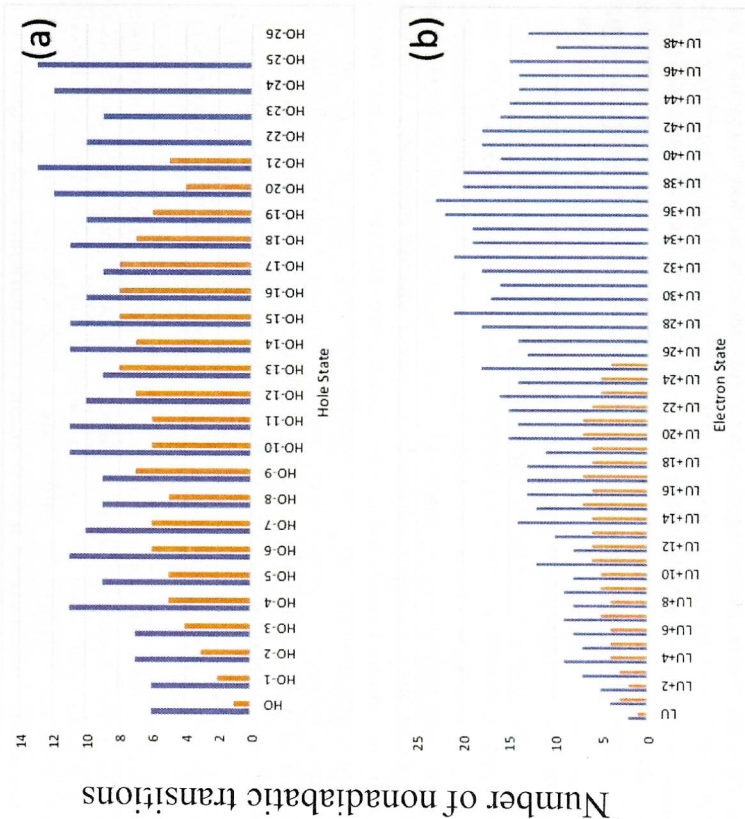


Рис. 15 — Гистограмма, отображающая количество переходов из состояния в состояние (a) HO-x и (b) LU+y со скоростью выше 1 пс⁻¹ с использованием базиса SKSO (синий) и SR (оранжевый).

Для участка молекулярнодинамической траектории были рассчитаны силы осцилляторов для HO-LU оптического перехода с учетом спин-орбитального взаимодействия. Обнаружено, что сила осциллятора колеблется от своего максимального значения до полного затемнения, подобно процессу "мерцания". При этом расчеты вдоль всей траектории десорбции лигандов с поверхности нанокристалла не обнаружено.

Эффект "мерцания" указывает на то, что небольшие изменения геометрии квантовой точки действительно вызывает резкое качественное влияние на оптические свойства. Существует два типа процессов, которые вызывают колебания интенсивности излучения, которые различаются по происхождению: "мерцание" при высокой плотности потока падающих фотонов из-за событий Оже-рекомбинации [24] или "мерцание", которое приписывается состояниям поверхностной ловушки [25]. Явление "мерцания" наблюдается в спектрокопии одиночных наночастиц CsPbBr₃ [26], которое исчезло после постсинтетической обработки поверхности тиоцианатными лигандами. Исчезновение "мерцания" было приписано эффекту полного пассивирования нанокристалла после обработки. Однако в нашем моделировании эффект "мерцания" наблюдается при полном покрытии поверхности нанокристалла лигандами и в отсутствие десорбции лигандов, хотя и в гораздо более коротких временных масштабах, чем те, которые сообщаются в эксперименте. Это говорит о том, что колебания связей на поверхности квантовой точки могут вносить временные поверхностные состояния, заставляя квантовую точку становиться темной в фемтосекундных временных масштабах.

Чтобы понять роль спин-орбитального взаимодействия в релаксации возбужденного состояния, были проведены дополнительные расчеты без учета этого взаимодействия. В результате было получено, что спин-орбитальное взаимодействие эффективно увеличивает число каналов неадиабатической релаксации возбужденного состояния в энергетическом окне, соответствующем комнатной температуре $kT \approx 26$ мэВ. Это обусловлено тем, что спин-орбитальное взаимодействие допускает электронные переходы с переворотом спина, которые не разрешены, если данным взаимодействием пренебречь. На Рисунке 15 приведено сравнение количества быстрых переходов (величина соответствующей компоненты тензора Редфилда больше 1 пс^{-1}) в каждое состояние HO- x и LU- y в зависимости от того, учтено или нет спин-орбитальное взаимодействие. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к увеличению числа переходов на данное состояние по сравнению со случаем, где взаимодействие не учитывается, что ускоряет неадиабатическую релаксацию.

Рассчитанные скорости неадиабатической релаксации электронов с учетом (SOC) и без учета (SR) спин-орбитального взаимодействия могут быть приблизительно описаны формулами $k_{el}^{SOC} = k_{el}^{SP} \exp(2.64|\Delta E_{el}| - 0.33)$ и $k_h^{SOC} = k_h^{SR} \exp(-1.03|\Delta E_h| + 1.06)$, где $\Delta E_{el(h)}$ (эВ) – разность энергии электрона(дырки) и уровня энергии дна зоны проводимости(потолка валентной зоны). Расчеты показывают гораздо более сильное влияние спин-орбитального взаимодействия на скорости релаксации возбужденных электронов по сравнению с дырками. Отличие связано с тем, что спин-орбитальное взаимодействие в зоне проводимости много сильнее, чем в валентной зоне. Сдвиг уровней энергии из-за спин-орбитального взаимодействия может быть оценен из соотношения $\Delta E^{SOC} \propto Z^4/n^3$, где Z

– заряд ядра атома, n – главное квантовое число. Зона проводимости формируются Pb-6р состояниями ($Z = 82$, $n = 6$), тогда как валентная зона – состояниями Br-4р ($Z = 35$, $n = 4$). В результате получается $\Delta E^{SOC}(\text{Pb})/\Delta E^{SOC}(\text{Br}) = 8.93$, т.е. спин-орбитальное взаимодействие в зоне проводимости почти на порядок сильнее, чем в валентной зоне.

В Разделе 4.3 рассмотрены спектральные характеристики фрелиховских положительных и отрицательных поляронов в полностью пассивированной наночастице CsPbBr₃. (Рисунок 14) Показано, что поляроны могут поглощать электромагнитное излучение в инфракрасном (ИК) диапазоне, что согласуется с экспериментальными данными. Для больших поляронов ожидается возможность наблюдения спектральных признаков существования возбужденных состояний поляронов. Большие поляроны способны к спонтанной эмиссии в диапазоне от среднего до дальнего ИК спектра. Как положительно, так и отрицательно заряженные поляроны демонстрируют особенности фотолюминесценции при переходах из релаксированного возбужденного состояния (RPS) в основное состояние полярона (PGS). Данный процесс демонстрирует слабую эффективность с квантовым выходом $QY \sim 10^{-4} - 10^{-7}$.

Модели отрицательных поляронов показывают на 3 порядка более сильный QY фотолюминесценции по сравнению с моделями положительных поляронов. Это связано с тем, что отрицательные поляроны показывают более высокие скорости излучательной рекомбинации и более медленные скорости безызлучательной рекомбинации.

Чтобы понять, почему дырочный синглетный полярон показывает более быструю скорость безызлучательной рекомбинации, чем модель электронного синглетного полярона, был проведен анализ колебательных мод двумерной пленки Cs₈Pb₁₂Br₃₂, пассивированной теми же лигандами, которые использовались для модели квантовой точки. Двумерная пленка использовалась для уменьшения вычислительных усилий ввиду слишком большого размера модельной наночастицы.

Безызлучательная релаксация носителей заряда требует резонанса между частотой ядерных колебательных мод и энергиями электронных переходов, для оценки которых были рассчитаны спектры поглощения в инфракрасном диапазоне. В результате получено, что колебательные моды поверхностных лигандов лучше попадают в резонанс с инфракрасным спектром модели синглетного дырочного полярона, обеспечивая связь, ускоряющую безызлучательную электрон-дырочную рекомбинацию.

Пятая глава посвящена исследованию оптических свойств и фотолюминесценции антицеолитных боратов, содержащих F-центры, и легированных ионами переходных металлов Cu⁺ и Cu²⁺, а также редкоземельными ионами Ce³⁺.

Исследования системы BaF₂-Ba₃(BO₃)₂, проведенные в ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН, привели к открытию двух новых фаз: Ba₇(BO₃)₄₋₉F₂₊₃₉ (Pb₃) и Ba₅(BO₃)₃F. [27–30] Данные структуры являются антицеолитными и построены на основе каркаса Ba₁₂(BO₃)₆⁴⁺ с каналами вдоль оси c (Рисунок 16(a)), образованными путем изменения каркасов из бариерных кубов и антикубов. Анионы [BO₃]³⁻ расположены в антикубах и кластерах [LiF₄]³⁻ в кубах (Рисунок 16(b)).

Здесь антикубом называется полость, форма которой получается из куба, в котором две противоположные вдоль оси с грани повернуты друг относительно друга на 45° . В случае соединения $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$ ($\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$), которое представляет собой кристалл, обогащенный бором, где как антикубы, так и кубы заполнены неупорядоченными группами $[\text{BO}_3]^{3-}$ [31]

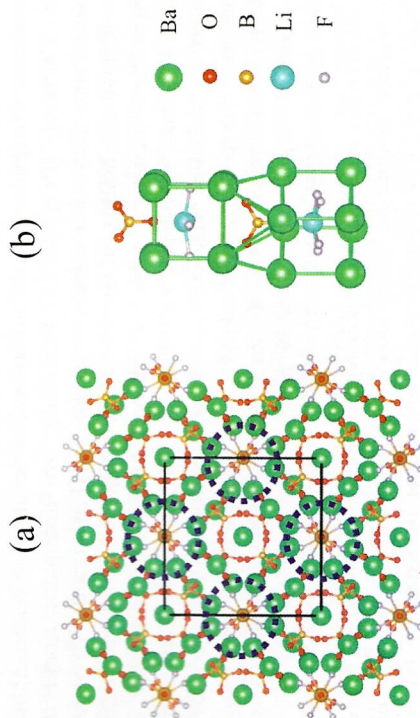


Рис. 16 — (а) Кристаллическая структура $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$ с каналами, выделенными пунктирными кругами. (б) Каналы в $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$ с $[\text{LiF}_4]^{3-}$ в кубических и $[\text{BO}_3]^{3-}$ в антикубических полостях.

В Разделе 5.1 рассмотрено влияние собственных дефектов типа F-центров на спектры пропускания антицеолитных боратов.

Отличительной особенностью кристаллов $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$ является то, что светопоглощение антицеолитовых боратов можно регулировать, варьируя химический состав раствора при росте кристаллов. Экспериментально было показано, что для пластинок, разрезанных параллельно оптической оси, цвет в поляризованном свете меняется от бесцветного до темно-фиолетового. На Рисунке 17 представлены спектры пропускания кристаллов $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$, выращенных из высокотемпературного раствора с различной концентрацией лития, т.е. степенью упаковки в кубических полостях. Разный цвет выращенных кристаллов $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$ обусловлен наличием собственных точечных дефектов.

Была проведена оценка влияния различных собственных дефектов на оптическое поглощение. В качестве исходной структуры для численного исследования была принята элементарная ячейка $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$ симметрии $P4_2bc$, содержащая четыре формульные единицы. На основании данной структуры были созданы еще четыре кристаллические модификации с содержанием атомов лития от 3 до 0 на модельную ячейку. При удалении каждого иона Li^+ из кластера $[\text{LiF}_4]^{4-}$ группа $[\text{BO}_3]^{3-}$, расположенная в антикубической полости канала,

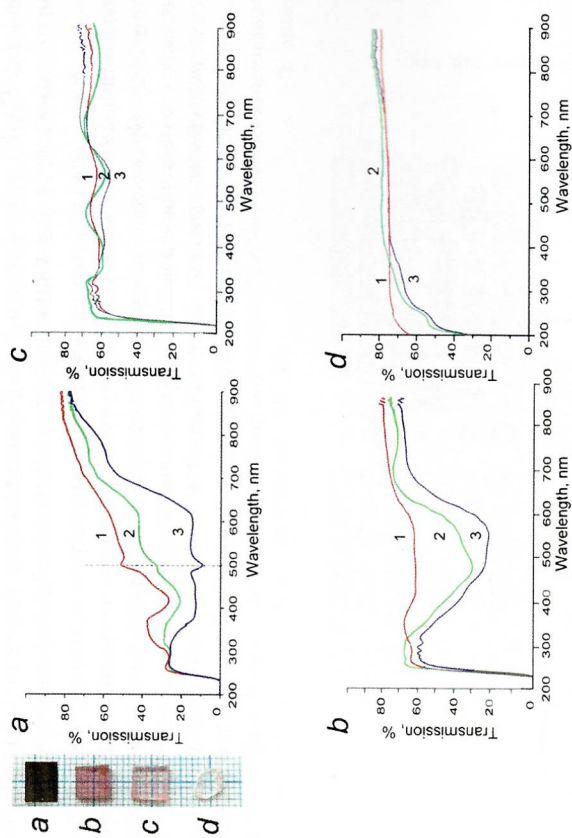


Рис. 17 — Фотографии образцов (пластинок толщиной 1.2 мм), вырезанных параллельно оптической оси из кристаллов $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$, выращенных из высокотемпературных растворов с различным составом (a-d), и их спектры пропускания при 300 К, когда направление поляризации падающего излучения было параллельно оптической оси (1) и под углами 45° (2) и 90° (3) к оптической оси. Спектр 1 соответствует n_e поляризации, а спектр 3 — отсутствию поляризации.

заменялась двумя ионами F^- для сохранения зарядовой нейтральности в соответствии со схемой замещения $[\text{LiF}_4]^{3-} + [\text{BO}_3]^{3-} \rightarrow [\text{F}_4]^{4-} + [\text{F}_2]^{2-}$ (□ — вакансии лития). Группы $[\text{F}_4]^{4-}$ и $[\text{LiF}_4]^{3-}$ расположены в полостях куба, а группы $[\text{F}_2]^{2-}$ и $[\text{BO}_3]^{3-}$ — в полостях антикуба. Полости, содержащие четыре и два иона фтора далее называются как полости F2 и F4. Эти структуры различаются по количеству ионов лития в элементарной ячейке. Идеальная решетка $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$ обозначена далее как структура Li4. Структура, в которой удален один ион лития и одна группа $[\text{BO}_3]^{3-}$ заменена на $[\text{F}_2]^{2-}$ — как структура Li3 и т.д. Для структур Li0-Li3 ширина запрещенной зоны отклоняется от соответствующего значения для структуры Li4 не более чем на 0.1 эВ.

Исследование оптического спектра дефектных кристаллов Li4, содержащих вакансии на позиции лития или с удаленной группой BO_3 в полости антикуба показало, что образование таких дефектов маловероятно в силу того, что расчетные спектры поглощения сильно отличаются от экспериментальных результатов наличием поглощения в ближнем ИК-диапазоне.

Затем были рассмотрены точечные дефекты, известные в литературе как F-центры, которые в нашем рассмотрении представляют собой вакансии фтора

в полостях F2, F4 заполненными $[\text{LiF}_4]^{3-}$ комплексами (полости LiF_4). Двойной F-центр соответствует удалению двух атомов F из одной и той же полости.

Рассчитанные спектры оптического пропускания лучше совпадают с экспериментальными результатами в случаях одиночного и двойного F-центра в полости F2. Сравнение энергий соответствующих структур одинакового химического состава показало, что образование F-центра в полости F2 всегда энергетически более выгодно, чем в полости F4. Относительные энергии основного состояния структур, содержащих одиночные и двойные F-центры в полости F4 по отношению к тем же дефектам, расположенным в полости F2 приведены в Таблице 1.

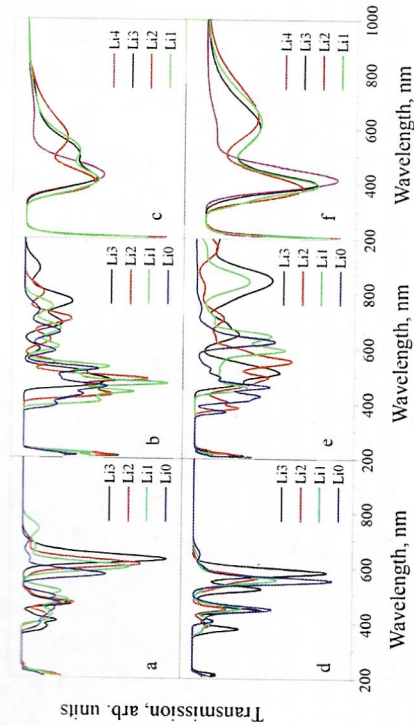


Рис. 18 — Спектры пропускания для структур Li3-Li10 с одиночным F-центром в полостях (a) F2 и (b) F4; двойными F-центрами в полостях (d) F2 и (e) F4; и для структур Li4-Li1 с (c) одинарными и (f) двойными F-центрами в полостях LiF_4 .

Таблица 1
Относительная энергия E_{rel} структур с одинарными и двойными F-центрами, расположенными в полостях F4, относительно энергии таких же дефектов в полостях F2

		$E_{rel}, \text{эВ}$	
Структура	одиночный F-центр	двойной F-центр	
Li_3	0.53	1.73	
Li_2	0.35	1.61	
Li_1	0.26	1.59	
Li_0	0.24	1.24	

В Разделе 5.2 рассмотрено влияние легирования ионами Cu^+ и Cu^{2+} на спектры пропускания и фотолуминисценции антицеолитных боратов. В данном разделе рассмотрены оптическое поглощение и люминисцентные свойства медьсодержащих кристаллов антицеолитных боратов $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3]_4[\text{LiF}_4]$ для их потенциального применения для конструирования недорогих и высокоэффективных дозиметров. Структура этих соединений состоит совпадает со структурой нелегированных кристаллов с тем лишь отличием, что заполнение пространства каналов здесь происходит помимо анионных групп $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{LiF}_4]^{3-}$, также группами $[\text{Cu}^+(\text{OH})_4]^{3-}$ и $[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})_6]^{4-}$, что позволяет создавать материалы с различными оптическими свойствами. [31; 32]

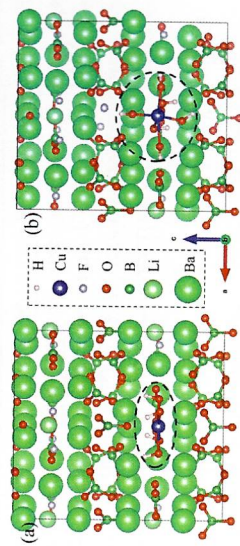


Рис. 19 — Локальное окружение ионов меди для структур (a) Cu(I) и (b) Cu(II) .

Для твердого раствора $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3]_{2-x}\text{F}_{3-x}\text{Cu}$ экспериментально было установлено наличие ионов Cu^{2+} в октаэдрическом окружении $[\text{CuF}_6]^{4-}$ [33] а для $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3]_4[\text{LiF}_4]$: структура Cu, ионы Cu^{2+} присутствуют в октаэдрических комплексах $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$ [32]. На основе этих результатов для численного моделирования элементарная ячейка решетки $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3]_4[\text{LiF}_4]$ с ионами Cu^+ была создана путем замены $[\text{LiF}_4]^{3-}$ в исходной структуре на комплекс $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{3-}$ (далее структура Cu(I)). В результате кубические полости были заполнены группами $[\text{Cu}^{2+}(\text{OH})_4]^{3-}$, а антикубические — группами $[\text{BO}_3]^{3-}$. Для моделирования кристаллическая решетка, содержащая ионы Cu^{2+} , создавалась в соответствии со схемой замещения $[\text{LiF}_4]^{3-} + [\text{BO}_3]^{3-} \rightarrow [\text{Cu}^{2+}(\text{OH})_6]^{4-} + [\text{F}_2]^{2-}$ (структура Cu(II)). На Рисунке 19 представлены изученные модели, легированные медью, и показано локальное окружение одновалентных и двухвалентных ионов меди. Ионы одновалентной меди находятся в центре плоского квадрата, образованного четырьмя гидроксильными группами, тогда как ион двухвалентной меди находится в октаэдрической координации шести гидроксильных групп.

Одновалентные ионы Cu^+ создают занятые состояния Cu-3d вблизи полтора валентной зоны антицеолитного бората, которые служат ловушками для дырочных состояний. Двухвалентные ионы Cu^{2+} создают незанятые состояния Cu-3d вблизи дна зоны проводимости, которые служат ловушками для электронных возбуждений.

Расстояния Cu-OH сильно зависят от температуры, и их флуктуации резко возрастают при 77 К вплоть до разрыва связи с ионом Cu^+ . Данный эффект связывается с внутренними проблемами метода DFT, который не обеспечивает достаточно сильную связь между ионами. По этой причине часть моделирования

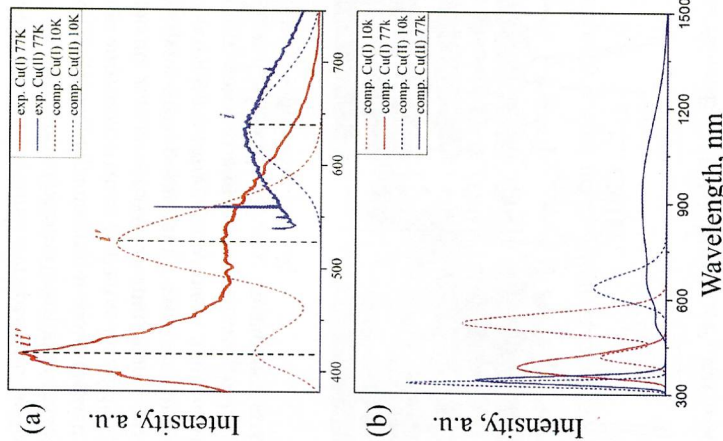


Рис. 20 — Сравнение экспериментальных и теоретических спектров фотолуминесценции для всех изученных моделей. (а) Сплошные и пунктирные линии представляют экспериментальные спектры, полученные при $T=77$ К, и спектры MDPL при $T=10$ К в зависимости от длины волны. (б) Сплошные и пунктирные линии представляют спектры MDPL при 77 К и 10 К, соответственно. Красный и синий цвета представляют структуры Cu(I) и Cu(II) , соответственно.

проведена при $T=10$ К, в результате чего были получены устойчивые атомные конфигурации вдоль всей траектории, и рассчитанные на их основе фотолуминесцентные спектры дали хорошее согласие с экспериментом.

Сравнение теоретических спектров фотолуминесценции, рассчитанных с учетом теплового движения атомов (MDPL, molecular dynamics photoluminescence), и экспериментальных данных представлено на Рисунке 20(а). Для структур Cu(I) и Cu(II) расчетные графики смещены в красную область на 0.30 и 0.15 эВ, соответственно, чтобы совместить пики экспериментальных и теоретических кривых. На Рисунке 20(а) спектр структуры Cu(I) при 10 К показывает два пика, что согласуется с экспериментальными данными. Пик i' приписывается самому низкому переходу $\text{LU} \rightarrow \text{NO}$, а пик ii' — переходу $\text{LU} \rightarrow \text{NO}-1$. Спектр фотолуминесценции для структуры Cu(II) при 10 К показывает два пика. Один, на длине волны 640 нм и меньшей интенсивности,

соответствует радиационному переходу из зоны проводимости на примесный уровень иона Cu^{2+} . Данный пик довольно широкий и согласуется с экспериментальными данными. Из расчетов без учета теплового движения атомов (Рисунок 20(б)), резкий пик при 330 нм соответствует переходу возбужденного электрона с примесного уровня иона Cu^{2+} в валентную зону. Данный пик не наблюдается в эксперименте, где измерения проведены при длинах волн ≥ 530 нм.

В Разделе 5.3 исследованы электронные и оптические свойства Се-содержащих фторидборатов. Помимо влияния примесей здесь также рассмотрено влияние F-центров на фотолуминесценцию рассмотренных соединений. При исследовании медьсодержащих боратов, F-центры не были взяты в рассмотрение, поскольку в экспериментальных спектрах луминесценции не было обнаружено особенностей, требующих рассмотрения такого рода дефектов. Можно предположить, что физико-химические условия при росте Cu-содержащих кристаллов не способствуют образованию дефектов типа F-центров, тогда как при росте кристалла бората, легированного Се, F-центры в достаточном количестве, чтобы существенно влиять на наблюдаемые спектры луминесценции.

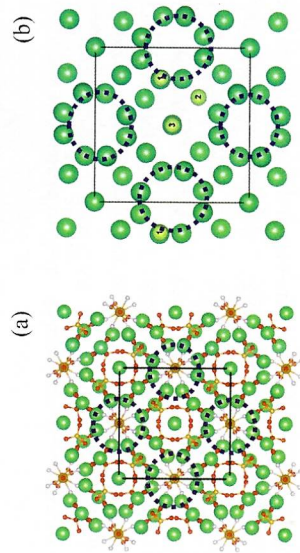


Рис. 21 — (а) Кристаллическая структура $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3]_6[\text{LiF}_4]$ с каналами, выделенными пунктирными кругами. (б) Структура Ce@Ba , где ионы Се замещают ионы Ва в перечисленных позициях, как описано в тексте. Показан только каркас Ва-Се, а все анионы скрыты для удобства чтения рисунка.

Для численного моделирования в качестве исходной структуры также была взята та же элементарная ячейка $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3]_6[\text{LiF}_4]$ симметрии $P4_2bc$, что и в предыдущем разделе. Было рассмотрено несколько способов включения иона Ce^{3+} в решетку:

- три структуры, полученных путем замены $\text{Ba} \rightarrow \text{Ce}$:
 - структура Ce1@Ba – замещен атом Ва в положении 8с, образующей канал в структуре бората;
 - структура Ce2@Ba – замещен атом Ва в другой позиции 8с, расположенной между каналами;
 - структура Ce3@Ba – замещен атом Ва в позиции 4а.

В каждом случае из системы удалялся один электрон, чтобы сохранить ион центра в степени окисления +3. Рассмотрен случай, когда атом Се замещает атом

Li в полости решетки (структура Ce@Li). Здесь удалены два электрона, чтобы сохранить ион церия в степени окисления +3.

Для учета влияния F-центров мы использовали простейший случай структуры $\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_6[\text{BO}_3]_4[\text{LiF}_4]$, в котором удален один атом фтора. В этом случае спектры фотолюминисценции рассчитывались с использованием спин-поляризованного подхода, как и при исследовании $\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_6[\text{BO}_3]_4[\text{LiF}_4]$, легированного медью. Учет вкладов ионов Ce^{3+} и F-центров проводится независимо, что соответствует низкой концентрации указанных дефектов и вероятности обнаружения этих дефектов на близком расстоянии друг от друга мала.

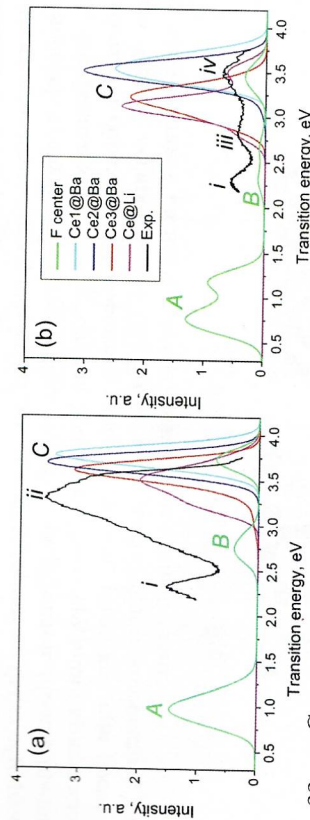


Рис. 22 — Сравнение экспериментальных спектров фотолюминисценции кристаллов $\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_6[\text{BO}_3]_4[\text{LiF}_4]:\text{Ce}^{3+}$ и расчетных спектров MDPL для моделей F-центра, Ce1@Ba , Ce2@Ba , Ce3@Ba и Ce@Li . Молекулярно-динамические расчеты проводятся с использованием SP DFT для F-центра и NCS DFT для остальных моделей. Для спектров MDPL F-центра объединяются вклады компонент со спином вверх и вниз. Спектры на рисунке (a) получены при 77 K, а спектры на рисунке (b) — при $T=300$ K.

Сравнение экспериментальных и теоретических данных для фотолюминисценции Ce-легированного бората при температурах 77 K и 300 K приведено на Рисунке 22. Интерпретация экспериментальных данных приписывает максимум i собственным дефектам, а максимумы ii - iv — эмиссии ионов Ce^{3+} . [34]

Расчетные данные показывают наличие межзонного перехода "A", который является радиационным переходом со дна зоны проводимости на уровень F-центра, и внутрizonного перехода "B", который соответствует переходу излучательному электронному переходу с уровня F-центра на незанятое состояние потолка валентной зоны. Переходы "C" обусловлены излучательными переходами со дна зоны проводимости на f -уровни ионов Ce^{3+} вблизи полуполка валентной зоны. Положение каждого конкретного пика типа "C" определяется локальным окружением ионов Ce^{3+} .

Принимая во внимание возможные ошибки в описании электронной структуры, обусловленных точностью теории функционала плотности, предлагаются два возможных объяснения процессов фотолюминисценции в Ce-легированном антицеолитном борате. Энергия максимальной фотолюминисценции теоретическом моделировании зависит от положения уровней энергии ловушечных

состояний, который, которые сильно чувствительны к выбору того или иного функционала плотности.

Первое объяснение состоит в том, что экспериментальные пики i и ii — iv соответствуют теоретическим максимумам "B" и "C", соответственно. Область энергий ниже ~ 2.3 эВ экспериментально не изучена, так что пик "A" прогнозируется как теоретически возможный, но пока не наблюдаемый в эксперименте. Пик iii в этом случае относится к переходам в структурах Ce@Li и Ce3@Ba , а пик iv — к переходам в структурах Ce1@Ba и Ce2@Ba .

Второе возможное объяснение состоит в том, что экспериментальный пик i соответствует теоретическому пику "A". Соответствие максимума ii теоретическим значениям однозначно не определено и может быть отнесено как к пику "B", так и к пику "C" при 77 K. Особенности экспериментального спектра фотолюминисценции iii и iv соответствуют максимумам "B" и "C" при 300 K, соответственно. В этом случае разница в энергии между пиками "A" и "B" составляет около 1.7 эВ, что значительно превышает соответствующие экспериментальные значения (~ 1.0 эВ между пиками i и ii или ~ 0.5 эВ между пиками i и iii). Тем не менее оба этих объяснения предполагают, что широкая полоса излучения экспериментального спектра фотолюминисценции обусловлена главным образом излучением Ce^{3+} , тогда как наличие F-центра способствует появлению особенно-стей низкой интенсивности при более высоких длинах волн.

Шестая глава посвящена исследованию неравновесной зарядовой динамики в нанопроволоках Si (SiNW) с учетом дисперсии энергии электронов и учета возможности не прямых оптических переходов. Сначала проведено моделирование неадиабатической релаксации возбуждений в (100), (111) и (211) SiNW с формулами атомного состава $\text{Si}_{150}\text{H}_{40}$, $\text{Si}_{138}\text{H}_{30}$ и $\text{Si}_{148}\text{H}_{48}$, соответственно. Размеры ячеек моделирования составляют $16.8 \times 16.6 \times 11.2$ Å, $17.5 \times 16.1 \times 9.4$ Å и $15.5 \times 14.0 \times 23.2$ Å с диаметрами 7.75, 7.78 и 5.58 Å для (100) и (111) и (211) SiNW. Атомы водорода использовались для пассивации ненасыщенных поверхностных связей атомов Si.

Учет зависимости энергии электронов от волнового вектора k приводит к тому, что в зависимости от волнового вектора плотности электронных состояний в рассмотренных SiNW есть области, где расстояние между уровнями достаточно большое, что приводит к крайне слабой неадиабатической связи электронных возбуждений с ионной подсистемой.

Далее в методика моделирования релаксации горячих электронов расширена на случай, когда возможны не прямые электронные переходы. Возможность изменения импульса электронов из-за их взаимодействия с ионными степенями свободы добавляет дополнительные каналы релаксации в k -пространстве. В этом сценарии полный импульс ($k_{ion} + k_{el}$) сохраняется, а изменения импульса электронной и ионной подсистем удовлетворяют условию $\Delta k_{el} = -\Delta k_{ion}$. Проведено сравнение между временами неадиабатической релаксации, когда разрешены только прямые переходы с заданным волновым вектором (MR, momentum restricted), и когда разрешены все (ALL), как прямые, так не прямые переходы (MU, momentum unrestricted).

Разработанный подход применен к моделированию релаксации горячих электронов в (100) и (111) SiNW. На Рисунке 23(a) приведена структура зоны проводимости SiNW (100) и схематически показаны возможные не прямые

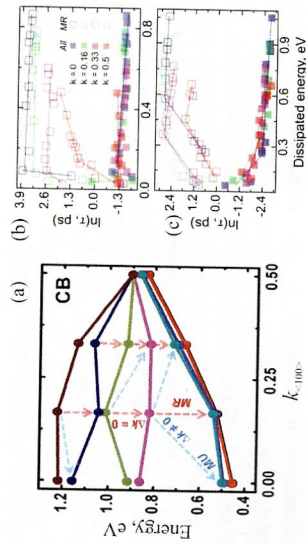


Рис. 23 — Времена неадиабатической релаксации электронных возбуждений для диапазона начальных условий возбуждения в SiNW (a) $\langle 100 \rangle$ и (b) $\langle 111 \rangle$. Сплошные и открытые символы представляют релаксацию по каналам ALL и MR, соответственно.

и прямые пути неадиабатической релаксации возбуждений. Все возможные пути релаксации обладают одним общим свойством: в процессе энергии электрона возбуждения уменьшается. Пока энергия возбужденного электрона намного выше дна зоны проводимости число возможных как MR, так и MU путей релаксаций велико и характерное время τ слабо зависит от энергии возбуждения. При этом τ_{MR} больше по величине, чем τ_{ALL} (Рисунки 23(b,c)). Это связано с гораздо большим числом путей релаксации возбужденных электронов при возможности не прямых переходов.

По мере приближения энергии возбужденного электрона к дну зоны проводимости время релаксации для прямых MR переходов начинает уменьшаться и подчиняется закону энергетической щели, что связано с увеличением плотности электронных состояний вблизи дна зоны проводимости. При релаксации с возможностью не прямых переходов относительное количество возможных путей релаксации с понижением энергии возбуждения уменьшается, что приводит к увеличению времени релаксации.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Расширенное на случай рассмотрения систем с открытыми электронными оболочками программное обеспечение применено для моделирования V-легированного кристалла TiO_2 и Co-легированной нанопроволоки TiO_2 структуры анатаза. Показано, что в системах с открытой электронной оболочкой существуют несколько типов путей релаксации электронных возбуждений, имеющих различную динамику даже при близких энергиях возбуждений.
2. Установлена иерархия скоростей релаксации путем генерации жественных экситонов, неадиабатической релаксации, излучательной рекомбинации и безызлучательной рекомбинации для фотовозбужденной наночастицы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.
3. Рассчитано влияние спин-орбитального взаимодействия на скорость неадиабатической релаксации возбуждений в полностью пассивированной наночастице CsPbBr_3 . Появляющиеся дополнительные каналы,

обусловленные переходами с переворотом спина, ускоряют релаксацию горячих электронов и слабо влияют на скорость релаксации дырок, что объясняется особенностями спин-орбитального взаимодействия в зоне проводимости и валентной зоне.

4. Исследовано влияние пассивации поверхности и формирования поляронов на оптические и люминесцентные свойства наночастицы CsPbBr_3 . Колебания связей пассивирующих лигандов с поверхностными атомами наночастицы CsPbBr_3 приводят к фемтосекундным флуктуациям спектров оптического поглощения. Полярные возбуждения приводят к возможности фотолуминесцентного излучения в инфракрасном диапазоне.
5. Расширенное на случай рассмотрения систем возможными непрямыми переходами программное обеспечение применено для моделирования релаксации горячих электронов в кремниевых нанопроволоках. Число возможных путей релаксации увеличивается за счет учета не прямых переходов и зависит от плотности электронных состояний вблизи краев запрещенной зоны.
6. Установлен тип F-центров в антицеолитных боратах, отвечающий за изменение окраски кристаллов. Теоретическими методами идентифицированы экспериментально наблюдаемые полосы излучения в спектрах фотолуминесценции в Cu-легированных боратах с учетом собственных структурных дефектов.

Научное содержание работы опубликовано в следующих статьях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. *Inerbaev, T.M., Hoefelmeyer J. D., Kilin D. S.* Photoinduced charge transfer from titania to surface doping site // The Journal of Physical Chemistry C. — 2013. — май. — т. 117, No 19. — с. 9673–9692.
2. *Chen, J., Schmitz, A., Inerbaev, T., Meng, Q., Kilina, S., Treliak, S., Kilin, D. S.* First-principles study of p-n-doped silicon quantum dots: charge transfer, energy dissipation, and time-resolved emission // Journal of Physical Chemistry Letters. — 2013. — сент. — т. 4, No 17. — с. 2906–2913.
3. *Huang S., Inerbaev, T., Kilin D. S.* Excited state dynamics of Ru_{10} cluster interfacing anatase TiO_2 (101) surface and liquid water // Journal of Physical Chemistry Letters. — 2014. — авг. — т. 5, No 16. — с. 2823–2829.
4. *Brown, S. L., Vogel, D. J., Miller, J. B., Inerbaev, T.M., Anthony, R. J., Kortshagen, U. R., Kilin, D. S., Hobbie, E. K.* Enhancing silicon nanocrystal photoluminescence through temperature and microstructure // The Journal of Physical Chemistry C. — 2016. — авг. — т. 120, No 33. — с. 18909–18916.
5. *Jensen S. J., Inerbaev, T.M., Kilin D. S.* Spin unrestricted excited state relaxation study of vanadium(IV)-doped anatase // Journal of Physical Chemistry C. — 2016. — март. — т. 120, No 11. — с. 5890–5905.
6. *Vogel, D. J., Kryjevski, A., Inerbaev, T.M., Kilin, D.S.* Photoinduced single- and multiple-electron dynamics processes enhanced by quantum confinement in lead halide perovskite quantum dots // Journal of Physical Chemistry Letters. — 2017. — июль. — т. 8, No 13. — с. 3032–3039.

7. *Jensen, S. J., Inerbaev, T. M., Abuova, A. U., Kilin, D. S.* Spin unrestricted nonradiative relaxation dynamics of cobalt doped anatase nanowire // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – авг. – т. 121, No 30. – с. 16110–16125.
8. *Han, Y., Vogel, D. J., Inerbaev, T. M., May, P. S., Berry, M. T., Kilin, D. S.* Photoinduced dynamics to photoluminescence in Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$) doped $\beta\text{-NaYF}_4$ nanocrystals computed in basis of non-collinear spin DFT with spin-orbit coupling // Molecular Physics. – 2018. – т. 116, 5–6. – с. 697–707.
9. *Forde A., Inerbaev, T. M., Kilin D.* Spinor dynamics in pristine and Mn^{2+} -doped CsPbBr_3 NC: Role of spin-orbit coupling in ground- and excited-state dynamics // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – нояб. – т. 122, No 45. – с. 26196–26213.
10. *Forde, A., Inerbaev, T. M., Hobbie, E. K., Kilin, D. S.* Excited-state dynamics of a CsPbBr_3 nanocrystal terminated with binary ligands: sparse density of states with giant spin-orbit coupling suppresses carrier cooling // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – март. – т. 141, No 10. – с. 4388–4397.
11. *Fatima, Han, Y., Vogel, D. J., Inerbaev, T. M., Oncel, N., Hobbie, E. K., Kilin, D. S.* Photoexcited electron lifetimes influenced by momentum dispersion in silicon nanowires // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – март. – т. 123, No 12. – с. 7457–7466.
12. *Fatima, Vogel, D. J., Han, Y., Inerbaev, Talgat M., Oncel, N., Kilin, D. S.* First-principles study of electron dynamics with explicit treatment of momentum dispersion on Si nanowires along different directions // Molecular Physics. – 2019. – сент. – т. 117, 17. – с. 2293–2302.
13. *Forde, A., Inerbaev, T. M., Kilin, D. S.* Spectral signatures of positive and negative polarons in lead-halide perovskite nanocrystals // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – янв. – т. 124, No 1. – с. 1027–1041.
14. *Bekker, T. B., Inerbaev, T. M., Yelisseyev, A. P., Solntsev, V. P., Rashchenko, S. V., Davydov, A. V., Shatskiy, A. F., Litasov, K. D.* Experimental and ab initio studies of intrinsic defects in “antizeolite” borates with a $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)^{6+}$ framework and their influence on properties // Inorganic Chemistry. – 2020. – сент. – т. 59, No 18. – с. 13598–13606.
15. *Bekker, T. B., Yelisseyev, A. P., Solntsev, V. P., Davydov, V. A., Inerbaev, T. M., Rashchenko, V. S., Kostynukov, I. A.* The influence of co-doping on the luminescence and thermoluminescence properties of Cu-containing fluoride borate crystals // CrystEngComm. – 2021. – окт. – т. 23, No 37. – с. 6599–6609.
16. *Inerbaev, T. M., Han, Y., Bekker, T. B., Kilin, D. S.* Mechanisms of photoluminescence in copper-containing fluoride borate crystals // The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – апр. – т. 126, No 14. – с. 6119–6128.
17. *Inerbaev, T. M., Han, Y., Bekker, T. B., Kilin, D. S.* Photoluminescence in cerium-doped fluoride borate crystals // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – т. 127, No 19. – с. 9213–9224.

В главах книг, индексируемых в базе данных Scopus:

1. *Pillai, S. T., Fischer, T., Cliekman T. T., Esenshade, J., Berdanier, C., Rohwer, H., Jastram, M., Kang, W., Balasanthiran, C., Spanjers, C. S., Inerbaev, T., Kilin, D. S., Rioux, R. M., Hoefelmeyer, J. D.* Single site metal ions on the surface of TiO_2 Nanorods - A platform for theoretical and experimental investigation / ACS Symposium Series: Photoinduced Processes at Surfaces and in Nanomaterials. – 2015. – Vol. 1196, p. 103–116.
2. *Inerbaev, T., Forde, A., Jensen, S. J., Kilin, D.* Spin-unrestricted and spinor nonradiative relaxation dynamics in functionalized semiconductors // ACS Symposium Series: Computational Photocatalysis: Modeling of Photophysics and Photochemistry at Interfaces. – 2019. – Vol. 1331, Chapter 1, – p. 1–22.

В сборниках конференций, индексируемых в базе данных Scopus:

1. *Inerbaev, T., Kilin, D. S., Hoefelmeyer, J.* Atomistic simulation of dissipative charge carrier dynamics for photocatalysis // MRS Online Proceedings Library. – 2012. Vol. 1390, No 1. – Article 00851.
2. *Forde, A., Inerbaev, T., Kilin, D. S.* Role of cation-anion organic ligands for optical properties of fully inorganic perovskite quantum dots // MRS Advances. – 2018. – Vol. 3, № 59, p. 3255–3261.
3. *Fatima, Vogel, J., Inerbaev, T., Oncel, N., Kilin, D. S.* First-principles study of charge carrier dynamics with explicit treatment of momentum dispersion on Si nanowires along (211) crystallographic directions. – MRS Advances – 2018. – Vol. 3 № 59, p. 3477–3482.
4. *Fatima, Forde, A., Inerbaev, T., Oncel, N., Kilin, D. S.* Time-resolved optical properties of SiNW oriented in (211) crystallographic direction // MRS Advances. – 2019. – Vol. 4. – p. 2009–2014.

Список литературы

1. *Давыдов А.* Квантовая механика. – Москва : Наука, 1973.
2. *Панков Ж.* Оптические процессы в полупроводниках / под ред. Ж. Алферова, и В.С. Вавилова. – Москва : Мир, 1973.
3. *Зи С.* Оптические процессы в полупроводниках / под ред. Р. Сурица. – Москва : Мир, 1984.
4. *Nozik A. J.* Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots // Annual Review of Physical Chemistry. – 2001. – т. 52, № 1. – с. 193–231.
5. Non-equilibrium dynamics, materials and structures for hot carrier solar cells: a detailed review / D. König [и др.] // Semiconductor Science and Technology. – 2020. – июнь. – т. 35, № 7. – с. 073002.

6. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review / L. Zhang [и др.] // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. — 2012. — т. 13, № 4. — с. 263—276.
7. 2D heterostructures for ubiquitous electronics and optoelectronics: principles, opportunities, and challenges / P. V. Pham [и др.] // Chemical Reviews. — 2022. — т. 122, № 6. — с. 6514—6613.
8. Mondal S., Sen D., Sengupta K. Non-equilibrium dynamics of quantum systems: order parameter evolution, defect generation, and qubit transfer // Quantum Quenching, Annealing and Computation / под ред. A. K. Chandra, A. Das, B. K. Chakrabarti. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010. — с. 21—56.
9. O'Regan B., Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // Nature. — 1991. — окт. — т. 353, № 6346. — с. 737—740.
10. A. F., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature. — 1972. — июль. — т. 238. — с. 37—38.
11. Park N.-G., Lagemaat J. van de, Frank A. J. Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells // The Journal of Physical Chemistry B. — 2000. — т. 104, № 38. — с. 8989—8994.
12. Gratzel M. Dye-sensitized solar cells // Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews. — 2003. — окт. — т. 4, № 2. — с. 145—153.
13. Zhang H., Banfield J. F. Kinetics of crystallization and crystal growth of nanocrystalline anatase in nanometer-sized amorphous titania // Chemistry of Materials. — 2002. — т. 14, № 10. — с. 4145—4154.
14. Gibb A., Banfield J. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂ // American Mineralogist. — 1997. — июль. — т. 82, № 7/8. — с. 717—728.
15. Photovoltage in nanocrystalline porous TiO₂ / V. Duzhko [и др.] // Phys. Rev. B. — 2001. — июль. — т. 64, вып. 7. — с. 075204.
16. Carrier recombination dynamics in anatase TiO₂ nanoparticles / L. Cavigli [и др.] // Solid State Sciences. — 2010. — т. 12, № 11. — с. 1877—1880.
17. Subnanosecond relaxation dynamics in TiO₂ colloidal sols (particle sizes R_p = 1.0–13.4 nm). Relevance to heterogeneous photocatalysis / N. Serpone [и др.] // The Journal of Physical Chemistry. — 1995. — т. 99, № 45. — с. 16655—16661.
18. Ultrafast charge carrier dynamics in vanadium-modified TiO₂ thin films and its relation to their photoelectrocatalytic efficiency for water splitting / A. Piccioni [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2020. — т. 124, № 49. — с. 26572—26582.
19. Control of photoluminescence properties of Si nanocrystals by simultaneously doping n- and p-type impurities / M. Fujii [и др.] // Applied Physics Letters. — 2004. — авг. — т. 85, № 7. — с. 1158—1160.
20. Phosphorus and boron codoping of silicon nanocrystals by ion implantation: Photoluminescence properties / T. Nakamura [и др.] // Physical Review B. — 2012. — янв. — т. 85, № 4.
21. Polaron stabilization by cooperative lattice distortion and cation rotations in hybrid perovskite materials / A. J. Neukirch [и др.] // Nano Letters. — 2016. — т. 16, № 6. — с. 3809—3816.
22. Gonzalez-Carrero S., Galian R. E., Pérez-Prieto J. Organic-inorganic and all-inorganic lead halide nanoparticles // Opt. Express. — 2016. — т. 24, № 2. — A285—A301.
23. Spectral and dynamical properties of single excitons, biexcitons, and trions in cesium-lead-halide perovskite quantum dots / N. S. Makarov [и др.] // Nano Letters. — 2016. — т. 16, № 4. — с. 2349—2362.
24. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots / V. I. Klimov [и др.] // Science. — 2000. — т. 290, № 5490. — с. 314—317.
25. Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires / P. Frantsuzov [и др.] // Nature Physics. — 2008. — июль. — т. 4, № 7. — с. 519—522.
26. Impact of postsynthetic surface modification on photoluminescence intermittency in formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals / N. Yarita [и др.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2017. — т. 8, № 24. — с. 6041—6047.
27. Phase formation in the BaB₂O₄-BaF₂-BaO system and new non-centrosymmetric solid-solution series Ba₇(BO₃)_{4-x}F_{2+3x} / T. B. Bekker [и др.] // CrystEngComm. — 2012. — т. 14, № 20. — с. 6910—6915.
28. A new mechanism of anionic substitution in fluoride borates / S. V. Rashchenko [и др.] // Journal of Applied Crystallography. — 2013. — авг. — т. 46, № 4. — с. 1081—1084.
29. Optical and magnetic properties of Ba₅(BO₃)₃F single crystals / A. P. Yeliseyev [и др.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2014. — т. 16, № 45. — с. 24884—24891.
30. Electronic structure, magnetic and optical properties of the Ba₇(BO₃)_{4-x}F_{2+3x} crystal / P. Yeliseyev [и др.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2015. — сент. — т. 229. — с. 358—365.

31. Growth and Optical Properties of $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ Fluoride Borates with "Antizeolite" Structure / Т. В. Bekker [и др.] // Inorganic Chemistry. — 2017. — май. — т. 56, № 9. — с. 5411—5419.
32. Crystal chemical design of functional fluoride borates with "antizeolite" structure / Т. В. Bekker [и др.] // Crystal Growth & Design. — 2020. — т. 20, № 6. — с. 4100—4107.
33. Optical and magnetic properties of Cu-containing borates with "antizeolite" structure / V. P. Solitsev [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2019. — т. 123, № 7. — с. 4469—4474.
34. Luminescence properties of rare-earth-doped fluoride borate crystals / Т. В. Bekker [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2022. — т. 900. — с. 163343.

ИНЕРБАЕВ ТАЛГАТ МУРАТОВИЧ

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЗАРЯДОВОЙ ДИНАМИКИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ПРИВЕДЕННОЙ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ

Автореф. дис. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук

Подписано в печать 10.09.2025. Заказ № 3439.

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 100 экз.

Отдел полиграфии Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова
119192 Москва, Ломоносовский проспект 27.