

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Воронежский государственный университет»



На правах рукописи

Чирков Кирилл Сергеевич

**ЭКСИТОННАЯ И РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ГИДРОФИЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS**

Специальность

1.3.6. Оптика

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент СМИРНОВ М.С.

Воронеж - 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ОПТИЧЕСКОМ ПОГЛОЩЕНИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА	12
1.1 Краткий обзор достижений в области физики размерного эффекта в оптических свойствах в коллоидных квантовых точках	12
1.2 Особенности оптических свойств коллоидных квантовых точек сульфида свинца	23
1.3 Роль локализованных состояний в фотопроцессах, определяющих люминесценцию КТ	34
1.4 Роль локализованных состояний в фотокаталитических реакциях.....	39
1.5 Роль локализованных состояний в транспорте носителей заряда	41
1.6 Стабильность люминесцентных и электрофизических свойств квантовых точек сульфида свинца	44
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК И МЕТОДИК СИНТЕЗА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ.....	50
2.1 Синтез и структурные свойства квантовых точек PbS.....	50
2.2 Формирование структур ядро/оболочка PbS/SiO ₂ и PbS/PbSe	55
2.3 Галогенирование квантовых точек PbS	57
2.4 Методики измерения спектрально-люминесцентных свойств КТ PbS	59
2.5 Техника измерения времени затухания люминесценции	64
2.6 Метод термостимулированной люминесценции	64
2.7 Спектроскопическая методика исследования процесса фотостимулированной генерации активных форм кислорода	65
2.8 Методики изготовления и исследования фотопроцессов в конденсатах КТ PbS и сэндвич-структур ITO-PbS-Al	66
ГЛАВА 3. РАЗМЕРНО-ЗАВИСИМЫЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS	69
3.1 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения в КТ PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой.....	69
3.2 Кинетика люминесценции коллоидных КТ PbS.....	75

3.3 Термообработка коллоидных растворов КТ PbS	78
3.4 Размерный эффект в люминесценции КТ PbS, пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой	84
ГЛАВА 4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS В УСЛОВИЯХ МОДИФИКАЦИИ ИНТЕРФЕЙСОВ ЗА СЧЁТ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР ЯДРО/ОБОЛОЧКА И ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ..	88
4.1 Люминесцентные свойства структур ядро/оболочка КТ PbS/SiO ₂	88
4.2 Люминесцентные свойства структур ядро/оболочка КТ PbS/PbSe.....	91
4.3 Люминесценция КТ PbS при галогенировании коллоидных растворов	95
4.4 Влияние йодида калия на фотостабильность спектрально-люминесцентных свойств КТ PbS	99
4.5 Влияние формирования структуры ядро/оболочка на термостимулированную люминесценцию КТ PbS	103
4.6 Термостимулированная люминесценция при галогенировании коллоидных КТ PbS.....	107
ГЛАВА 5. ВЗАИМОСВЯЗЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И КОНДЕНСАТОВ КТ PbS	109
5.1 Исследование вольт-амперных и фоточувствительных характеристик сэндвич-структур на основе КТ PbS/TGA.....	109
5.2 Влияние состояния интерфейсов на фотокаталитические свойства КТ PbS ..	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	124
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	127

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям оптических свойств полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) определяется перспективной их применения в различных областях, таких как люминесцентное биомаркирование [1-5], фотовольтаика [6-8], люминесцентная сенсорика (индикаторы температуры и pH) [9-12], системы управления параметрами оптического излучения [13-15] и т.п.

Наиболее привлекательны для большинства отмеченных приложений уникальные спектрально-люминесцентные свойства коллоидных КТ, связанные, прежде всего, с эффектом размерного квантования [16-35]. Изменяя только размеры КТ на стадии синтеза или постсинтетической обработки, возможно легко управлять длинноволновым краем спектра оптического поглощения (шириной эффективной запрещённой зоны), положением пика фотолюминесценции, областью спектральной чувствительности к фотореакциям с участием экситонов и неравновесных носителей заряда [20-35].

Наиболее важными с точки зрения приложений в технологиях фотоники является возможность тонкой спектральной настройки в области ближнего и среднего ИК диапазона материалов на основе коллоидных КТ в виде конденсатов на твёрдофазных диэлектрических и проводящих подложках. Эти возможности позволяют конкурировать с традиционными полупроводниковыми материалами A_3B_5 [36-39].

Одним из активно используемых полупроводниковых материалов в ближнем ИК диапазоне является сульфид свинца (PbS), он используется в ИК фотодетекторах с 30-х годов 20 века [38-40]. Ширина запрещённой зоны массивного кристалла 0.41 эВ [41] и боровский радиус экситона порядка 20 нм позволяют, варьируя только размер КТ PbS, настраивать область спектральной чувствительности от видимого, до ближнего ИК диапазона (2-3 мкм) [31-33, 42].

Наряду с приложениями в фотодетекторах для ИК области или солнечных панелях КТ PbS являются перспективным объектом для разработки биомаркеров при условии их биосовместимой пассивации, систем люминесцентной

визуализации, ИК-светодиодов и т.д. [44-52], однако успешное применение КТ в люминесцентных приложениях подразумевает установленные закономерности размерно-зависимой люминесценции. Поскольку коллоидные КТ представляют собой преимущественно гибридные ассоциаты кристаллического полупроводникового ядра и органической стабилизирующей оболочки, то фотофизические процессы, определяющие люминесцентные, транспортные, каталитические и другие свойства, зависят не только от типа полупроводника, но и от свойств используемых молекул лигандов. Так, например, молекулы тиоловых лигандов формируют локализованные интерфейсные состояния и эффективно захватывают фотодырку из «валентной зоны» КТ CdSe [53] и КТ CdS [54], что сопровождается тушением экситонной люминесценции и преобладанием рекомбинационного свечения. Несмотря на высокую стехиометричность массивного PbS [55], для коллоидных КТ PbS характерна значительная нестехиометричность и склонность к формированию локализованных состояний, обусловленных наличием собственных дефектов кристаллической структуры [31-33, 56-58]. Такие дефекты могут выступать в роли как центров излучательной так и безызлучательной рекомбинации носителей зарядов [31-33, 57-62]. Кроме того, качество пассивации определяет наличие интерфейсных дефектов, возникновение которых напрямую связано с механизмом взаимодействия с «поверхностью» наноматериалов используемых при синтезе КТ поверхностных лигандов, а также последующей постсинтетической обработкой.

Для ряда люминесцентных и фотоэлектрических приложений КТ PbS предполагается использование водорастворимых коллоидов и короткоцепочечных органических молекул-лигандов [45-49]. Анализ литературных данных показывает, что к настоящему времени закономерности люминесценции для КТ PbS, пассивированных молекулами короткоцепочечных тиоловых лигандов остаются неисследованными. Нераскрыты размерный и температурный эффекты в люминесценции, механизм свечения, а также роль локализованных состояний в фотопроцессах одним из конечных стадий которых является люминесценция. Таким образом, установление закономерностей в фотолюминесценции

коллоидных квантовых точек PbS, пассивированных короткоцепочечными лигандами, является **актуальной** задачей современной оптики наноразмерных структур.

Целью работы является установление механизмов размерно-зависимой люминесценции коллоидных квантовых точек PbS, пассивированных короткоцепочечными тиоловыми пассиваторами и приёмов управления её характеристиками.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих основных **задач**:

1. Разработка и реализация методик водного синтеза КТ PbS, пассивированных короткоцепочечными лигандами, обладающих размерно-зависимой люминесценцией.
2. Исследование условий и механизмов возникновения экситонной и рекомбинационной люминесценции синтезированных образцов коллоидных КТ PbS.
3. Анализ температурных эффектов в люминесценции и роли локализованных состояний в формировании термостимулированной люминесценции.
4. Разработка способов управления люминесценцией в условиях галогенирования интерфейсов КТ в коллоидном растворе.
5. Формирование фоточувствительных сэндвич-структур ИТО-КТ PbS-Al на основе конденсатов гидрофильных коллоидных КТ PbS.
6. Исследование фотофизических процессов в коллоидных КТ PbS, обеспечивающих взаимосвязь их люминесцентных, фотокаталитических и фотоэлектрических свойств.

Объектами исследования служили коллоидные КТ PbS размером от 2.6 до 4.9 нм, приготовленные методом коллоидного водного синтеза, с использованием в качестве пассивирующих интерфейсы органических лигандов молекул тиогликолевой кислоты (TGA), 2-меркаптопропионовой кислоты (2-MPA), 3-меркаптопропионовой кислотой (3-MPA), 3-меркаптопропил-3-метоксисилана (MPTMS). Выбор объектов исследования основан на опубликованных ранее

данных о применении в коллоидном синтезе КТ различных полупроводников молекул, содержащих активную к взаимодействию с поверхностью нанокристаллов тиольную группу.

Научная новизна работы

- 1) Впервые для гидрофильных коллоидных КТ PbS, пассивированных короткоцепочечными тиоловыми пассиваторами, проанализирован размерный эффект в люминесценции и установлено, что спектр ИК люминесценции, расположенный в области 1100-1250 нм, формируется за счёт двух процессов: излучательной аннигиляции экситона и рекомбинации локализованных на ловушках носителей заряда.
- 2) Обнаружен неэкспоненциальный характер кинетики затухания экситонной люминесценции гидрофильных КТ PbS/TGA и установлена слабая размерная зависимость среднего времени затухания люминесценции, составляющего от 0.5 до 1.9 мкс для КТ размером от 2.6 до 4.9 нм.
- 3) Показано, что стоксов сдвиг пика экситонной люминесценции для КТ PbS, покрытых гидрофильными тиоловыми пассиваторами, определяется не только размером нанокристаллического ядра, но и типом органического лиганда.
- 4) Для водных коллоидных растворов КТ PbS реализована методика галогенирования КТ водными растворами галогенидов калия, которая приводит к росту квантового выхода экситонной люминесценции в 3-10 раз с одновременным тушением рекомбинационной компоненты свечения.
- 5) Методом просвечивающей микроскопии установлено, что обработка КТ PbS/TGA йодидом калия способствует формированию из них упорядоченных структур, средним размером 20-25 нм.
- 6) Продемонстрирована возможность управления квантовым выходом ИК люминесценции гидрофильных квантовых точек PbS в области 1000-1120 нм, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты, за счёт замены лиганда на 3-меркаптопропил-3-метоксисилан, формирующего монослойную SiO₂ оболочку.
- 7) Установлено, что КТ PbS, пассивированные тиокарбоновыми кислотами, проявляют свойства фотосенсибилизаторов процесса продуцирования активных

форм кислорода (супероксида, пероксида водорода, синглетного кислорода), а модификация их интерфейсов путём формирования SiO_2 оболочки или галогенирования ионами йода подавляет генерацию супероксида и пероксида водорода и не препятствует генерации синглетного кислорода.

8) На основе гидрофильных КТ PbS, пассивированных тиокарбонными кислотами и обладающих ИК люминесценцией в области 1100 нм, реализованы светочувствительные в спектральной области до 1250 нм сэндвич-структуры с барьером Шоттки между их конденсатом и алюминиевым электродом без процедуры замены лиганда.

Практическая ценность работы

Результаты фундаментальных исследований фотофизических процессов, протекающих в гидрофильных КТ PbS открывают новые возможности:

- разработки приёмов управления квантовым выходом люминесценции коллоидных КТ, необходимых для создания эффективных люминесцентных маркеров;

- разработки фоточувствительных структур на основе КТ, синтезированных с применением короткоцепочечных лигандов, не требующих последующего многостадийного процесса замещения лиганда.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Эмпирически обоснованная схема фотопроцессов, определяющая размерно-зависимую люминесценцию гидрофильных квантовых точек PbS/TGA средним размером от 2.6 до 4.9 нм и PbS/2-MPA средним размером от 2.5 до 4.5 нм, включающая конкурирующие процессы термализации носителей заряда по квантово-размерным состояниям, захвата на центр рекомбинационной люминесценции горячих носителей, излучательной аннигиляции экситона и рекомбинационную люминесценцию.

2. Формирование гидрофильных структур ядро/оболочка PbS/SiO₂, а также галогенирование интерфейсов КТ PbS/TGA средним размером около 3 нм растворами KI, KBr, KCl приводит к тушению рекомбинационной люминесценции и увеличению квантового выхода экситонного свечения в

области 1000-1100 нм от 1 до 10%, вследствие пассивации интерфейсных дефектов, отвечающих как за излучательную, так и безызлучательную рекомбинацию.

3. Формирование оболочки SiO_2 на интерфейсах гидрофильных коллоидных КТ PbS, пассивированных молекулами тиогликолевой, 2- и 3- меркаптопропионовой кислот уменьшает концентрацию локализованных состояний с глубиной около 0.25 эВ и не изменяет – с глубиной 0.17 эВ, что указывает на интерфейсную природу локализованных состояний с глубиной около 0.25 эВ.

4. Блокировка основного канала распада фотовозбуждений в КТ PbS, пассивированных молекулами тиогликолевой, 2- и 3- меркаптопропионовой кислот, состоящего в безызлучательной рекомбинации на интерфейсных дефектах, приводит к росту квантового выхода экситонной люминесценции и процесса продуцирования активных форм кислорода, а также фототока в сэндвич-структурах “ИТО-конденсаты КТ PbS-Al”.

Степень надежности и достоверности результатов диссертации

Надежность научных результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением комплексного подхода к исследованию размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек сульфида свинца, с применением современных методик спектрально-абсорбционного и люминесцентного анализа, структурного анализа образцов, а также систематической воспроизводимостью результатов измерений.

Достоверность научных положений, выносимых на защиту, подтверждается независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, входящих в перечень ВАК и индексируемых международными базами данных, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы.

Личный вклад автора

Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» и проводилась в соответствии с планом ее НИР (Проект РНФ №22-12-00232. Определение задач исследования и

постановка экспериментов осуществлялась под руководством доктора физико-математических наук, профессора кафедры оптики и спектроскопии Смирнова Михаила Сергеевича, которому автор выражает глубокую благодарность. Автор выражает глубокую признательность зав. кафедрой оптики и спектроскопии, доктору физико-математических наук, профессору Овчинникову Олегу Владимировичу, к.ф.-м.н., доцентам кафедры оптики и спектроскопии ВГУ Гревцевой Ирине Геннадьевне, Кондратенко Тамаре Сергеевне, Перепелице Алексею Сергеевичу, к.ф.-м.н., преподавателю кафедры оптики и спектроскопии ВГУ Асланову Сергею Владимировичу.

Все включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора методов и проведены экспериментальные исследования, анализ и интерпретация полученных результатов. Сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских конференциях различного уровня: Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника-2022» (Красноярск, Россия, 2022); II Всероссийская молодёжная конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования» (Воронеж, Россия, 2022); XVI Молодёжная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, Россия, 2022); XX Всероссийский молодежный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, посвященный 100-летию со дня рождения Н.Г. Басова (Самара, Россия, 2022); XVII Молодёжная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, Россия, 2023); Невская фотоника-2023. Всероссийская научная конференция с международным участием (Санкт-Петербург, Россия, 2023); III Всероссийская молодёжная конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования» (Воронеж, Россия, 2023); IV

Всероссийская молодёжная конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования» (Воронеж, Россия, 2024); Всероссийская научная школа-семинар «Взаимодействие СВЧ, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами, биообъектами» (Саратов, Россия, 2025).

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 16 научных работах, в том числе в 6 научных статьях в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и индексирующихся базами данных Web of Science и Scopus. Работы [A1-A3] опубликованы в журналах второго квартиля (Q2), [A4] – третьего (Q3), [A5, A6] – четвёртого (Q4). В опубликованных работах полностью отражено основное содержание, результаты и выводы, сформулированные в диссертационной работе.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка работ по теме диссертации и списка литературы. Работа изложена на 151 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков, 3 таблицы. Список литературы содержит 228 наименований.

ГЛАВА 1. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ОПТИЧЕСКОМ ПОГЛОЩЕНИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА

1.1 Краткий обзор достижений в области физики размерного эффекта в оптических свойствах в коллоидных квантовых точках

Научный и практический интерес к исследованиям полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) связан с их уникальными свойствами. Коллоидными КТ принято называть сферические полупроводниковые нанокристаллы, размеры которых сопоставимы с боровским радиусом экситона Ванье-Мотта в данном материале [1-54, 56-62]. Близость размера КТ к значению радиуса экситона Ванье-Мотта приводит к пространственному ограничению носителей заряда в КТ и, как следствие, дискретизации энергетических состояний участвующих в соответствующих оптических переходах (рис. 1.1). Помимо дискретности, важным свойством КТ является зависимость ширины запрещённой зоны от размера кристалла. Данный эффект, называемый размерным квантованием, позволяет, варьируя только лишь размер нанокристалла, настраивать ширину запрещённой зоны, не изменяя химического состава [3, 4, 22-24, 30-33]. Возможность управления шириной запрещённой зоны позволяет осуществлять тонкую «настройку» спектральной области чувствительности КТ (спектра оптического поглощения) (рис. 1.2).

Экспериментально эффект размерного квантования впервые наблюдали А.И. Екимов и А.А. Онущенко в 1981 году. В своей работе [63], посвящённой изучению спектров поглощения КТ CuCl , выращенных в стёклах, они наблюдали коротковолновый сдвиг пика экситонного поглощения (порядка 0.1 эВ) при уменьшении размеров КТ от 31 до 2.5 нм. Наблюдаемую закономерность авторы объяснили эффектом размерного квантования.

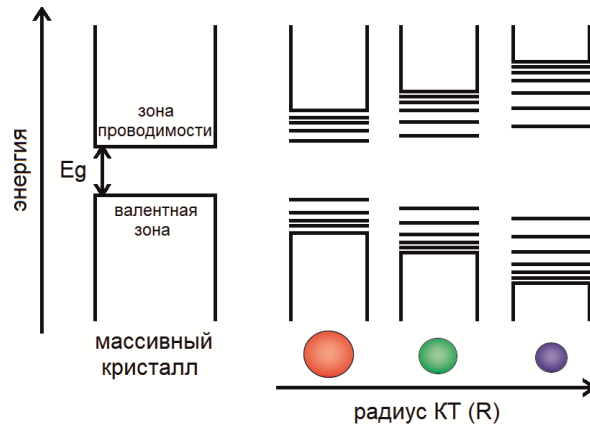


Рисунок 1.1 – Схематическое представление квантово-размерного эффекта для энергетических состояний КТ

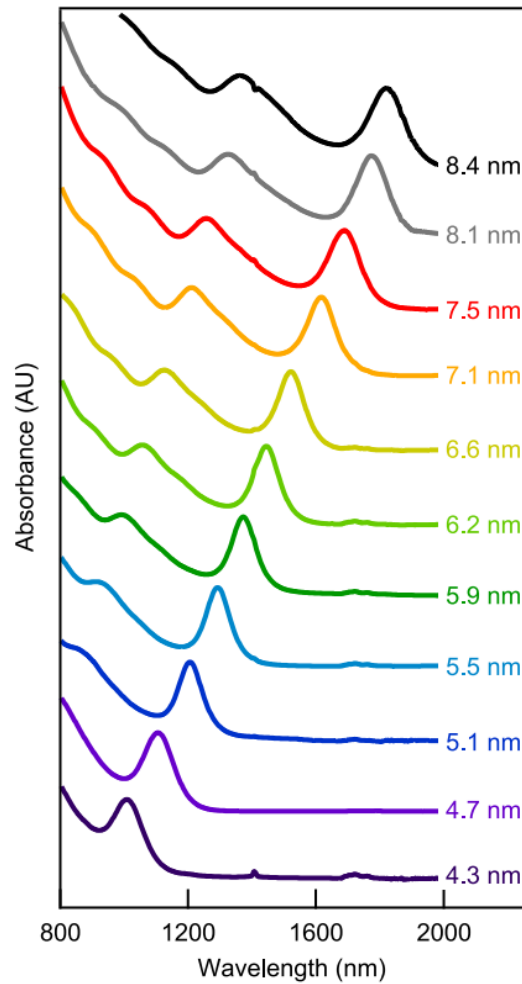


Рисунок 1.2 – Размерный эффект в спектрах оптического поглощения коллоидных КТ PbS. Рисунок заимствован из работы [30]

Подробные исследования размерного эффекта в оптических свойствах КТ

были проведены для нанокристаллов галогенидов меди и кадмия (CuCl , CuBr , CdSe , CdS и CdSe), также синтезированных в стеклянных матрицах [64-67]. Для нанокристаллов размерами от 1.5 до 20 нм в стёклах, спектры оптического поглощения и люминесценции которых смещены в коротковолновую область относительно спектров, характерных для массивных кристаллов тех же соединений. При этом величина коротковолнового смещения края спектра была тем сильнее, чем более мелкими оказывались нанокристаллы.

Тем не менее, уже тогда было ясно, что синтез КТ в стеклянных матрицах имеет ряд недостатков, связанных со значительной дисперсией КТ по размеру, невозможностью формирования гибридных структур на их основе, а также отсутствием возможности модификации поверхности. Формирование нанокристаллов методами «мокрой» коллоидной химии дало возможность решить данные проблемы и расширить область потенциального применения КТ. Одними из первых в этом направлении, посвящённых созданию коллоидных растворов КТ стали работы L. Brus и R. Rossetti, опубликованные в 1982 и 1983 годах [68, 69]. Данные работы были посвящены исследованию динамики изменения спектральных свойств коллоидных водных растворов нанокристаллов CdS . Было установлено, что наблюдаемые в спектрах поглощения и люминесценции спектральные особенности смещаются в длинноволновую область с течением времени хранения образцов. Наблюдаемая зависимость была интерпретирована как уменьшение ширины запрещённой зоны в процессе Освальдова созревания нанокристаллов CdS и роста их размера. Полученные результаты послужили началом для дальнейшего развития методик коллоидного синтеза КТ.

Успехи в синтезе КТ стимулировали теоретические исследования квантово-размерного эффекта. В 1982 году Ал.Л. и А.Л. Эфросами было дано решение квантово-механической задачи энергетического и оптического спектров для носителя заряда, ограниченного бесконечно-глубокой сферической потенциальной ямой [70] в рамках метода эффективной массы (нулевое приближение kr теории возмущений). В одной из предложенных ими модели кулоновское взаимодействие между носителями заряда не учитывалось, и

поведение заряженной частицы описывалось в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. В рамках данной модели разрешённый уровень с минимальной энергией для электрона или дырки будет зависеть от кинетической энергии:

$$E = \frac{h^2}{2m_{e(h)}^* R^2}, \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка, $m_{e(h)}^*$ – эффективная масса электрона (дырки), R – радиус нанокристалла пространственно ограничивающего электрон (дырку). Тогда энергию поглощения в основное состояние экситона в спектре поглощения можно вычислить как:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}, \quad (1.2)$$

где E_g^{eff} – энергия пика экситонного поглощения КТ, E_g – энергия запрещённой зоны массивного кристалла, $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ – приведённая эффективная масса.

Однако из-за пространственного ограничения волновой функции электрона и дырки в нанокристалле, возникающее между ними кулоновское взаимодействие оказывает значительное влияние на энергетическую структуру КТ. Таким образом, выражение (1.1) позволяет проводить лишь приблизительную оценку наблюдаемого в нанокристаллах размерного эффекта. Влияние кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой было учтено L. Brus в работах [71, 72] в рамках теории возмущений, где нулевым решением выступал случай, представленный выражением (1.2). С учётом поправочного коэффициента введённого L. Brus, уравнение (1.2) было записано в виде:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}. \quad (1.3)$$

Отметим, что введённый поправочный кулоновский член для размеров в несколько нанометров оказывался меньше слагаемого, отвечающего за конфайнмент электрона и дырки $\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2}\right)$, вследствие чего, для КТ значение эффективной ширины запрещённой зоны оказывается больше запрещённой зоны для массивных кристаллов.

Помимо кулоновского взаимодействия, запутанность электронных и дырочных состояний также влияет на энергетическую структуру КТ. Вклад запутанности был учтён Кауанима в работах [73, 74]:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry}^*, \quad (1.4)$$

где $E_{Ry}^* = e^4 / 2\epsilon^2 \hbar^2 (m_e^{*-1} + m_h^{*-1})$ – эффективная энергия Ридберга.

Тем не менее, данная модель позволяла проводить лишь приблизительную качественную оценку размерного эффекта в КТ, вследствие плохого согласования с экспериментальными данными. Причина, по-видимому, кроется в пренебрежении явной зависимостью энергии электрона (экситона) в массивном полупроводнике от волнового вектора $E(k)$, которую в выражениях (1.1) и (1.2) представляют в виде квадратичной параболы с параметром m^* . Наряду с кулоновским взаимодействием носителей заряда и запутанностью состояний заметный вклад в энергетическую структуру нанокристаллов вносят локализованные энергетические состояния, которые формируются примесными атомами, поверхностными пассиваторами, а также нестехиометрией кристаллической решётки [75-81].

В качестве примера на рисунке 1.3 приведено сравнение размерных зависимостей эффективной ширины запрещённой зоны, полученных в рамках модели (эффективной массы) и экспериментальных данных для КТ Ag_2Se и CdS , являющихся типичными представителями нестехиометрических соединений [20-26, 82-85]. Несмотря на наблюдаемое в отдельных случаях качественное согласие теоретической модели и эксперимента для обоих типов КТ, эмпирически полученные зависимости зачастую демонстрируют сильное отклонение от теоретических.

Согласно данным работ [22, 83] для КТ Ag_2Se размером более 6 нм размерная зависимость абсорбционных свойств оказывается незначительной, что согласуется с теоретическими расчётами. Однако, согласно данным работы [83], для КТ размером от 8.2 до 11.6 нм эффективная ширина запрещённой зоны составляет 1.75-1.57 эВ, тогда как для массивных кристаллов Ag_2Se $E_g=0.18$ эВ

[86]. Такое значение заметно превышает теоретически ожидаемую ширину запрещённой зоны для КТ данного размера и не согласуется с результатами работы [22].

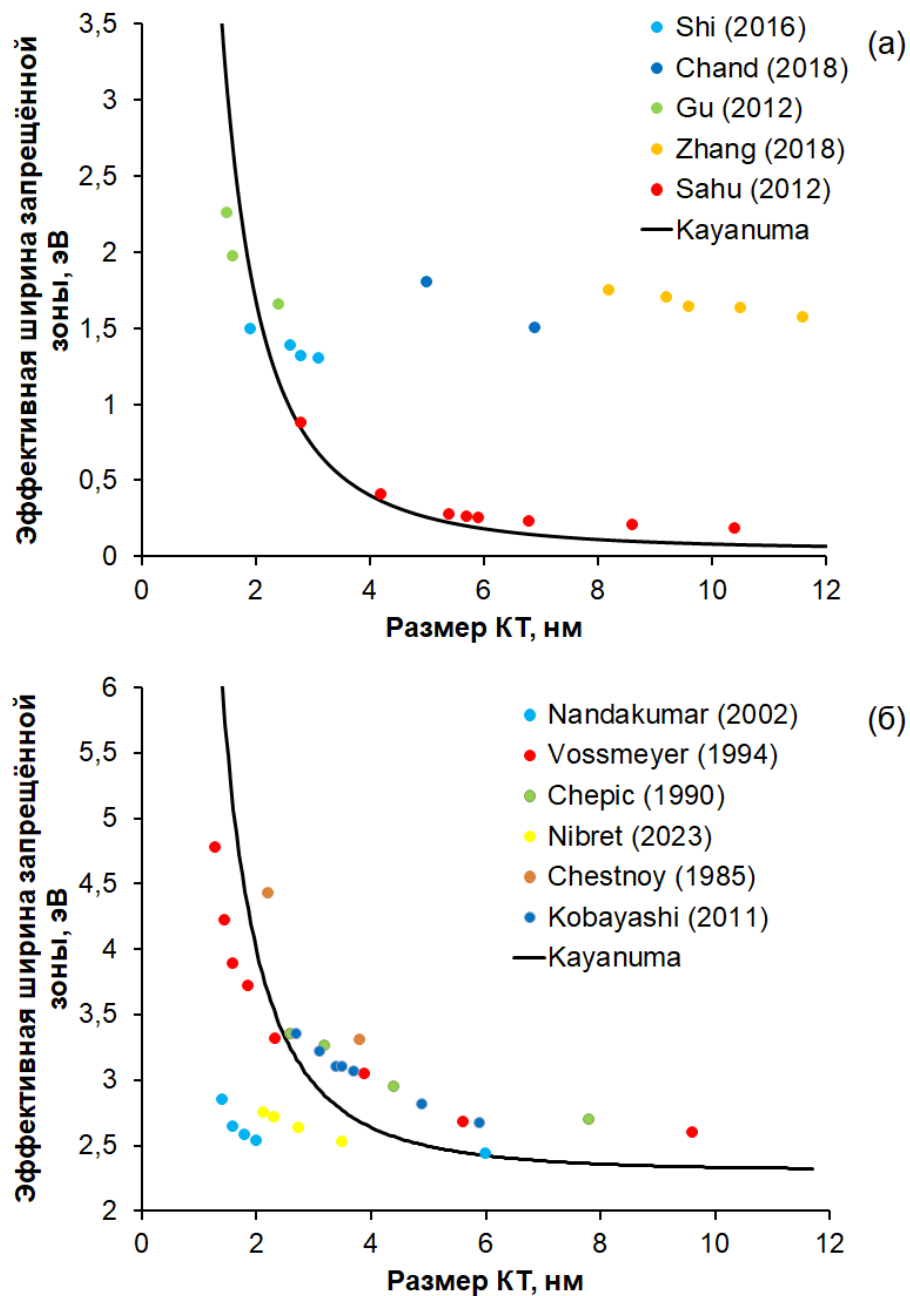


Рисунок 1.3 – Размерные зависимости эффективной ширины запрещённой зоны КТ Ag₂Se (а) и CdS (б). Материалы взяты из работ [20-26, 82-85]

Об аномально большой эффективной ширине запрещённой зоны для КТ Ag₂Se также сообщалось в работе [82]. В [20, 21] были получены эмпирические размерные зависимости абсорбционных свойств КТ Ag₂Se размером от 1.5 до 3.1

нм. Согласно уравнению (1.4), для КТ данного размера ожидается значительное проявление размерного эффекта, что согласуется с полученными данными. Однако эмпирические размерные зависимости не согласуются с результатами аналогичных зависимостей, полученных в результате теоретических расчётов.

Представленные в опубликованных ранее работах эмпирические размерные зависимости спектров поглощения КТ CdS также весьма противоречивы [23-26, 84, 85]. Согласно данным работ [26, 84] для КТ CdS заметное проявление размерного эффекта наблюдается для КТ размером менее 3 нм, что не согласуется с теоретическими расчётами, а также с данными работ [23-25, 85]. Для представленных в работах [23-25] эмпирических размерных зависимостей КТ CdS размером от 1.28 до 9.6 нм наблюдаем хорошее согласие. Однако данные этих работ не согласуются с результатом теоретических расчётов. Представленная в работе [85] размерная зависимость не согласуется как с теоретическими расчётами, так и с данными работ [23-25].

На практике для определения размера КТ по положению первого экситонного перехода в спектре поглощения, помимо теоретических формул, часто используют эмпирические зависимости, полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных. Например, в работе [86], на основе данных анализа просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектров поглощения высокомонодисперсных образцов КТ CdTe, CdSe и CdS были получены эмпирические размерные зависимости, позволяющие вычислить диаметр КТ по длине волны первого экситонного перехода в спектре оптического поглощения:

$$\begin{aligned}
 CdTe: d &= (9,8127 \cdot 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \cdot 10^{-3})\lambda^2 + 1.0064 \cdot \lambda - 194.84 \\
 CdSe: d &= (1.6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 \\
 &\quad - 0.4277 \cdot \lambda + 41.57,
 \end{aligned}
 \tag{1.5}$$

$$CdS: d = (-6.6521 \cdot 10^{-8})\lambda^3 + (1.9557 \cdot 10^{-4})\lambda^2 - (9.2352 \cdot 10^{-2})\lambda + 13.29$$

где d – диаметр КТ в нм, λ – длина волны поглощения в основное состояние экситона.

Помимо спектров поглощения, эффект размерного квантования также

оказывает влияние на параметры люминесценции (спектральное положение пика, его полуширина, кинетика затухания люминесценции и т.д.) КТ. Проявление размерного эффекта в спектрах люминесценции было обнаружено практически одновременно с размерным эффектом в спектрах оптического поглощения [68, 87]. Однако помимо размерной зависимости люминесцентные свойства КТ также зависят от их энергетической структуры, прежде всего, набора уровней локализованных состояний, определяемых такими факторами, как методика синтеза, электронная структура выбранного соединения, состояние поверхности КТ [88-91]. В результате проявление размерного эффекта в спектрах люминесценции КТ оказываются заметно более сложными.

К настоящему времени установлено [92], что для КТ характерны три основных механизма люминесценции – экситонная, внутрицентровая и рекомбинационная. Процесс экситонной люминесценции представляет собой прямую излучательную аннигиляцию экситона. Для данного процесса свойственны малая величина стокова сдвига, не превышающая энергию связи экситона в данном материале, а также небольшое время жизни, составляющее порядка 1-20 нс для КТ Ag_2Se , CdS , CdSe [83, 93]. Подобный тип люминесценции наблюдается в КТ, обладающих высокой степенью стехиометрии кристаллической решётки, а также для КТ с оптимальным поверхностным лигандом, эффективно пассивирующим интерфейс КТ. Правильный подбор пассиватора определяет концентрацию поверхностных оборванных связей, которые могут выступать в роли центров захвата и безызлучательной рекомбинации носителей заряда [93].

Внутрицентровая люминесценция свойственна КТ, легированным ионами редкоземельных или переходных металлов. Процесс внутрицентральной люминесценции происходит в результате излучательных переходов носителей заряда между энергетическими состояниями легирующего иона [94]. Характерными особенностями данного типа люминесценции являются длительное время затухания люминесценции и узкая полуширина пика люминесценции (менее 0.1 эВ).

Рекомбинационной или ловушечной люминесценцией принято называть процесс излучательной рекомбинации носителей заряда, локализованных на уровнях, формируемых структурно-примесными дефектами [95, 96]. Отличительными особенностями рекомбинационного механизма люминесценции являются заметный стоксов сдвиг, превышающий 0.2-0.3 эВ, а также большая (0.4-1.0) полуширина полосы люминесценции [97-100].

На рисунке 1.4 проиллюстрированы отличительные особенности экситонного и рекомбинационного механизмов люминесценции в спектрах люминесценции КТ CdS, полученных в работе [101]. Полуширина экситонного пика люминесценции составляет 0.14 эВ, в то время как для рекомбинационного пика полуширина составляет 0.57 эВ. Также заметна значительная разница в стоксовом сдвиге, определяемом как разность между энергией первого экситонного перехода в оптическом поглощении и пиком люминесценции. Для экситонной полосы люминесценции стоксов сдвиг составляет всего 0.07 эВ, в то время как для рекомбинационной полосы стоксов сдвиг равен 0.98 эВ. В ряде работ обнаружено [97, 102], что такой значительный стоксов сдвиг рекомбинационной полосы в КТ CdS, по всей видимости, связан с донорно-акцепторным механизмом рекомбинационной люминесценции [97, 102]. Данный тип люминесценции предполагает локализацию на внутрizonных уровнях дефектов, расположенных в пределах эффективной ширины запрещённой зоны, как электрона, так и дырки.

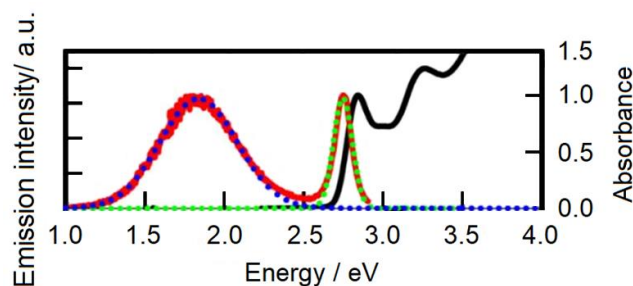


Рисунок 1.4 – Спектры оптического поглощения (чёрная линия) и люминесценции (красная линия) КТ CdS. Зелёным пунктиром отмечена экситонная составляющая люминесценции, синим – рекомбинационная. Рисунок частично заимствован из работы [101]

Природа стоксова сдвига экситонной полосы люминесценции КТ CdS объясняется в рамках модели расщепления основного экситонного состояния на светлые (bright) и тёмные (dark) состояния, впервые предложенной для КТ CdSe [103, 104]. Согласно данной модели, оптические переходы с участием светлых экситонных состояний разрешены в рамках дипольного приближения, вследствие чего оптическое поглощение КТ преимущественно формируется светлыми состояниями, в то время как тёмные состояния являются оптически неактивными и не участвуют в процессах оптического поглощения. Процесс люминесценции, напротив, происходит с участием тёмных экситонных состояний вследствие быстрого «охлаждения» экситона.

Исторически CdS является первым полупроводниковым соединением, на основе которого был проведён успешный коллоидный синтез КТ [68, 69]. Тем не менее, высокая степень нестехиометрии, свойственная CdS [78, 79], обуславливает подавляющую роль рекомбинационного механизма люминесценции в формировании спектров люминесценции КТ CdS [25, 27-29, 101]. Механизм люминесценции КТ CdS сильно зависит от растворителя, в котором осуществляется синтез КТ, а также от выбранного пассиватора. Для КТ, полученных в результате синтеза в полярных растворителях, характерен рекомбинационный тип люминесценции [25, 27, 28], в то время как синтез в неполярных растворителях, в зависимости от применяемого пассиватора, позволяет управлять механизмом люминесценции, добиваясь не только заметной люминесценции экситонной полосы, но и полного тушения рекомбинационной составляющей [25, 29, 101].

На рисунке 1.5 приведена размерная зависимость энергии первого экситонного перехода в оптическом поглощении, а также энергии пика люминесценции КТ CdS, синтезированных с использованием различных пассиваторов. Данная зависимость была построена по материалам работ [25, 27-29, 101]. Как видно из приведённых данных, для экситонной полосы люминесценции характерно проявление размерной зависимости стоксова сдвига, в то время как для рекомбинационной полосы стоксов сдвиг не проявляет

размерной зависимости, а определяется пассивирующим лигандом.

В работах [25, 29] КТ CdS, пассивированные олеиновой кислотой (ОА) и миристиновой кислотой (МА), были получены в ходе синтеза в неполярном растворителе – октадецене. Для данных КТ характерен экситонный тип люминесценции, однако в спектрах люминесценции КТ, пассивированных ОА, также наблюдается низкоинтенсивная рекомбинационная полоса.

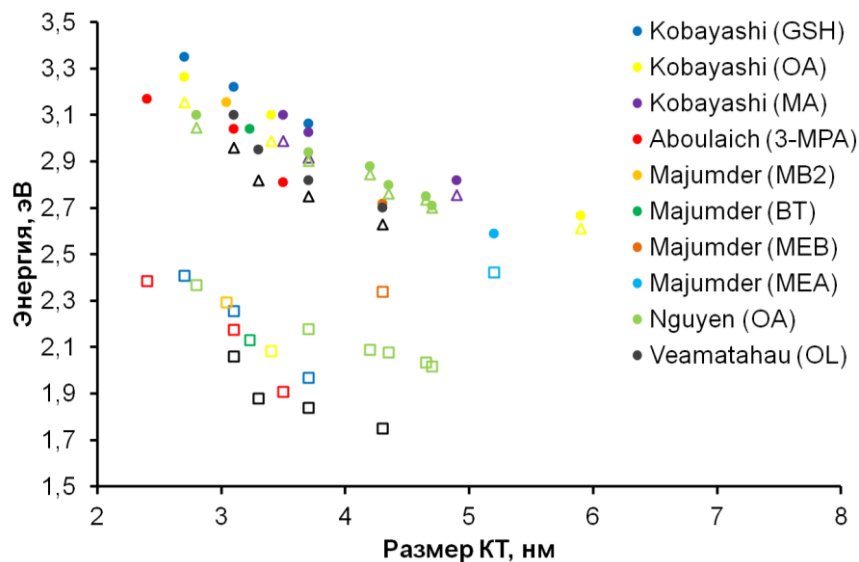


Рисунок 1.5 – Размерная зависимость энергии первого экитонного перехода в поглощении (круги), пиков экситонной (треугольники) и рекомбинационной люминесценции (квадраты). Материалы заимствованы из работ [25, 27-29, 101]

В работе [25] также были исследованы КТ, пассивированные глутатионом (GSH), диспергированные в воде. В данных КТ, напротив, характерным является рекомбинационный тип люминесценции, в то время как экситонная полоса не наблюдается вовсе. Аналогичный результат был получен в работе [27] для КТ пассивированных 3-меркаптопропионовой кислотой (3-MPA), которые также были диспергированы в воде.

В работе [101] была исследована размерная зависимость люминесцентных свойств КТ CdS, диспергированных в неполярном растворителе гексане пассивированных ОА. Было установлено, что для КТ размером 4.3 нм характерен экситонный тип люминесценции, в то время как рекомбинационная составляющая в спектре люминесценции практически отсутствует. Уменьшение размера КТ до

3.1 нм приводило к разгоранию рекомбинационной составляющей и тушению экситонной полосы. Наблюдаемую размерную зависимость авторы связывают с формированием глубоких ловушечных состояний на поверхности КТ, доля эмиссии с которых увеличивается при уменьшении размера КТ.

Интересный результат был получен в работе [28], где КТ CdS были диспергированы в диметилформамиде (DMF), который также является полярным растворителем. Были проанализированы спектральные свойства КТ CdS, полученных с использованием трёх пассивирующих лигандов – бензилмеркаптан (BM), 1-бутантиол (BT) и 2-меркаптоэтанол (MEA и MEB). Для всех представленных образцов характерен рекомбинационный тип люминесценции, однако для КТ пассивированных 2-меркаптоэтанолом наблюдается уменьшение стокова сдвига люминесценции при увеличении размера КТ. Данную размерную зависимость стокова сдвига авторы связывают с вкладом экситонной полосы в спектр люминесценции КТ.

Таким образом, для КТ CdS, синтезированных в полярных растворителях, рекомбинационная люминесценция является преимущественным механизмом люминесценции [25, 27, 28], в то время как для КТ CdS, синтезированных в неполярных растворителях, механизм люминесценции зависит от пассивирующего лиганда и условий синтеза [25, 29, 101]. Данная сложная зависимость спектральных свойств КТ от поверхностного окружения не позволяет сформировать единой теоретической картины, а требует эмпирического установления наблюдаемых закономерностей люминесценции в каждом отдельном случае.

1.2 Особенности оптических свойств коллоидных квантовых точек сульфида свинца

Характерный для сульфида свинца большой Боровский радиус экситона, составляющий порядка 20 нм, и малая ширина запрещённой зоны массивного кристалла (0.41 эВ [41]), позволяют настраивать область поглощения КТ PbS от

видимого до ближнего ИК-диапазона за счёт размерного эффекта (рис. 1.6) [31-35, 105]. Массивный PbS является стехиометрическим соединением [55], однако для нанокристаллов PbS характерна нестехиометричность кристаллической решётки [56], аналогично КТ CdS и КТ Ag₂Se. Вследствие чего важную роль в формировании спектральных свойств КТ PbS играют локализованные состояния в запрещённой зоне КТ, формируемые дефектами кристаллической решётки. Данные локализованные состояния могут выступать центрами захвата носителей заряда, а также участвовать в процессах поглощения света, тем самым оказывая влияние на протекающие в КТ PbS фотопроцессы. Кроме того, для КТ PbS характерно 64-кратное вырождение экситона, что также усложняет интерпретацию наблюдаемых в КТ PbS фотопроцессов [106].

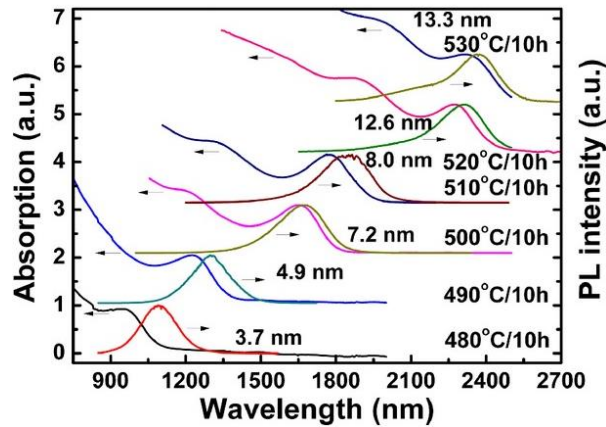


Рисунок 1.6 – Размерная зависимость спектров поглощения и люминесценции КТ PbS. Рисунок частично заимствован из работы [31]

К настоящему времени имеется ряд опубликованных эмпирических формул, описывающих размерный эффект в спектрах оптического поглощения коллоидных КТ PbS (рис. 1.7). Так в работе [107] на основании данных ПЭМ и спектров оптического поглощения для КТ PbS, синтезированных в олеиламине (OLA) и пассивированных (OA), была получена следующая размерная зависимость энергии первого экситонного перехода в поглощении:

$$E_g^{eff} = 0.41 + \frac{1}{0.0252d^2 + 0.283d'} \quad (1.6)$$

где d – диаметр КТ в нм.

Размерная зависимость, дающая близкие значения для КТ PbS размером

более 5 нм, также синтезированных в OLA и пассивированных ОА, была получена в работе [108]:

$$E_g^{eff} = 0.41 + \frac{0.96}{r^2} + \frac{0.85}{r}, \quad (1.7)$$

где r – радиус КТ в нм.

Однако представленная в работе [30] размерная зависимость, полученная для КТ PbS синтезированных в тех же условиях, заметно отличается от приведённых выше. Согласно данным [30]:

$$E_g^{eff} = 0.41 + \frac{1}{0.0392d^2 + 0.114d} \quad (1.8)$$

Эмпирические зависимости (1.6-1.8), а также результаты работ [31-35], приведены на рисунке 1.7. Видно, что в экспериментальных данных наблюдается заметное расхождение, вследствие чего приведённые эмпирические зависимости могут служить лишь инструментом качественной оценки.

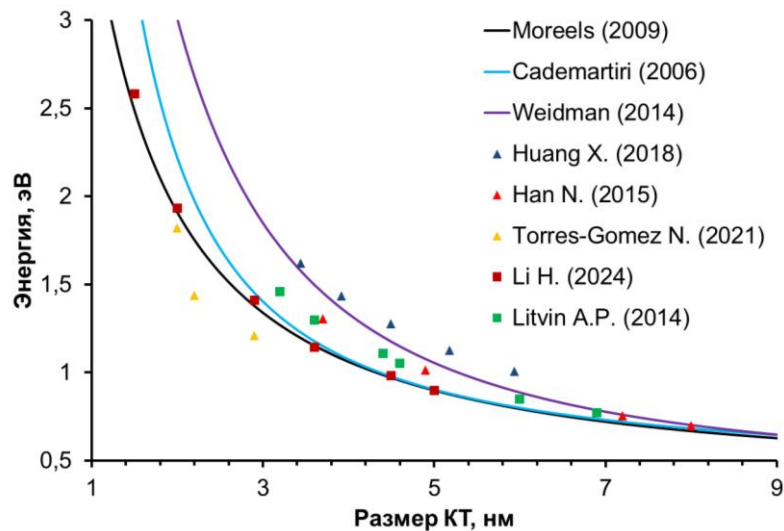


Рисунок 1.7 – Размерные зависимости первого экситонного перехода в поглощении, полученные по материалам работ [30-35, 107, 108]

Имеющиеся на сегодняшний день данные об особенностях люминесценции КТ PbS противоречивы и не всегда согласуются с общепринятыми представлениями о процессах релаксации носителей заряда в КТ. Предполагается, что для КТ PbS характерен как экситонный тип люминесценции, происходящий при прямой излучательной аннигиляции экситона, так и излучательная рекомбинация локализованных носителей заряда [32, 59, 109]. Сложность

определения механизма люминесценции связана с нетипичными для КТ особенностями люминесценции КТ PbS. Стандартными подходами определения механизма люминесценции КТ являются исследование кинетики [110, 111] и оценка величины стокового сдвига [112, 113]. Так, для кинетики люминесценции КТ PbS сообщается о размерно-зависимом времени затухания, которое может варьироваться в диапазоне 0.25-6.43 мкс [33, 42, 114-116], что значительно превышает времена затухания, характерные для экситонной люминесценции других типов КТ порядка 1-45 нс [93, 117, 118]. Также нерешённым остаётся вопрос природы стокового сдвига люминесценции КТ PbS. Представленные в литературе данные противоречивы и не позволяют сформировать единую картину характерных для стокового сдвига размерных зависимостей люминесценции [31-35, 42, 57, 105, 108, 109, 119-121]. На рисунке 1.8 представлены обобщённые данные размерных зависимостей стокового сдвига по материалам работ [31-35, 57, 105, 109, 120]. Видно, что для КТ PbS характерно увеличение стокового сдвига при уменьшении нанокристалла, однако данные о его размерной зависимости значительно разнятся.

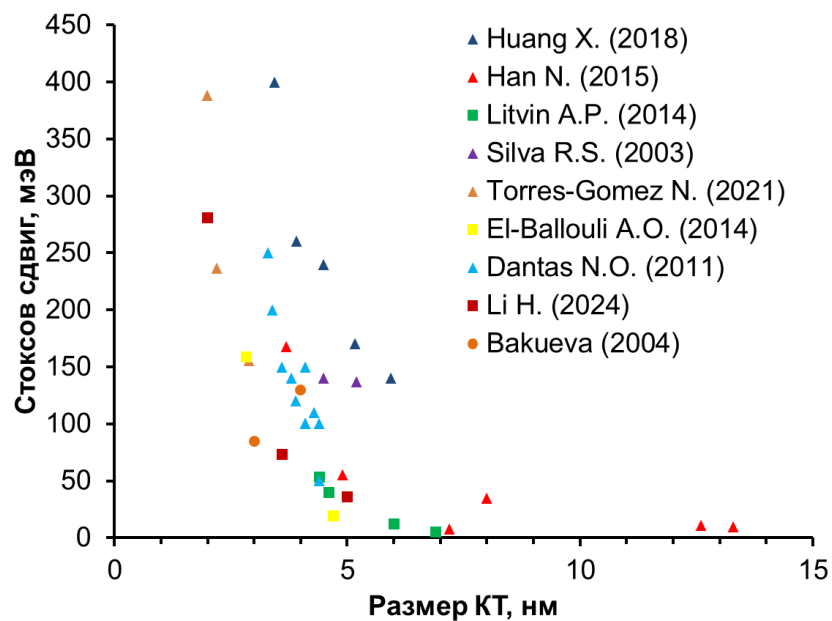


Рисунок 1.8 – Размерная зависимость стокового сдвига люминесценции КТ PbS по материалам работ [31-35, 57, 105, 109, 120]. Треугольники – КТ, синтезированные в стеклянных матрицах, квадраты – синтез в неполярном растворителе, круги – синтез в воде

В работе [31] была изучена размерная зависимость стокового сдвига КТ PbS в пределах от 3.5 до 13.3 нм, диспергированных в стеклянной матрице. Размеры КТ контролировали температурой нагрева. При этом образцы были получены при различных соотношениях серы и свинца – 1 к 1, 1 к 0.5 и 1 к 0.4. Исходя из полученных данных, стоков сдвиг не зависит от соотношения прекурсоров и уменьшается от 206.2 мэВ до значений порядка 20 мэВ при увеличении КТ. Однако для КТ более 6.2 нм стоков сдвиг перестаёт зависеть от размера. Для данных КТ величина стокового сдвига изменяется хаотично и в некоторых случаях принимает отрицательные значения. Основной вклад в величину стокового сдвига, по мнению авторов, вносят поверхностные дефекты [31], тем не менее, причины наблюдаемого антистокового сдвига в работе не обсуждаются.

В работе [57], напротив, было продемонстрировано влияние отношения прекурсоров свинца и серы на величину стокового сдвига. Были исследованы стеклянные матрицы с КТ PbS размером 4.1 нм с различным содержанием

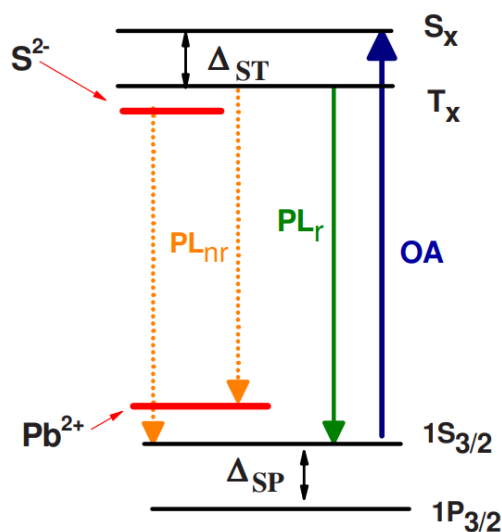


Рисунок 1.9 – Схема формирования примесных уровней избыточными ионами свинца и серы. Рисунок заимствован из работы [57]

перкурсоров. Для КТ PbS в матрицах, обогащённых свинцом, величина стокового сдвига составила 0.15 эВ, тогда как в обогащённых серой стоков сдвиг оказался равен 0.1 эВ. Согласно предложенной в работе схеме (рис. 1.9), ионы свинца формируют каналы безызлучательной рекомбинации, в то время как наличие

ионов серы в КТ приводит к формированию мелких ловушек, отвечающих за излучательную рекомбинацию. Причинами стокова сдвига авторы называют расщепление тёмного экситонного состояния, а также формирование ионами серы излучательных каналов рекомбинации.

Для объяснения большого стокова сдвига, а также длительного времени затухания люминесценции, в работах Литвина и соавторов [32, 42] была предложена модель, согласно которой за формирование спектра люминесценции КТ PbS ответственны два энергетических состояния – долгоживущее «in-gate» состояние (GS) поверхностного дефекта и «собственное» состояние $1S_e$, связанное с расщеплением низших экситонных состояний. Согласно предложенной модели (рис. 1.10), люминесценция КТ PbS значительно зависит от размера кристалла. Спектр люминесценции крупных КТ (порядка 6.9 нм) формируется излучательным переходом из $1S_e$ состояния экситона с малым стоковым сдвигом (5 мэВ). Однако при уменьшении размера кристалла данное состояние расщепляется, что приводит к росту стокова сдвига. При уменьшении размера КТ (4.4-6 нм) также заметным становится вклад в люминесценцию GS состояния. По мере уменьшения размера кристалла, роль состояния GS в формировании спектра люминесценции становится преобладающей, что объясняет рост стокова сдвига, а также увеличение времени затухания люминесценции от 0.25 мкс до 2.7 мкс при уменьшении размера КТ от 7.5 нм до 2.8 нм соответственно [42]. Формирование спектра люминесценции двумя излучающими состояниями также подтверждается исследованием температурной зависимости люминесценции КТ диаметром 6 нм [32]. Рассматриваемая модель предполагает возможность термической активации перехода носителей заряда с низкоэнергетического уровня GS на высокоэнергетический уровень $1S_e$. Уменьшение температуры КТ, таким образом, должно приводить к увеличению вклада состояния GS в формирование спектра люминесценции из-за уменьшения вероятности термической активации перехода с уровня GS на уровень $1S_e$, что и наблюдается в работе [32]. Помимо перераспределения интенсивности люминесценции, уменьшение температуры КТ также приводит к длинноволновому сдвигу в

спектрах люминесценции для обеих полос. Для состояния $1S_e$ температурный коэффициент α варьировался от 150 до 250 мкэВ/К при уменьшении размера КТ от 6.9 до 4.4 нм, в то время как коэффициент α состояния GS не зависел от размера и варьировался в диапазоне 110-140 мкэВ/К.

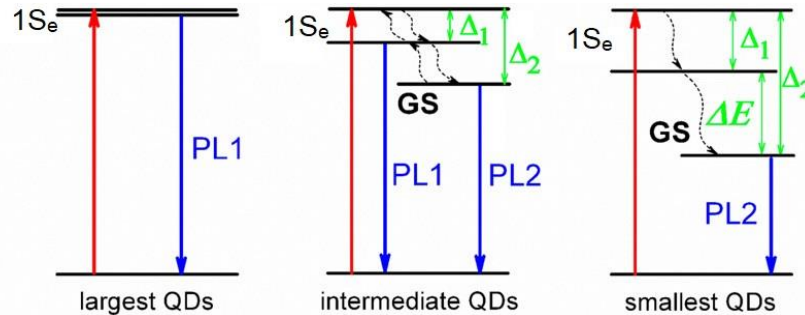


Рисунок 1.10 – Схематическое представление энергетических переходов КТ PbS в зависимости от размера: largest QDs – размер порядка 6.9 нм; intermediate QDs – размер в диапазоне 4.4-6 нм, smallest QDs – размер в диапазоне 3.2-3.6 нм.

Рисунок заимствован из работы [32]

Представленные в работе [33] спектры люминесценции также интерпретируют как совокупность двух полос, связанных с излучательной аннигиляцией экситона и излучательной рекомбинацией локализованного электрона со свободной дыркой. В работе была изучена размерная зависимость стоксова сдвига КТ PbS синтезированных в стеклянной матрице, размеры которых варьировались от 3.44 до 5.94 нм изменением температуры нагрева в ходе синтеза. Однако наблюдаемое уменьшение стоксова сдвига с 0.4 эВ до 0.14 эВ при увеличении КТ авторы интерпретируют как улучшение пассивации поверхностных дефектов с увеличением температуры синтеза, и, как следствие, снижение интенсивности люминесценции полосы, связанной с рекомбинацией через локализованный уровень дефекта, что косвенно подтверждается уменьшением полуширины спектра. Температурные зависимости люминесценции также демонстрируют различное поведение для рассматриваемых полос – увеличение температуры приводит к тушению интенсивности люминесценции рекомбинационной полосы, в то время как интенсивность люминесценции $1S_e$ не зависит от температуры, что также указывает на разную природу данных полос.

Для КТ размером 5.18 нм также была проведена оценка температурных коэффициентов α для состояния $1S_e$ и состояния ловушки. Согласно полученным данным, α состояния $1S_e$ равен 256.64 мкэВ/К, что согласуется с данными работы [32], однако значение α для состояния ловушки оказалось несколько большим и составило 177.44 мкэВ/К. Размерная зависимость кинетики люминесценции, представленная в работе, тем не менее, противоречит результатам работы [42]. Согласно представленным в работе [33] данным, время затухания люминесценции, при увеличении среднего размера КТ от 3.44 до 5.94 нм, увеличивается с 3.32 до 6.43 мкс. Наблюдаемое увеличение времени затухания с ростом размера КТ авторы связывают с уменьшением эффекта конфинмента и переносом энергии от наименьших КТ в ансамбле к более крупным.

Схожая модель термической активации перехода из состояния ловушки в основное возбуждённое состояние экситона также предложена в работе [121]. В данной работе для плёнок КТ PbS средним размером 4.9 нм, покрытых этантиолом (EtSH), представлены результаты исследования температурных зависимостей люминесценции двух пиков люминесценции, которые авторы связывают с экситонной и рекомбинационной люминесценцией. В работе продемонстрировано, что повышение температуры приводит к тушению длинноволнового пика рекомбинационной люминесценции и увеличению интенсивности коротковолнового экситонного пика. Из результатов анализа данных время-разрешённой спектроскопии наведённого поглощения с фемтосекундным разрешением был сделан вывод, что перераспределение интенсивности люминесценции в пользу экситонной полосы в результате повышения температуры обусловлено процессом термического освобождения локализованных носителей заряда. При этом причиной возникновения центров локализации носителей заряда авторы считают формирование димеров КТ, а не поверхностные дефекты. В работе также отмечено, что сечение поглощения данного ловушечного состояния составляет 8×10^{-16} см², что по порядку величины совпадает с сечением поглощения состояния на краю зоны [108].

В работе [60] также исследовались температурные зависимости

люминесценции КТ PbS размером 2.4 нм, диспергированных в поливиниловых плёнках. Исходя из температурных зависимостей, авторы делают вывод, что сложная полоса люминесценции обусловлена тремя пиками люминесценции. Данные пики люминесценции со стоксовыми сдвигами 0.17, 0.25 и 0.47 эВ авторы ассоциируют с рекомбинацией локализованных носителей заряда. При увеличении температуры КТ наблюдалось перераспределение интенсивности люминесценции в пользу длинноволновых полос с температурным коэффициентом α -110 мкЭВ/К, что не согласуется с результатами работ [32, 33, 121].

Интересные результаты были получены при исследовании квантового выхода люминесценции КТ PbS размером 2 нм, который оказался равен 70 % при возбуждении излучением с энергией, соответствующей резонансному переходу в поглощении КТ [59]. Однако при увеличении энергии возбуждения квантовый выход люминесценции падал до 40 % (рис. 1.11 (а)). Падение квантового выхода люминесценции авторы ассоциируют с фоном от более крупных КТ в растворе. Также в работе [59] был проведён анализ зависимости энергии пика люминесценции от энергии пика поглощения (рис. 1.11 (б)). Наклон линейной аппроксимации полученной зависимости составил 0.5, что, по мнению авторов, может быть связано с локализацией одного из носителей заряда на поверхностном дефекте. Предложенная в работе модель, описывающая процесс формирования люминесценции КТ PbS, также представлена на рисунке 1.11 (б). Согласно данной модели, для массивного сульфида свинца характерно наличие псевдолокального состояния с энергией 0.375 эВ ниже потолка валентной зоны, которое формируется недозаряженными атомами серы. Данное состояние не участвует в излучательных переходах крупных КТ. Однако при уменьшении размера кристалла становится энергетически выгодным, что и обуславливает, по мнению авторов [59], рост стоксова сдвига при уменьшении размера КТ.

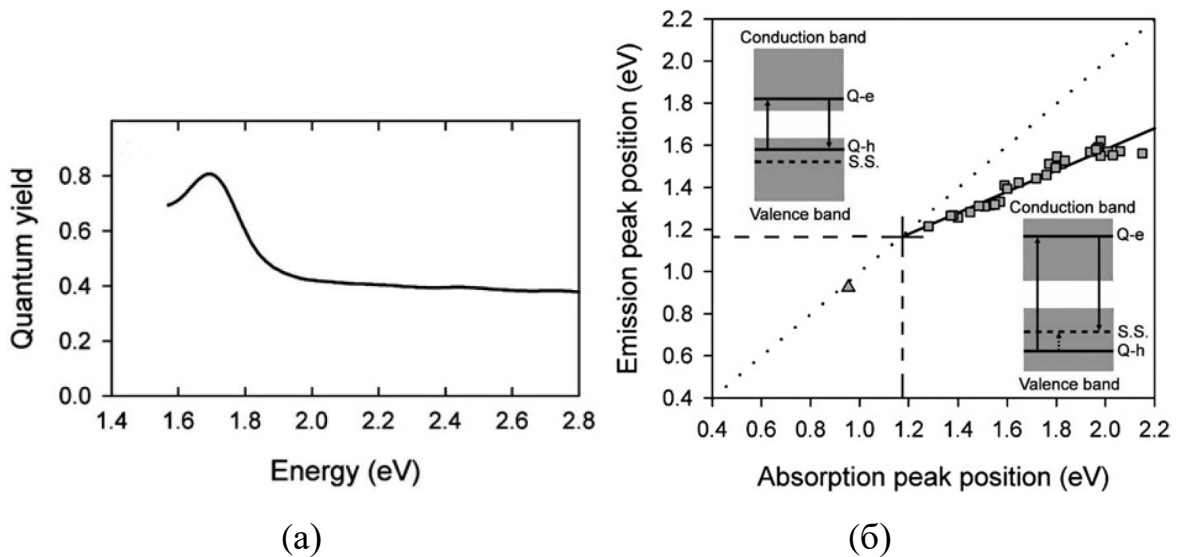


Рисунок 1.11 – Зависимость квантового выхода люминесценции от энергии возбуждения КТ (а); зависимость энергии пика люминесценции от энергии первого экситонного перехода в поглощении КТ (б). Рисунок заимствован из работы [59]

Уменьшение квантового выхода люминесценции коллоидных КТ PbS при увеличении энергии возбуждения также наблюдали в работе [122]. Данную зависимость авторы связали с увеличением вероятности релаксации горячих экситонов сразу через безызлучательные каналы. Также в работе [122] было проведено исследование зависимости квантового выхода люминесценции от концентрации КТ. КТ PbS, пассивированные ОА, разбавляли в толуоле, тем самым варьируя концентрацию в растворе. Для КТ с размерами 3 и 3.3 нм квантовый выход люминесценции не зависел от концентрации. Однако при превышении концентрации в 5 мкМ наблюдалось уменьшение квантового выхода, связанное с реабсорбцией. Между тем, КТ размером 2.4 нм демонстрировали аномальную зависимость квантового выхода люминесценции от их концентрации. Уменьшение концентрации, напротив, приводило к падению квантового выхода люминесценции. Наблюдаемую зависимость связывали с десорбцией лиганда и последующим окислением поверхности КТ [122].

Отметим, что обсуждаемые выше работы посвящены КТ PbS, синтезированным в стеклянных матрицах и неполярных растворителях. Размерно-

зависимые люминесцентные свойства гидрофильных коллоидных растворов КТ PbS, полученных в полярных растворителях, исследованы значительно меньше [120, 123]. В работе [120] было проведено исследование спектральных свойств КТ PbS, синтезированных в воде при одновременной пассивации двумя лигандами – тиоглицеролом (TGL) и дитиоглицеролом (DGL). Совместное использование данных пассиваторов позволило добиться лучшей монодисперсности и стабильности КТ. Размеры нанокристаллов варьировали от 3 до 4 нм, изменяя соотношение перкурсоров свинца и серы. Анализ размерной зависимости стоксова сдвига полосы люминесценции при 1040-1330 нм показал, что увеличение размера КТ приводит к его увеличению, что не согласуется с размерными зависимостями, полученными для КТ PbS в стеклянных матрицах и в полярных растворителях (рис. 1.8). Данную аномальную зависимость авторы объясняют подавлением процессов релаксации, ответственных за формирование стоксова сдвига в КТ меньшего размера, из-за больших межуровневых энергетических зазоров.

В работе [123] было проведено исследование зависимостей спектров оптического поглощения, стабильности коллоидных растворов и размеров КТ PbS от концентрации реагентов и типа поверхностного лиганда. КТ PbS были синтезированы в воде с использованием Трилона Б и цитрата натрия, а также без добавления пассиватора. В отсутствие поверхностного лиганда коллоидный раствор демонстрировал стабильность менее 1 час, после чего КТ выпадали в осадок, в то время как добавление Трилона Б и цитрата натрия позволяло продлить стабильность раствора до 4 и 30 суток соответственно. Тем не менее, несмотря на улучшение стабильности, авторами отмечается помутнение растворов КТ, усиливающееся при увеличении концентрации реагентов. Концентрация используемых реагентов, а также тип поверхностного лиганда также позволяли управлять средним размером КТ в диапазоне от 10 до 20 нм. Спектры оптического поглощения, расположенные в области от 200 до 900 нм, демонстрируют нелинейную зависимость оптической плотности от концентрации реагентов. Такое поведение спектров оптического поглощения авторы связывают

с увеличением мутности растворов при росте концентрации реагентов.

Таким образом, имеющиеся на сегодняшний день данные о спектральных свойствах КТ PbS весьма противоречивы. Не выясненным окончательно остаётся вопрос механизма люминесценции, и, как следствие, большого стоксова сдвига, характерного для малых КТ PbS [31-35, 57, 105, 109, 120]. В одних работах предложенная модель люминесценции, согласно которой спектры люминесценции КТ PbS формируются как экситонной, так и рекомбинационной люминесценцией [30, 32, 42]. Причинами наблюдаемого роста стоксова сдвига при уменьшении размера КТ в рамках такой модели считается вырождение экситона, а также рекомбинация через локализованное состояние. Другая модель предполагает, что люминесценция КТ PbS обусловлена излучательной рекомбинацией свободного носителя заряда, с носителем заряда, локализованным на дефекте [59, 60]. Кроме того, несмотря на представленные в литературе внушительные данные, посвящённые исследованию КТ PbS синтезированных в стеклянных матрицах и неполярных растворителях, свойства КТ синтезированных в воде с использованием короткоцепочечных лигандов практически не изучены [120, 123].

1.3 Роль локализованных состояний в фотопроцессах, определяющих люминесценцию КТ

Несмотря на перспективу прикладного применения коллоидных КТ, важным препятствием на пути их практического использования являются дефекты кристаллической решётки. Структурные дефекты, как в «объёме», так и на поверхности КТ, возникают не только при синтезе. Они могут быть сформированы при экспонировании КТ оптическим излучением [93, 124-128]. Размерный эффект в значительной степени определяется свойствами кристаллической решётки полупроводника. Однако по мере уменьшения размера нанокристалла доля поверхностных атомов КТ оказывается сопоставима или больше объёмных атомов кристаллической решётки. Поэтому роль

поверхностных атомов в формировании свойств коллоидных КТ возрастает. Поверхностные атомы в КТ зачастую имеют нескомпенсированные связи, формирующие локализованные состояния. В КТ локализованные состояния могут участвовать в формировании люминесцентных и электрофизических свойств КТ, являясь центрами излучательной и безызлучательной рекомбинации [3, 58, 61, 101, 117, 129-138]. Отметим, что, в отличие от излучательных центров рекомбинации, непосредственно проявляющихся в спектрах люминесценции, безызлучательные состояния могут быть обнаружены лишь посредством косвенных измерений: метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), метод фотостимулированной люминесценции, применяемый для исследования глубоких ловушек, и метод термостимулированной люминесценции, позволяющий исследовать мелкие локализованные состояния [101, 134, 139-141].

В настоящее время достоверно установлено, что состояние поверхности определяет люминесцентные и электрофизические свойства КТ [6, 58, 61, 62, 101, 102, 117, 132-138, 142-148]. Важным является контроль плотности поверхностных дефектов, выступающих в роли каналов излучательной и безызлучательной рекомбинации, а также центров локализации носителей заряда. Так, для КТ CdS при уменьшении размера от 4.3 до 3.1 нм наблюдается перераспределение интенсивности люминесценции в пользу рекомбинационной полосы, связанное с ухудшением пассивации поверхности КТ [101]. С помощью метода XPS было установлено, что при уменьшении размера КТ CdS на поверхности наблюдается увеличение концентрации атомов Cd с участками вакансий S, ответственных за формирование рекомбинационной люминесценции [101]. Схожие результаты были получены в работе [145]. В работе методом XPS были исследованы поверхностные состояния КТ CdS средним размером 3.4 нм, диспергированных в поливинилпирролидоне. Обнаруженные поверхностные состояния Cd 3p, S 2p и O 1s, по мнению авторов, являются центрами захвата носителей заряда. Поверхностные ионы кадмия формируют электронную ловушку вблизи $1S_e$ электронного состояния, а ионы серы ответственны за дырочные локализованные

состояния. Наблюдаемую в спектрах люминесценции КТ полосу рекомбинационной люминесценции авторы ассоциируют с излучательной рекомбинацией носителей заряда, захваченных на данные локализованные состояния.

В работе [138] анализировали люминесцентные свойства КТ CdS, пассивированных ОА, при изменении температуры от 10 до 300 К. В спектрах люминесценции наблюдаются четыре полосы, которые авторы ассоциируют с экситонной люминесценцией (2.66 эВ) и рекомбинацией с участием поверхностных локализованных состояний (2.15 эВ, 1.76 эВ, 1.37 эВ) (рис. 1.12 (а)). На основании температурной зависимости интенсивности свечения в каждой полосе авторам [138] удалось выявить некоторые закономерности и связи. Эмпирическая схема, иллюстрирующая наблюдаемые люминесцентные особенности, представлена на рисунке 1.12 (б). В соответствии с данной схемой авторами была проведена оценка глубин залегания ловушек 2 и 3, равные 0.4 и 0.13 эВ соответственно.

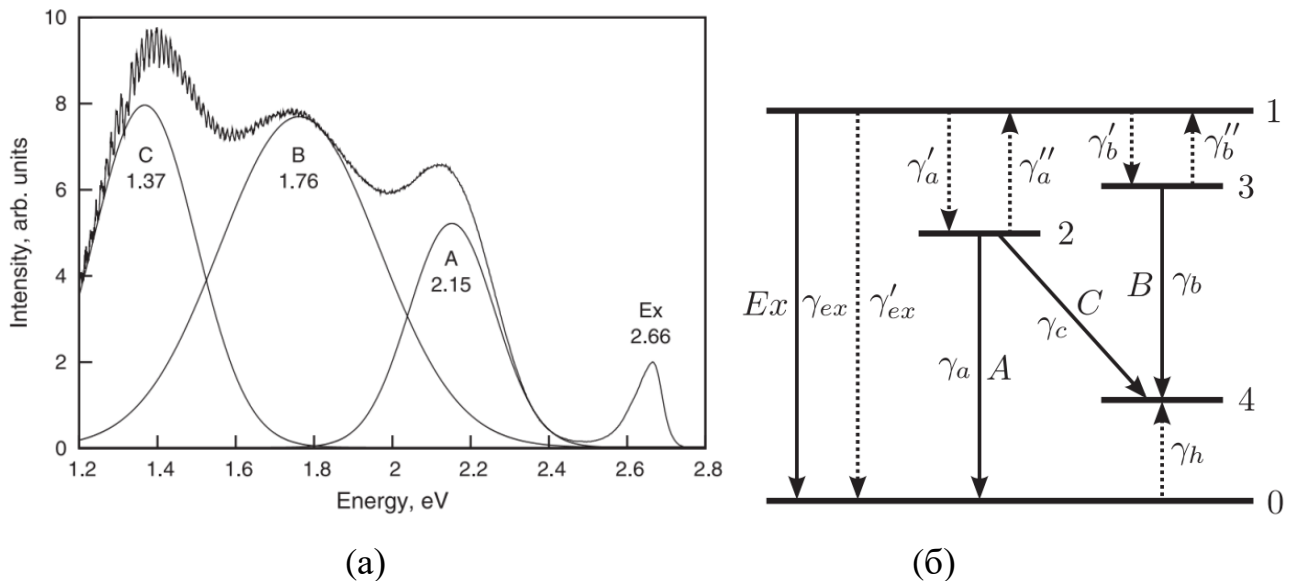


Рисунок 1.12 – Результаты подгонки гауссовыми кривыми люминесценции КТ CdS при температуре 10 К (а); схема энергетических уровней КТ CdS (б).

Рисунок заимствован из работы [138]

Важную информацию дают результаты экспериментов, в которых реализуется управление концентрацией локализованных состояний. В работе

[102] было исследовано влияние нитрометана и метилвиологена на люминесцентные свойства КТ CdS. Было установлено, что использование данных пассиваторов приводит к ускорению кинетики затухания люминесценции, что, по мнению авторов [102], связано с пассивацией мелких электронных состояний глубиной 0.3 эВ.

Стандартными подходами устранения поверхностных дефектов являются замена пассивирующего лиганда и формирование структур «ядро/оболочка» на поверхности КТ из другого более широкозонного полупроводника [88, 149-152]. При разработке фоточувствительных к ИК излучению структур на основе конденсатов КТ PbS, их синтез зачастую происходит в неполярном растворителе с применением длинноцепочечного лиганда, который впоследствии заменяется на короткоцепочечный пассиватор [6, 62, 135-137, 146-148]. Замена длинноцепочечного лиганда применяется для уменьшения расстояния между КТ и, как следствие, улучшения транспорта носителей заряда между КТ в массиве. Тем не менее, модификация поверхности может приводить к возникновению новых дефектов. Так, для КТ PbS известно, что замена лиганда может приводить к формированию локализованных состояний с глубиной 0.2-0.5 эВ, причиной которых являются оборванные связи на поверхности КТ [6, 58, 61, 62, 135-137, 146-148].

В работе [62] было исследовано влияние на люминесценцию замены ОА, используемой в качестве пассиватора в процессе синтеза КТ PbS, на пассиваторы этандитиол (EDT), тетрабутиламмоний йодид (ТВАИ), 3-меркаптопропионовую кислоту (3-МРА) и n-бутиламин (nBA). Замена пассиватора происходила в растворе (nBA) и в высушенной плёнке КТ (EDT, ТВАИ, 3-МРА). В результате замены лиганда в спектрах люминесценции образцов формировалась дополнительная длинноволновая полоса (рис. 1.13). Было установлено, что для обоих подходов замены лиганда характерно образование недозаряженных атомов свинца на поверхности КТ, ответственных за формирование локализованных состояний в запрещённой зоне КТ.

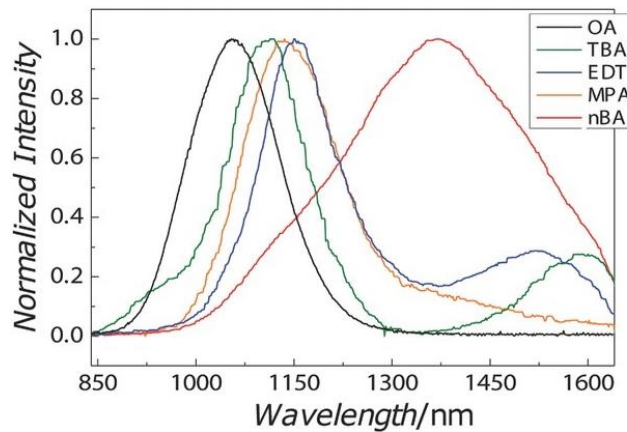


Рисунок 1.13 – Спектры люминесценции КТ PbS, пассивированных различными органическими лигандами (ОА, ТВАИ, EDT, МРА, nBA). Рисунок заимствован из работы [62]

Тем не менее, действие различных атомов галогенов на люминесцентные свойства КТ может отличаться. Так, в работе [147] было исследовано влияние замены ОА, пассивирующей КТ PbS, на их люминесценцию. Использовались три типа галогенов – йод (I), бром (Br) и хлор (Cl). Замена ОА на I позволяла достичь наибольшей интенсивности люминесценции, в то время как применение Br приводило к уширению полосы люминесценции без изменения интенсивности. Пассивация поверхности КТ Cl сопровождалась формированием новой полосы люминесценции, потерей лиганда и образованием поверхностных излучающих дефектов. На основании данных XPS было установлено, что для плёнок КТ, пассивированных Br и Cl характерна высокая десорбция галогенов с поверхности КТ, в отличие от атомов I.

В работе [58] отмечена ключевая роль ионов свинца в формировании локализованных состояний в запрещённой зоне КТ PbS. Было исследовано влияние открытых интерфейсов на концентрацию ловушечных состояний в КТ. Согласно данным [58], основными открытыми кристаллографическими гранями в КТ PbS являются грани (200), (110) и (111). Анализ их заряда показывает, что атомы свинца на гранях (110) и (111) являются основными источниками локализованных состояний.

Таким образом, локализованные состояния играют важную роль в

формировании люминесцентных свойств КТ. Во многом свойства локализованных состояний определяются состоянием поверхности КТ. Модификация поверхности позволяет управлять параметрами люминесценции, возникающей в результате излучательных переходов через локализованные состояния [62, 101, 138, 145, 147]. Тем не менее, свойства локализованных состояний остаются исследованными не в полной мере. Для КТ PbS предполагается, что замена лиганда может приводить к формированию локализованных состояний с глубиной 0.2-0.5 эВ, причиной которых являются оборванные связи на поверхности КТ [6, 58, 61, 62, 135-137, 146-148]. Различные подходы к модификации поверхности КТ PbS позволяют управлять локализованными состояниями, участвующими в формировании спектров люминесценции [62, 147], тем не менее, на сегодняшний день данные о влиянии модификации поверхности КТ PbS на люминесцентные свойства остаются фрагментарными.

1.4 Роль локализованных состояний в фотокаталитических реакциях

На сегодняшний день основными наноматериалами, применяемыми для разработки фотокатализаторов, являются наночастицы (НЧ) диоксида титана (TiO_2) и оксида цинка (ZnO). Для данных НЧ известно, что дефекты кристаллической структуры могут выступать как в роли центров безызлучательной рекомбинации, снижая фотокаталитическую активность [154, 155], так и принимать участие в фотокаталитических реакциях [156, 157]. Кроме того, поверхностные дефекты НЧ TiO_2 и ZnO служат центрами адсорбции молекул воды, что значительно влияет на эффективность фотокатализа [158-160]. Однако значительным недостатком данных НЧ является большая ширина запрещённой зоны. Вследствие этого, край спектральной чувствительности НЧ TiO_2 и ZnO находится в ультрафиолетовой области спектра, что не позволяет использовать данные НЧ в качестве фотокатализаторов в видимой и ИК области.

Перспективными объектами для разработки фотокатализаторов в видимой и

ИК области являются коллоидные КТ. Это обусловлено возможностью контроля области оптического поглощения и положения энергетических уровней относительно различных фотохимических реакций, благодаря квантово-размерному эффекту. Тем не менее, на сегодняшний день КТ зачастую используются не как самостоятельные фотокатализаторы, а в ассоциации с НЧ TiO_2 и ZnO , с целью их фотоочувствления [161-164]. Исследования фотокаталитических свойств коллоидных КТ, а также роли структурных дефектов в реакциях фотокатализа, остаются фрагментарными [165-168].

В работе [165] исследовали влияние поверхностных дефектов на эффективность фотокаталитической генерации водорода КТ CuInS_2 и КТ Cu-In-Zn-S , пассивированных глутатионом (GSH). Было установлено, что основным источником поверхностных дефектов являются ионы Cu . Включение ионов Zn в КТ (КТ Cu-In-Zn-S) сопровождалось уменьшением количества поверхностных дефектов. Было установлено, что включение ионов Zn повышает эффективность генерации водорода в сравнении с КТ CuInS_2 [165]. Сделан вывод, что снижение количества дефектов в КТ позволяет повысить эффективность фотокаталитических реакций.

В работе [166] исследовали влияние пассивации хлором поверхностных атомов Cd на фотокаталитическое восстановление воды КТ CdSe . Оказалось, что влияние модификации интерфейсов ионами хлора на фотокаталитическую активность КТ CdSe зависит от размера КТ. Так, для КТ средним размером более 2.7 нм (2.7-4.5 нм), модификация поверхности ионами хлора повышает скорость выделения водорода. Это связано с пассивацией электронных ловушечных состояний с энергией ниже потенциала восстановления воды. С другой стороны, для КТ CdSe средним размером порядка 2.3 нм скорость протекания фотокаталитических реакций не зависела от модификации интерфейсов ионами хлора. Для КТ CdSe размером менее 2.7 нм электронные ловушечные состояния обладают энергией большей потенциала восстановления воды. Наблюдаемую закономерность авторы связывают с участием ловушечных состояний в реакциях восстановления воды [166].

Из литературных данных известно, что КТ PbS обладают собственной фотокаталитической активностью [167, 168]. В работе [167] исследовали фотокаталитическое разложение красителя родамина 6G (Rh-6G) КТ PbS. Было продемонстрировано, что возбуждение КТ PbS видимым светом сопровождается эффективным окислительным разложением Rh-6G. В работе предполагается, что фотоиндуцированная реакция разложения Rh-6G обусловлена разрушением молекул красителя электронно-дырочными парами, образующимися в КТ PbS в результате поглощения света. Согласно данным работы [168], КТ PbS являются эффективными фотокатализаторами реакции разложения красителя метиленового синего (MB). Отмечено, что поверхностные дефекты в КТ PbS могут улучшать фотокаталитическую активность, создавая центры локализации носителей заряда, однако подробно роль поверхностных дефектов в работе [168] не рассматривается.

Таким образом, на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные о систематических исследованиях фотокаталитических свойств КТ. Представленные в литературе данные о фотокаталитической активности КТ PbS обрывочны [167, 168]. Нерешённым также остаётся вопрос влияния состояния интерфейсов на фотокаталитическую активность КТ [165, 166].

1.5 Роль локализованных состояний в транспорте носителей заряда

Центры локализации носителей заряда, обусловленные поверхностными дефектами, определяют не только люминесцентные и фотокаталитические свойства КТ. Они также участвуют в процессах транспорта носителей заряда в конденсатах КТ. В работе [61] исследовалось влияние сульфита (PbSO_3), сульфата (PbSO_4) и карбоксилата свинца на фотоэлектрические свойства конденсатов КТ PbS. Было установлено, что адсорбция PbSO_4 и карбоксилата свинца на поверхности КТ PbS приводит к формированию глубоких ловушек, для которых характерны длительные времена жизни носителей заряда (0.3-3 с). Преобладание PbSO_3 на поверхности КТ, напротив, позволяет достичь времени жизни носителей

заряда порядка 30-60 мс, что связывают с формированием PbSO_3 неглубоких локализованных состояний.

Роль локализованных состояний в фотопроцессах в КТ PbS также обсуждалась в работах [135, 136]. При обработке интерфейсов этандитиолом (EDT) с помощью спектроскопии переходных процессов на глубоких уровнях (DLTS) были обнаружены локализованные состояния с концентрацией порядка 10^{17} см^{-3} и глубиной залегания 0.4 эВ, которые авторы интерпретировали как ловушки акцепторного типа. Однако в работе [137] исследовались плёнки КТ PbS , обработанные EDT, и, напротив, предположено формирование энергетического уровня с глубиной залегания 0.4 эВ ниже $1S_e$ состояния при замене лиганда ОА на EDT. Данное состояние интерпретируется как слабопроводящая «mid-gap band» (MGB) зона локализации носителей заряда обоих типов, шириной 0.5 эВ. Её тип проводимости определяется положением уровня ферми, располагающимся непосредственно в MGB зоне. По мнению авторов, темновая проводимость плёнок КТ PbS обусловлена транспортом носителей заряда через MGB зону, в то время как фототок в основном обусловлен транспортом свободных носителей. При освещении плёнки данное состояние играет роль в фотопроводимости плёнки посредством контроля динамики рекомбинации носителей заряда (рис. 1.14).

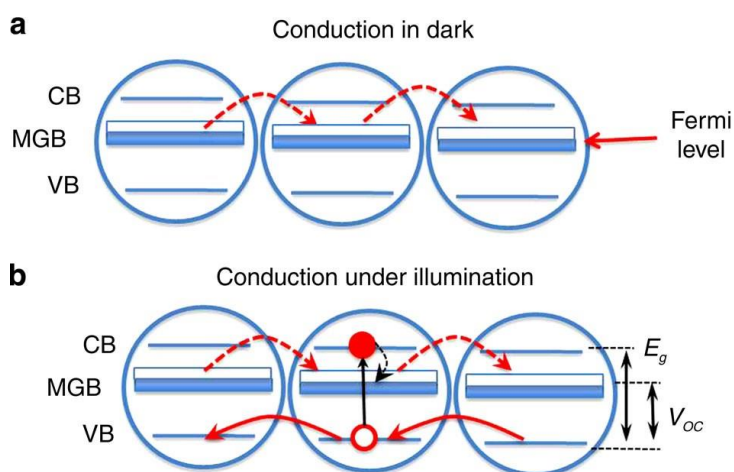


Рисунок 1.14 – Темновой транспорт носителей заряда в плёнке КТ PbS через MGB состояния (a). Фотостимулированный транспорт носителей заряда при освещении плёнки КТ (b). Рисунок заимствован из работы [137]

Помимо замены на короткоцепочечный лиганд, эффективным приёмом улучшения транспорта носителей заряда между КТ является их галогенирование [6, 62, 132, 146-148]. Данный подход позволяет значительно уменьшить расстояние между КТ, что может положительно сказываться на транспорте носителей заряда. Стандартным является метод замены лиганда, при котором прекурсор галогена поливается на конденсат КТ [6, 62, 146-148]. Тем не менее, согласно имеющимся в литературе данным, метод замены лиганда в коллоидном растворе, когда прекурсор галогена добавляется в раствор КТ, является предпочтительным [132, 146]. Такой подход обеспечивает лучшую замену лиганда и позволяет получать конденсаты КТ с большей однородностью, в сравнении со стандартным методом. Так в работе [146] было проведено сравнение оптических и электрофизических свойств плёнок КТ PbS, полученных в результате замены лиганда в конденсате, а также замены лиганда в коллоидном растворе. В качестве прекурсоров галогена использовались метиламмоний йодид (MAI), йодид свинца (PbI₂) и тетрабутиламмоний йодид (TBAI). Замену OA на MAI и PbI₂ производили в растворе, в то время как TBAI использовался для замены лиганда непосредственно в плёнке КТ PbS. Было установлено, что замена лиганда в коллоидном растворе (MAI, PbI₂) позволяла получить плёнки, обладающие проводимостью и светочувствительностью сопоставимой с плёнками, полученными при замене лиганда в конденсате (TBAI). Тем не менее, для всех трёх образцов характерно наличие локализованных состояний, с глубиной залегания более 0.2 эВ. Однако для образцов пассивированных PbI₂ плотность локализованных состояний оказалась на порядок меньшей, чем для образцов MAI, TBAI (5×10^{17} эВ⁻¹см⁻³ и 4×10^{18} эВ⁻¹см⁻³, соответственно) [146].

В работе [148] выполнено сравнение влияния на локализованные состояния пассивации поверхности КТ PbS органическими лигандами и атомами галогена. В качестве органических лигандов использовались меркаптопропионовая кислота (MPA) и EDT, а в качестве источника галогена цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ). Было установлено, что присутствие брома приводит к уменьшению глубины залегания ловушечных состояний, а также уменьшению плотности

поверхностных дефектов и увеличению подвижности носителей заряда до 20 раз в сравнении с EDT.

Тем не менее, действие различных атомов галогенов на электрофизические свойства КТ может отличаться. Так, в работе [147] было исследовано влияние замены ОА, пассивирующей КТ PbS, на тип проводимости плёнок. Использовались три типа галогенов – йод (I), бром (Br) и хлор (Cl). На основании данных XPS было установлено, что для плёнок КТ, пассивированных Br и Cl характерна высокая десорбция галогенов с поверхности КТ, в отличие от атомов I. Тип проводимости плёнок конденсатов КТ PbS меняется в зависимости от галогена, используемого при замене лиганда. Так, замена лиганда на Cl и Br позволяет получить плёнку конденсатов КТ PbS, обладающую p-типом проводимости, в то время как обработка I позволяет достичь n-типа проводимости.

Таким образом, локализованные состояния играют важную роль в формировании электрофизических свойств КТ. Во многом свойства локализованных состояний определяются состоянием поверхности КТ. Модификация поверхности позволяет управлять концентрацией и глубиной залегания локализованных состояний, участвующих в процессах переноса носителей заряда [61, 102, 135-137, 147-148], а также влиять на тип проводимости КТ [147]. Тем не менее, свойства локализованных состояний остаются исследованными не в полной мере. Для КТ PbS предполагается, что оборванные связи на поверхности КТ могут формировать как акцепторные [135, 136], так и донорные энергетические уровни [61, 146, 147], а также формировать слабопроводящую энергетическую зону [137]. Всё это определяет важность разработки новых приёмов модификации поверхности КТ, методик исследования свойств соответствующих состояний.

1.6 Стабильность люминесцентных и электрофизических свойств квантовых точек сульфида свинца

Несмотря на широкий перечень потенциальных приложений уникальных оптических свойств КТ, ключевое значение имеет их стабильность. Зачастую практическое применение КТ в готовом устройстве подразумевает многократное повторение процессов поглощения квантов света и/или транспорта носителей заряда. Так, при использовании КТ для люминесцентной визуализации клеток *in vivo*, в процессе поиска и регистрации сигнала, фотовозбуждение КТ может длиться несколько секунд [153]. При этом сигнал люминесценции КТ не должен заметно уменьшаться по интенсивности. Данное требование приводит к тому, что КТ, обладающие высоким квантовым выходом люминесценции, на практике могут оказаться неэффективны из-за быстрой деградации интенсивности люминесценции. Тем не менее, природа физико-химических процессов, ответственных за деградацию люминесцентных и транспортных свойств КТ, весьма сложна и, зачастую, индивидуальна для материала КТ, поверхностного окружения, уровня pH раствора и интенсивности возбуждающего излучения [43, 61, 62, 93, 124, 133, 143, 147, 169-180].

В ряде работ, посвящённых исследованию электрофизических свойств тонких плёнок КТ PbS, отмечается ключевая роль окисления поверхности [61, 62, 133, 143, 147, 178-180]. Оборванные связи на поверхности КТ служат центрами адсорбции атомов кислорода, ухудшающих проводимость массива (плёнки) КТ. Молекулярные формы кислорода, в свою очередь, могут влиять на люминесценцию КТ [12, 147, 180]. Поэтому состояние интерфейсов КТ, зависящее от таких факторов как размеры, методика замены пассиватора, а также свойства конкретного пассивирующего лиганда, являются важными параметрами при разработке стабильных электропроводящих структур на основе КТ. В работе [180] было проведено исследование стабильности оптического поглощения и люминесценции КТ PbS, пассивированных ОА, при хранении в условиях окружающей среды в зависимости от размера нанокристалла. Коллоидные КТ PbS диаметром порядка 1.5 нм, при хранении на воздухе в течение 12 недель, не демонстрировали изменений в положении экситонной структуры в спектрах поглощения. Напротив, при увеличении размера КТ PbS до 4 нм наблюдается

коротковолновое смещение экситонной особенности в оптическом поглощении (рис. 1.15), которое авторы связывают с окислением поверхности, приводящем к уменьшению размера нанокристалла. Так же, как отмечают авторы, интенсивность люминесценции малых КТ сохраняется неизменной на протяжении 72 часов, в то время как крупные нанокристаллы теряют 50% интенсивности спустя 5 часов после синтеза [180]. Данное изменение стабильности спектрально-люминесцентных свойств авторы связывают с переходом формы КТ от октаэдрической к кубооктаэдрической. Для октаэдрических нанокристаллов поверхность формируется кристаллографической гранью (111), богатой свинцом, что обеспечивает качественную пассивацию поверхности лигандом. Для нанокристаллов кубооктаэдрической формы поверхность будет формироваться гранями (100), для которых энергия связи с лигандом будет ниже, что будет приводить к окислению граней (100).

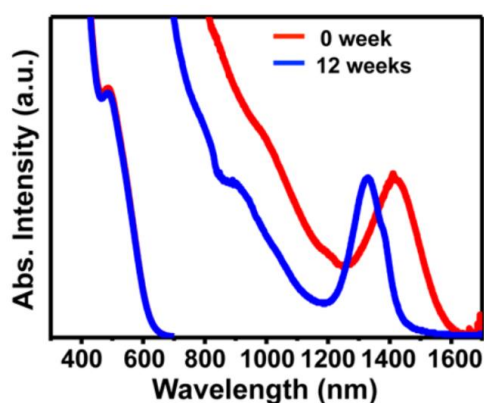


Рисунок 1.15 – Спектры поглощения КТ PbS размерами 1.5 и 4 нм при хранении на воздухе в течение 12 недель. Рисунок заимствован из работы [180]

Тем не менее, в работах [143, 147, 179] сообщается о получении КТ PbS размерами 4 нм, демонстрирующих стабильность фоточувствительных и проводящих свойств при хранении в условиях обычной окружающей среды. Пассивацию поверхности КТ в данных работах осуществляли путём галогенирования. Наблюдаемое улучшение стабильности фоточувствительных и проводящих свойств КТ авторы связывают с улучшением качества пассивации поверхности в сравнении с пассивирующими лигандами. Атомы галогенов могут

препятствовать доступу кислорода к кристаллическому ядру и, как следствие, предотвращают окисление КТ.

В работе [181] было проведено исследование динамики изменения размера КТ PbS, покрытых олеиламином в кислотной среде в отсутствие источников атомов кислорода. В работе исследовали КТ средним размером 14.4 нм. Зависимость размера КТ PbS от времени хранения исследовали в растворе HCl с pH 3 в течение 3 ч при температуре 25 °C. Средняя скорость растворения КТ PbS составила 4.4×10^{-9} моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$, что на один-два порядка больше скорости растворения массивного PbS. По мнению авторов [181], это связано с большим процентом реакционной площади КТ в сравнении с массивным кристаллом. Кроме того, грани (111) и (110) продемонстрировали большую скорость растворения, чем грань (100), что объясняется меньшим координационным числом ионов на этих гранях. Также авторы [181] отмечают, что скорость растворения КТ PbS зависит от окружения. Для нанокристаллов, поверхности которых располагались на расстояниях порядка 1-2 нм скорость растворения значительно уменьшалась, что, по мнению авторов, связано с уменьшением скорости движения раствора и переноса ионов в ограниченном пространстве.

Возможность настройки люминесценции в области прозрачности биологических тканей наряду с высоким квантовым выходом люминесценции делают КТ PbS перспективными объектами для разработки люминесцентных маркеров, однако на практике их использование осложнено низкой стабильностью и, как следствие, ухудшением люминесцентных свойств и токсическим воздействием на биологические клетки [48, 49, 182, 183]. Тем не менее, согласно данным работы [43], качественная пассивация поверхности КТ PbS повышает их стабильность и даёт возможность использовать КТ PbS в качестве биосовместимых люминесцентных маркеров. В работе представлены результаты исследования коллоидной стабильности КТ PbS, пассивированных лигандами дигидролиполевой кислоты-полиэтиленгликоля (DHLLA-PEG). Исследования стабильности структуры КТ проводили для случая человеческих биологических тканей, а также путём введения раствора КТ в организмы мышей.

Было установлено, что КТ PbS, пассивированные DHLA-PEG, не оказывают токсического воздействия на биологические ткани, что говорит об отсутствии высвобождения ионов тяжёлых металлов. При проведении исследований на мышцах было установлено, что КТ эффективно выводятся из организма и не накапливаются во внутренних органах.

Таким образом, на сегодняшний день установлено, что на стабильность свойств КТ PbS влияют ряд факторов, таких как размеры КТ [180], открытые кристаллические грани [181], состояние поверхности [61, 62, 133, 143, 147, 178, 179]. Имеющиеся в литературе данные демонстрируют, что различные подходы к модификации поверхности, такие как обработка поверхности КТ галогенами [143, 147, 179], пассивация сложными полимерными молекулами [43], позволяют значительно повысить стабильность свойств КТ PbS. Тем не менее, установление механизмов деградации люминесцентных и электрофизических свойств КТ PbS требует более детального исследования в каждом отдельном случае.

Выводы к первой главе:

Анализ научной литературы свидетельствует об интересе к исследованиям размерно-зависимых спектрально-люминесцентных свойств КТ PbS, в том числе практически полезных случаев КТ PbS, пассивированных короткоцепочечными лигандами, а также обработанных галогенидами. Анализ литературы свидетельствует о том, что:

к настоящему времени отсутствуют систематические исследования, устанавливающие общие закономерности фотопроцессов, определяющих спектрально-люминесцентные свойства КТ PbS, синтезированных в воде и пассивированных короткоцепочечными лигандами;

отсутствуют данные о размерных зависимостях спектрально-люминесцентных свойств гидрофильных КТ PbS, и роли в их формировании применяемых молекул-пассиваторов;

невыясненной остаётся возможность управления люминесценцией КТ PbS, синтезированными в воде, с помощью обработки галогенидами в растворе;

отсутствуют систематические исследования свойств локализованных состояний в КТ PbS и их роли в фотопроцессах, определяющих их размерно-зависимую люминесценцию;

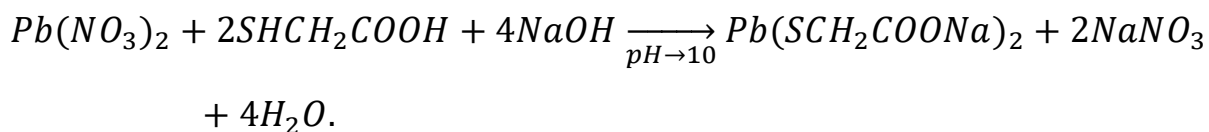
не исследованы преимущества в полной мере реализации фоточувствительных структур на основе конденсатов КТ PbS, покрытых короткоцепочечными лигандами.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК И МЕТОДИК СИНТЕЗА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

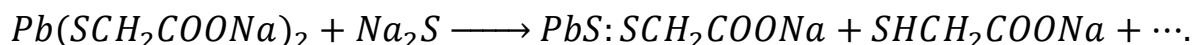
2.1 Синтез и структурные свойства квантовых точек PbS [184-188]

Образцы коллоидных КТ PbS были синтезированы в рамках методики коллоидного водного синтеза с использованием в качестве пассивирующего органического лиганда тиогликолевой (TGA), 2-меркаптопропионовой (2-MPA) или 3-меркаптопропионовой кислотами (3-MPA) [184-188]. Нитрат свинца ($Pb(NO_3)_2$) использовали в качестве прекурсора свинца, а сульфид натрия (Na_2S) – в качестве прекурсора серы. Принципиальная схема синтеза КТ представлена на рисунке 2.1.

Сначала водный раствор $Pb(NO_3)_2$ вносили в реактор, установленный на мешалке. В ходе всего синтеза температуру раствора поддерживали равной 30°C. Далее, при постоянном перемешивании, добавляли водный раствор TGA в соотношении 1:2 к $Pb(NO_3)_2$ по молям, в результате чего исходный раствор приобретает молочно-белый цвет. Уровень pH полученного раствора корректировали вливанием водного раствора NaOH (1 М) до 10, в результате чего раствор становится прозрачным. Соответствующая реакция выглядит следующим образом:



Затем в реакционную смесь добавляли водный раствор Na_2S , в результате чего раствор приобретал бурый оттенок:



Размер КТ варьировали за счёт изменения количества вносимого Na_2S (0.1-0.85 ммоль) от 2.6 до 4.9 нм, согласно данным ПЭМ. Данные о размерных зависимостях нанокристаллов приведены в таблице 2.1.

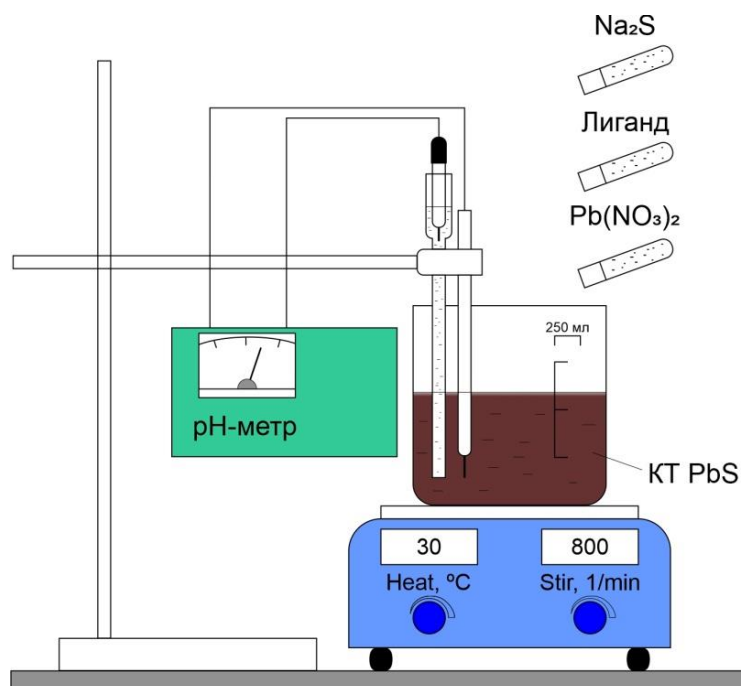


Рисунок 2.1 – Схема синтеза КТ PbS

Для очистки полученных образцов от побочных продуктов реакции растворы КТ смешивали с этанолом в соотношении 1:1, после чего центрифугировали. Выпавшие в осадок КТ повторно растворяли в воде, смешивали с этанолом и снова центрифугировали, повторяя данный процесс 3 раза.

Структурные исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции (XRD). ПЭМ-изображения были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 (CarlZeiss, ФРГ) с ускоряющим напряжением 120 кВ (ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУ»). Рентгеноструктурный анализ образцов был выполнен с использованием дифрактометра ARL X'TRA (Швейцария) (ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУ»).

На рисунке 2.2 представлено ПЭМ-изображение КТ PbS/TGA №1, полученных с наименьшим содержанием Na_2S в реакционной смеси, а также гистограмма разброса КТ по размеру. Видно, что в результате избранного подхода получены частицы размером порядка нескольких нанометров. При этом КТ находятся на большом удалении друг от друга, не формируя крупных агломератов. Оценку размера КТ производили по результатам анализа нескольких

ПЭМ-изображений. Средний размер КТ составил 2.6 нм, а разброс по размеру составил порядка 25-30 %. Аналогичный анализ ПЭМ-изображений был проведён для образцов с большим содержанием Na_2S . Результаты оценки размера приведены в таблице 2.1.

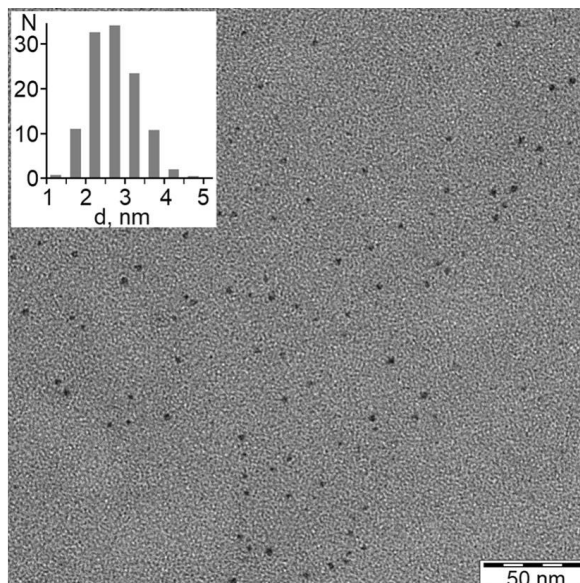


Рисунок 2.2 – ПЭМ-изображение КТ PbS/TGA №1 с гистограммой распределения по размеру

Размер КТ также оценивали по результатам XRD. На рисунке 2.3 представлена рентгеновская дифракция образцов с различной концентрацией Na_2S . Рефлексы рентгеновской дифракции ассоциированы с атомными плоскостями (111), (200), (220) и (311), а для крупных образцов также становится различимым пик (222), что говорит о формировании нанокристаллов PbS с кубической кристаллической решёткой ($Fm\bar{3}m$) [30]. Уширение пиков рентгеновской дифракции указывает на формирование кристаллов размером порядка нескольких нанометров. Размеры КТ были оценены по полуширине рефлексов с помощью формулы Шеррера:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (2.1)$$

где d – размер нанокристалла, λ – длина волны рентгеновского излучения (0.15405 нм), β – ширина дифракционного пика на полувысоте в радианах, θ – угол Брэгга. Для оценки использовали рефлекс (220) поскольку он не

перекрывался с другими рефлексами. Данные оценки размеров КТ по результатам анализа XRD также приведены в таблице 2.1.

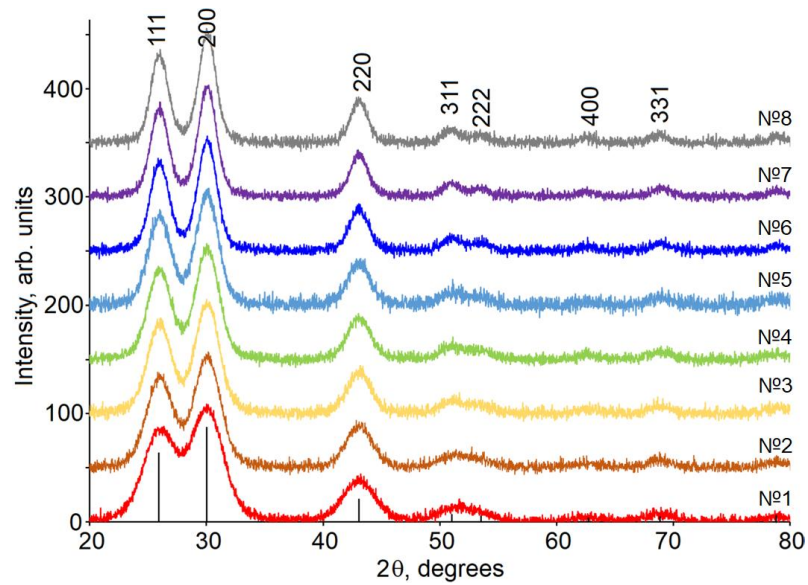


Рисунок 2.3 – XRD образцов КТ PbS с различным содержанием Na_2S

Аналогично были синтезированы КТ PbS, пассивированные 2-меркаптопропионовой кислотой (2-MPA) и 3-меркаптопропионовой кислотой (3-MPA). Пассиваторы добавляли в раствор в соотношении 2:1 к $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по молям, а размер нанокристаллов контролировали отбором пробы из реактора по мере внесения в него Na_2S .

На рисунке 2.4 представлены ПЭМ-изображения и дифрактограммы образцов КТ PbS/2-MPA. Видно, что полученные в результате синтеза образцы представляют собой отдельные нанокристаллы с распределением по размеру порядка 25-30 нм (рис. 2.4 (а)). На дифрактограммах наблюдаются уширенные пики, ассоциированные с формированием нанокристаллов PbS (рис. 2.4 (б)). Оценка размеров образцов КТ PbS/2-MPA, полученных в результате добавления различного количества Na_2S , проводилась по данным ПЭМ, а также из анализа данных рентгеновской дифракции по формуле (2.1). Результаты оценки приведены в таблице 2.1.

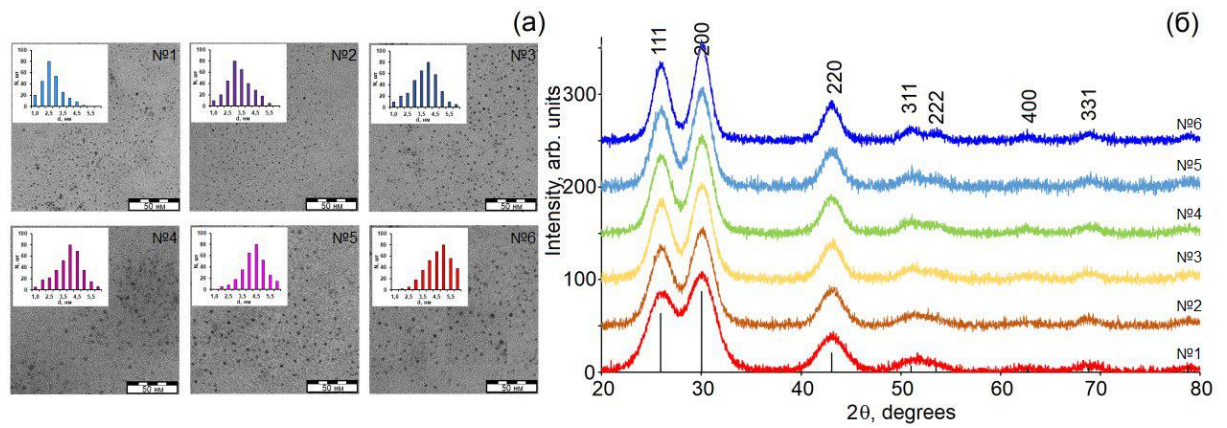


Рисунок 2.4 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размеру КТ PbS/2-MPA различного размера (а), дифрактограммы КТ PbS/2-MPA различного размера (б)

Таблица 2.1 – Средний размер КТ PbS и условия синтеза

Образец	Размер КТ по ПЭМ изображениям, нм	Размер КТ по результатам XRD, нм	Na ₂ S, ммоль	pH
PbS/TGA №1	2.6	3.0	0.10	10
PbS/TGA №2	3.2	3.3	0.23	10
PbS/TGA №3	3.5	3.7	0.30	10
PbS/TGA №4	3.6	3.9	0.33	10
PbS/TGA №5	3.8	4.0	0.42	10
PbS/TGA №6	4.4	4.7	0.55	10
PbS/TGA №7	4.7	5.0	0.72	10
PbS/TGA №8	4.9	5.5	0.85	10
PbS/2-MPA №1	2.5	2.8	0.075	12
PbS/2-MPA №2	2.8	3.0	0.15	12
PbS/2-MPA №3	3.4	3.6	0.30	12
PbS/2-MPA №4	3.8	4.1	0.43	12
PbS/2-MPA №5	4.0	4.4	0.50	12
PbS/2-MPA №6	4.5	4.7	0.75	12

На рисунке 2.5 представлены ПЭМ-изображения с гистограммой распределения нанокристаллов по размеру и данные XRD КТ PbS/3-МРА. Как видно из полученных данных, образец содержит нанокристаллы средним размером 3 нм, проявляющими дисперсию по размеру порядка 25-30 %. Анализ дифрактограммы свидетельствует о формировании кристаллов PbS.

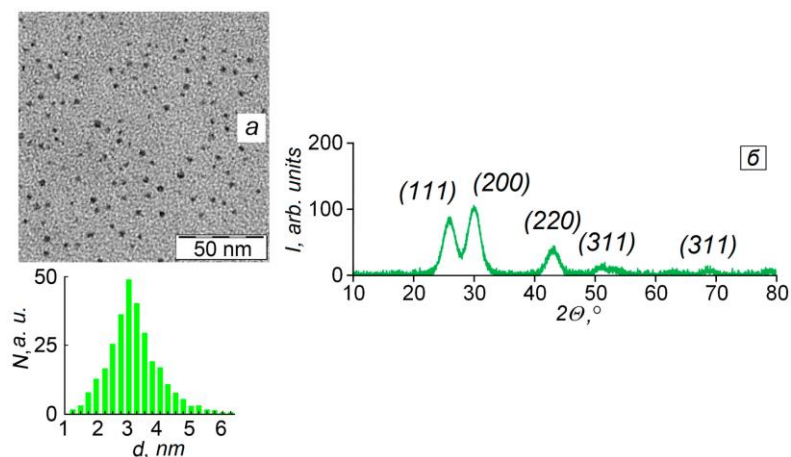


Рисунок 2.5 – ПЭМ-изображение и гистограмма распределения по размеру (а), а также результаты XRD (б) для коллоидных КТ PbS/3-МРА

2.2 Формирование структур ядро/оболочка PbS/SiO₂ и PbS/PbSe [189-193]

Использованные для формирования структур ядро/оболочка PbS/SiO₂ коллоидные КТ PbS/TGA были синтезированы в соответствии с вышеописанной методикой в соотношении Na₂S к Pb(NO₃)₂ 0.2:1. Для формирования оболочки SiO₂, после добавления Na₂S осуществляли отбор пробы – образец КТ PbS №1. Далее раствор нагревали до 60 °С и выдерживали при данной температуре 1 час – образец КТ PbS №2; 2 часа – образец PbS №3. Формирование оболочки SiO₂ на образцах осуществляли следующим образом: в раствор КТ при быстром перемешивании добавляли раствор (3-меркаптопропил)триметоксисилана (MPTMS), который выступал в качестве связующего агента, затем формировали основной слой SiO₂, источником которого выступал метасиликат натрия (Na₂SiO₃). Концентрации растворов MPTMS и Na₂SiO₃ составляли 0.2 и 0.5 мМ, соответственно. В дальнейшем растворы КТ, для завершения формирования

структур ядро/оболочка, выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч [189-193].

На рисунке 2.6 представлены ПЭМ изображения и дифрактограммы образцов. Согласно полученным ПЭМ изображениям, средний размер всех образцов КТ PbS составил 3.0 ± 0.5 нм с дисперсией в пределах 25 %. Аналогично

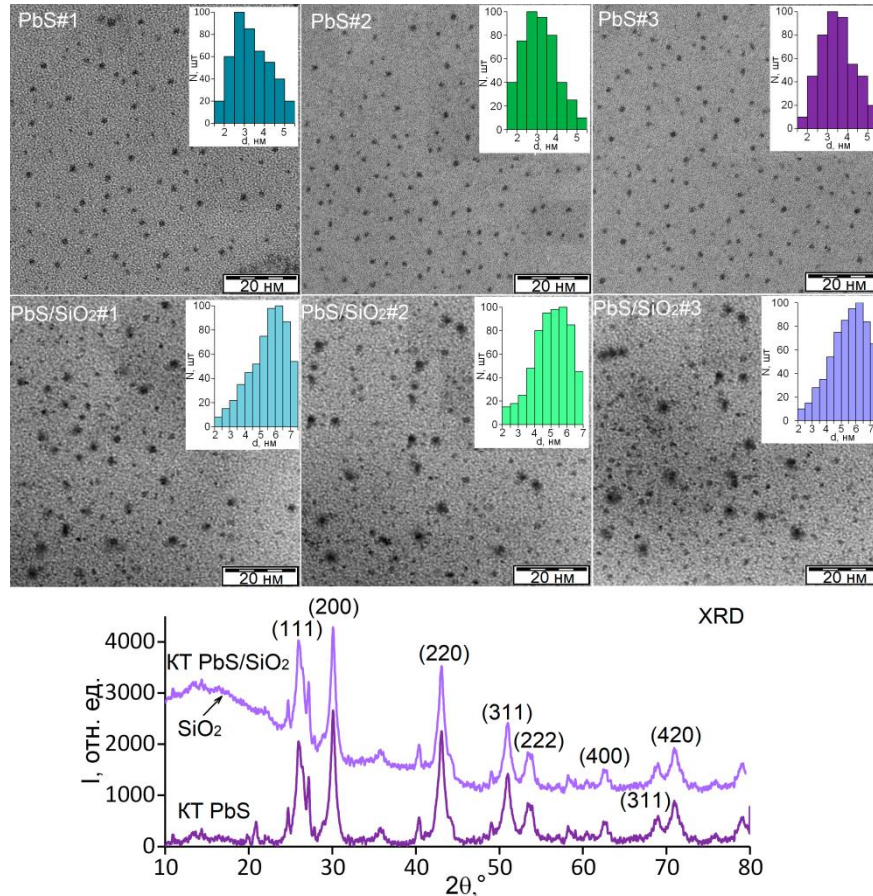


Рисунок 2.6 – ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам ансамблей КТ PbS и КТ PbS/SiO₂, а также дифрактограммы КТ PbS и КТ PbS/SiO₂

результатам, описанным выше, данные рентгеновской дифракции показали уширение рефлексов, характерных для атомных плоскостей (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) и (420), что указывает на формирование нанокристаллов PbS.

При формировании структур PbS/SiO₂ наблюдали увеличение среднего размера частиц до 5.5-6.0 нм (рис. 2.6), что связано с формированием оболочки SiO₂ толщиной порядка 1.3-1.5 нм. В некоторых случаях для образцов КТ PbS/SiO₂ на ПЭМ изображениях наблюдали формирование агломератов. Для

дифрактограмм образцов КТ PbS/SiO_2 характерно наличие дополнительной диффузной полосы в диапазоне углов 2θ от 15 до 40°. Данная полоса интерпретировали как вклад аморфной фазы SiO_2 [194] и уже наблюдалась ранее при формировании оболочки SiO_2 на КТ других составов [195, 196].

Для формирования оболочки структур ядро/оболочка PbS/PbSe в качестве прекурсора селена использовался водный раствор Na_2SeSO_3 (40 мкмоль на 40 мл H_2O). Полученный раствор прекурсора селена вносили в раствор КТ в количестве 1,2,3,5,7 и 10 мл, что при максимальной концентрации селена давало более одного монослоя PbSe . На рисунке 2.7 представлены ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размеру исходных КТ PbS и структур ядро/оболочка КТ PbS/PbSe с добавлением 10 мл прекурсора селена (PbS/PbSe 10). Согласно полученным данным, формирование структур ядро/оболочка PbS/PbSe сопровождается увеличением среднего размера КТ от 3.0 до 4.0 нм. Полученные таким образом КТ PbS , покрытые слоем PbSe , образуют систему ядро/оболочка второго типа.

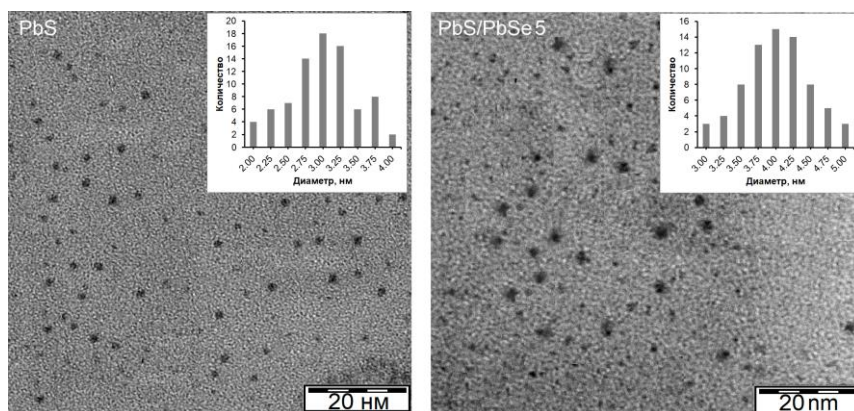


Рисунок 2.7 – ПЭМ изображения КТ PbS и структур ядро/оболочка PbS/PbSe 5

2.3 Галогенирование квантовых точек PbS [186, 197, 198]

Использованные для галогенирования КТ PbS/TGA синтезировали в соответствии с вышеописанной методикой в соотношении Na_2S к $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.2:1. В качестве источников галогенов использовали йодид калия (KI), бромид калия (KBr) и хлорид калия (KCl). Водные растворы галогенов для галогенирования КТ

готовили, растворяя 60 ммоль галогена в 10 мл дистиллированной воды. Впоследствии галогены добавляли в раствор КТ в равном количестве [186, 197, 198].

На рисунке 2.8 приведены ПЭМ-изображения исходных КТ PbS/TGA с гистограммой распределения по размеру (рис. 2.8 (а)) и с добавлением KI – PbS/TGA(KI) (рис. 2.8 (б)). Исходные образцы представляли собой отдельные кристаллы средним размером 3 нм с дисперсией порядка 25-30 %. Для КТ PbS/TGA(KI) на ПЭМ-изображениях обнаружены структуры порядка 20-25 нм. Для этих структур хорошо различимы цепочки, состоящие из наночастиц. Оценка расстояния между темными полосами позволяет заключить, что они состоят из наночастиц со средним размером порядка 2.7 нм.

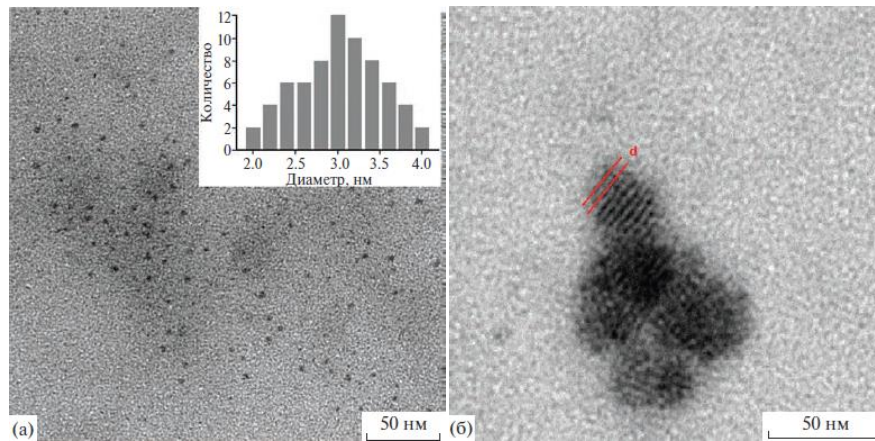


Рисунок 2.8 – ПЭМ-изображения исходного образца PbS/TGA (а) и образца PbS/TGA(KI) (б)

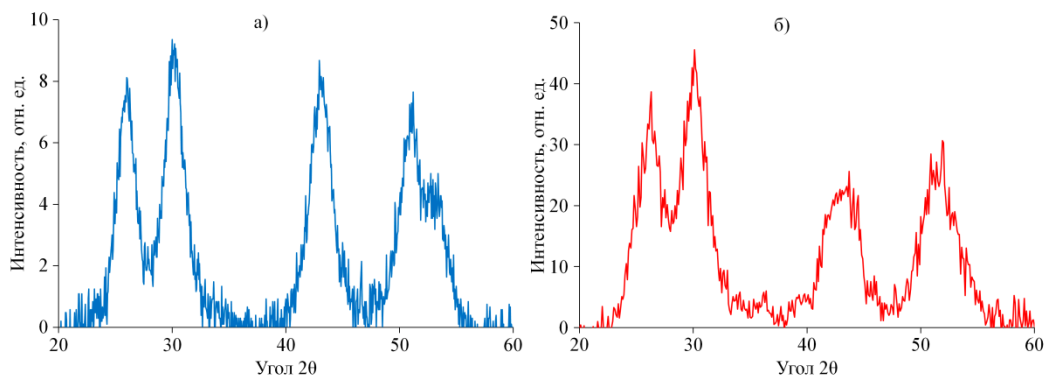


Рисунок 2.9 – Рентгеновская дифракция исходных КТ PbS/TGA (а) и КТ PbS/TGA(KI) (б)

По результатам XRD была проведена оценка размера и структуры кристаллической решётки полученных КТ (рис. 2.9). Для обоих образцов хорошо различимы рефлексы при углах 2θ 25.9° , 30.1° и 43.05° , соответствующие кубической модификации PbS. Оценка размера КТ по формуле (2.1) дала величину порядка 3-3.5 нм для PbS/TGA и 2.5-3 нм для PbS/TGA(KI), что согласуется с оценкой размера, проведённой по ПЭМ-изображениям.

2.4 Методики измерения спектрально-люминесцентных свойств КТ PbS

В основе методики исследования спектров оптического поглощения коллоидных КТ лежит закон Бугера, описывающего ослабление монохроматического пучка и проходящего через однородную прозрачную среду толщиной l (см):

$$I = I_0 \exp(-\alpha l), \quad (2.2)$$

где I – интенсивность света, прошедшего через среду, I_0 – интенсивность падающего на среду света, α – коэффициент ослабления. На практике исследование абсорбционных свойств среды обычно предполагает экспериментальное измерение оптической плотности D , которая определяется как обратный логарифм коэффициента пропускания:

$$D = -\ln T = \ln \frac{I_0}{I} = \alpha l \quad (2.3)$$

Экспериментальное измерение оптической плотности предполагает определение зависимости D от длины волны падающего света $D = D(\lambda)$. Как уже отмечалось выше, природа спектров поглощения КТ принципиально отличается от спектров поглощения массивных кристаллов, вследствие чего наблюдаемая экспериментально зависимость $D(\lambda)$ КТ определяется рядом характерных свойств. Пространственное ограничение носителей заряда приводит к дискретизации энергетической структуры кристалла, т.е. к формированию набора стационарных уровней энергии электронов и дырок. Спектр поглощения КТ будет представлять собой совокупность переходов между данными энергетическими состояниями, с наиболее интенсивным пиком, соответствующим первому наиболее вероятному

оптическому переходу (экситонному поглощению). Однако в ансамбле, из-за разброса КТ по размеру, данный пик может уширяться. Значительный разброс по размеру, а также вклад дефектов структуры кристаллической решётки в поглощение, могут приводить к значительному размытию особенности. При этом поглощение растворов было однородным и ослабление проходящего излучения происходило преимущественно за счёт поглощения, а не рассеяния света.

Представленные в работе спектры оптического поглощения были получены с использованием экспериментальной установки, состоящей из следующих элементов: комбинированный источник излучения USB-DT, состоящий из вольфрамовой лампы накаливания и дейтериевой лампы, кюветное отделение, спектрофотометр USB 2000+ (OceanOptics, США), с областью чувствительности от 200 до 1000 нм. Излучение от источника с помощью оптоволоконного кабеля и вмонтированного в кюветное отделение коллиматора направляется на кювету с образцом, располагающуюся в кюветном отделении, после чего, проходя через образец, излучение попадает в спектрометр. Для измерения спектров оптического поглощения использовали кварцевую кювету с длиной оптического пути 5 мм. Оптическое разрешение спектрофотометра составляет 1.7-2.1 нм, а управление им осуществляется с помощью программного обеспечения Ocean Optics SpectraSuite.

Люминесцентные свойства КТ были охарактеризованы посредством измерения спектров люминесценции, спектров возбуждения люминесценции, квантового выхода люминесценции, деградации люминесценции, а также кинетики затухания люминесценции. Все измерения проводили в области 800-1600 нм с помощью двух измерительных комплексов.

На рисунке 2.10 представлена блок-схема комплекса измерения спектров люминесценции. Регистрацию сигнала осуществляли с помощью малошумящего полупроводникового фотодиода (Д) PDF10C/M со встроенным усилителем (Thorlabs, США). В качестве источника возбуждения люминесценции (Л) использовали:

1. лазерный диод NDV4542 (Nichia, Япония) с длиной волны 405 нм и оптической мощностью 50 мВт;

2. лазерный диод LDPL-TB450 (Osram, Германия) с длиной волны 445 нм и оптической мощностью 440 мВт;

3. лазерный диод NDB7675 (Nichia, Япония) с длиной волны 462 нм и оптической мощностью 500 мВт;

4. лазерный диод с длиной волны 780 нм и оптической мощностью 90 мВт.

Люминесценция образца (О) фокусируется системой зеркал на входную щель дифракционного монохроматора (М1) МДР-4 (ЛОМО, Россия), перед которой устанавливаются интерференционные светофильтры (СФ). Управление монохроматором осуществляется через блок сопряжения (БС), который отправляет команды на блок питания монохроматора, управляющим углом поворота дифракционной решётки. На выходе из монохроматора устанавливается фотодиод Д, регистрирующий сигнал.

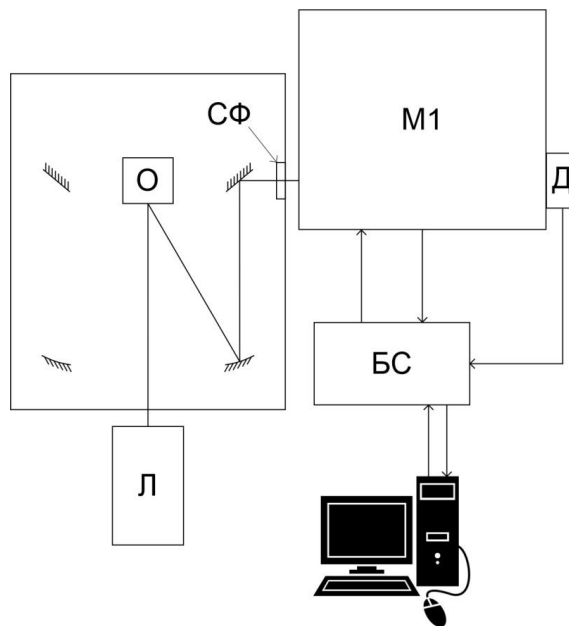


Рисунок 2.10 – Блок-схема установки измерения спектров люминесценции: Л – источник возбуждения люминесценции, О – исследуемый образец, СФ – светофильтр, М1 – дифракционный монохроматор МДР-4, Д – ИК-детектор PDF10С/М, БС – блок сопряжения

Описанная выше схема также применялась для измерения квантового выхода люминесценции методом сравнения с эталоном [199]. В качестве эталона сравнения использовался раствор красителя индоцианина зелёного (ICG),

квантовый выход люминесценции которого в диметилсульфоксиде (DMSO) составляет 12 % [200]. В качестве источника возбуждения использовали лазерный диод с длиной волны 780 нм, близкой к пику поглощения ICG. Растворы эталона и образцов при измерении разбавляли до значения оптической плотности $D = 0.1$ на длине волны возбуждения для минимизации эффекта самопоглощения, а также для выравнивания количества фотонов, поглощаемых эталоном и исследуемыми образцами. Значения квантового выхода люминесценции образцов определяли сравнением интегральных интенсивностей спектров люминесценции образцов и эталона, предварительно исправленных на коэффициент спектральной чувствительности фотодетектора [199]:

$$QY = QY_R \frac{ID_R n^2}{I_R D n_R^2}, \quad (2.4)$$

где QY_R – квантовый выход люминесценции эталона, I и I_R – интегральные интенсивности люминесценции образца и эталона соответственно, D и D_R – оптические плотности на длине волны возбуждения, n и n_R – показатели преломления растворителей образца и эталона на длине волны максимума люминесценции. Показатель преломления воды на длине волны возбуждения составляет $n = 1.33$ [200], в то время как для DMSO показатель преломления составляет $n_r = 1.47$ [201]. Показатели преломления растворителей в формуле вносят поправку на изменение угла собирания люминесценции конденсором в зависимости от растворителя [199]. Относительная погрешность измерения квантового выхода люминесценции данным методом, согласно оценке, составляет порядка 20 %.

Для исследования закономерностей деградации люминесценции образцы возбуждали излучением с длиной волны 780 нм и оптической мощностью 90 мВт. Для исследования образцы подготавливали в двух конфигурациях – с недостатком и с избытком пассиватора. В первом случае раствор КТ тщательно очищали от продуктов реакции центрифугированием с этанолом в соответствии с вышеописанной методикой. Во втором случае раствор КТ использовали без

дополнительной очистки. Он содержал непрореагировавшие продукты реакции, а также побочные продукты реакции.

На рисунке 2.11 представлена блок-схема, с помощью которой исследовались спектры возбуждения люминесценции. В качестве источника возбуждения использовалась лампа накаливания мощностью 400 Вт (ИС), излучение которой проходило через зеркальный конденсор (К), а после попадало в дифракционный монохроматор (М2) МДР-41 (ЛОМО, Россия). В ходе измерения вращением дифракционной решётки монохроматора М2 менялась длина волны излучения, падающего на образец О. Монохроматор М1 в данной схеме использовали для достижения селективности регистрируемой длины волны люминесценции в спектре люминесценции образца. В сравнении с измерениями спектров поглощения, данная методика позволяет проводить селективный анализ коллоидного раствора КТ. Поскольку регистрация интенсивности люминесценции осуществляется на заданной длине волны, получаемая зависимость формируется только теми КТ из ансамбля, которые люминесцируют на данной длине волны.

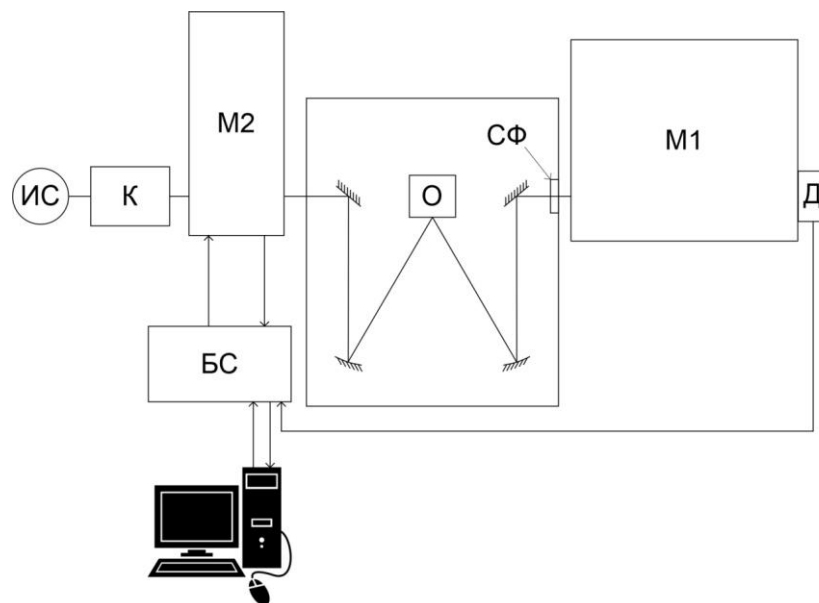


Рисунок 2.11 – Блок-схема установки измерения спектров возбуждения люминесценции: ИС – лампа накаливания, К – зеркальный конденсор, М2 – дифракционный монохроматор МДР-41, О – исследуемый образец, СФ – светофильтр, М1 – дифракционный монохроматор МДР-4, Д – ИК-детектор PDF10С/М, БС – блок сопряжения

2.5 Техника измерения времени затухания люминесценции [184]

Измерение времени затухания люминесценции в работе осуществляли методом время-коррелированного счёта фотонов [184]. Измерение производили с помощью коррелированной по времени платы счёта одиночных фотонов TimeHarp 260 (PicoQuant, Германия) с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl, Германия) для области до 850 нм и модулем лавинного фотодиода InGaAsKIT-IF-25C (MicroPhotonDevices, Италия) для спектральной области от 850 до 1400 нм. Временное разрешение составляло 0.5 нс, а возбуждение люминесценции обеспечивалось импульсным полупроводниковым лазером Alphas PLDD-250 (Alphas, Германия) с длиной волны 375 нм, длительностью импульса 60 пс и частотой повторения 50 кГц.

Полученные кривые затухания люминесценции аппроксимировали суммой экспонент:

$$I = \sum_i a_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (2.5)$$

где a_i – амплитуда сигнала i -ой компоненты, τ_i – время затухания люминесценции i -ой компоненты. Среднее время затухания люминесценции тогда находили следующим образом:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i a_i \tau_i}{\sum_i a_i}. \quad (2.6)$$

2.6 Метод термостимулированной люминесценции [185, 186, 191]

Исследование свойств мелких локализованных состояний проводили с использованием метода термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [185, 186, 191]. Образец помещали в криостат и охлаждали жидким азотом от 300 до 80 К с постоянной скоростью 0.1 К/с. На протяжении всего эксперимента образец непрерывно возбуждался излучением с длиной волны 780 нм, а интенсивность его люминесценции интегрально регистрировалась фотодетектором PDF10C/M на всём интервале температур. После охлаждения до температуры 80 К образец

выдерживали некоторое время при данной температуре, чтобы добиться лучшего заполнения локализованных состояний носителями заряда. Последующий нагрев образца до 300 К также происходил с постоянной скоростью 0.1 К/с. В ходе нагрева носители заряда, накопленные на локализованных состояниях, высвобождаются, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции образца в сравнении с процессом охлаждения. По полученным в результате охлаждения и нагрева температурным зависимостям интенсивности люминесценции строится разностная кривая, обусловленная высвобождением носителей заряда с локализованных состояний при нагреве. Сигнал на разностной кривой в таком случае оказывается пропорциональным концентрации локализованных состояний, с которых при данной температуре происходит эффективный выброс носителей заряда.

2.7 Спектроскопическая методика исследования процесса фотостимулированной генерации активных форм кислорода [189]

Квантовый выход фотостимулированной генерации активных форм кислорода (АФК) растворами КТ определяли с использованием селективных сенсорных красителей в буферном растворе с рН 7 [189]. Для определения скорости генерации супероксида кислорода нами был использован краситель цитохром С. Данный метод основан на восстановлении активного центра фермента феррицитохрома С под воздействием супероксида кислорода, что сопровождается уменьшением оптической плотности в полосе поглощения цитохрома С 527 нм и появлением максимума в области 550 нм. Последующий количественный анализ выделившегося супероксида кислорода осуществляется по измерению оптической плотности на основании данных о молярном коэффициенте экстинкции (в области 550 нм 8600 л*моль/см для окисленной формы и 29500 л*моль/см для восстановленной формы) [203].

Скорость образования перекиси водорода количественно определяли с использованием люминесцентного сенсорного комплекса на основе пероксидазы

и красителя Amplex UltraRed. Принцип действия комплекса основан на механизме окисления красителя Amplex UltraRed до резорурфина при взаимодействии пероксидазы с перекисью водорода. В отличие от Amplex UltraRed не обладающего люминесценцией в видимой области, для резорурфина характерна люминесценция в области 598 нм. Таким образом, скорость генерации перекиси водорода оценивали на основании люминесценции резорурфина под воздействием возбуждающего излучения [204].

Для определения скорости образования гидроксильных радикалов использовали кумарин-3-карбоновую кислоту. Методика измерения основана на преобразовании нелюминесцирующей кумарин-3-карбоновой кислоты под действием гидроксильных радикалов в 7-гидроксикумарин, обладающий люминесценцией в области 420 нм [205]. Градуировка количественных измерений проводится путём измерения в тех же условиях люминесценции растворов 7-гидроксикумарина с заданной концентрацией.

Измерение скорости генерации синглетного кислорода проводили с использованием 4-N,N-диметилнитрозоанилина (RNO). Данный метод основан на уменьшении оптической плотности в области 445 нм комплекса имидазол-RNO под действием синглетного кислорода [206].

Для разделения фотопроцессов, обусловленных фотопереносом электронов и дырок, требуется использование акцептора дырок, снижающего концентрацию дырок посредством ускорения их рекомбинации. В качестве акцептора дырок в исследовании генерации АФК нами была использована муравьиная кислота [207-209]. Механизм действия муравьиной кислоты основан на её окислении дырками КТ PbS. Представленные в работе результаты для каждого образца усреднялись по трём измерениям. Расчётные погрешности определения скоростей генерации АФК составляют от 12 до 20 %, в зависимости от типа образца и метода измерения.

2.8 Методики изготовления и исследования фотопроцессов в конденсатах КТ PbS и сэндвич-структур ИТО-PbS-Al [210, 211]

Сэндвич-структуры на основе конденсатов КТ, синтезированные и исследованные в данной работе, изготавливали методом drop-coating [210, 211]. Растворы КТ поливали на оптически прозрачные токопроводящие подложки оксида индия-олова (ИТО), нанесённые на стекло, после чего высушивали при комнатной температуре. В роли второго токопроводящего электрода применяли алюминий (Al), нанесённый на ситалл. Также алюминиевый электрод формировали напылением слоя алюминия с помощью магнетрона на слой КТ PbS, что позволяло точно контролировать площадь электрода. Для формирования тонкоплёночных структур использовались растворы КТ PbS/TGA размером 3 нм, а также растворы данных КТ в присутствии KI. На рисунке 2.12 представлены микрофотографии торцов тонких плёнок конденсатов КТ PbS, нанесённых на ИТО, полученных на сканирующем электронном микроскопе SEM JSM-6510LV (JEOL). Отчётливо виден нанесённый на стеклянную подложку слой толщиной 200-250 нм ИТО, и слой КТ толщиной 300-350 нм, представляющий собой конденсат коллоидных КТ. Отмечается заметный разброс по толщине плёнки КТ достигающий 35-40 %. Однако, несмотря на заметную неоднородность по толщине, плёнка сплошная, без видимых трещин или пузырьков. Кроме того, наблюдается сплошной контакт, который не нарушился даже при разламывании стекла, что указывает на хорошую смачиваемость подложки водным раствором КТ.

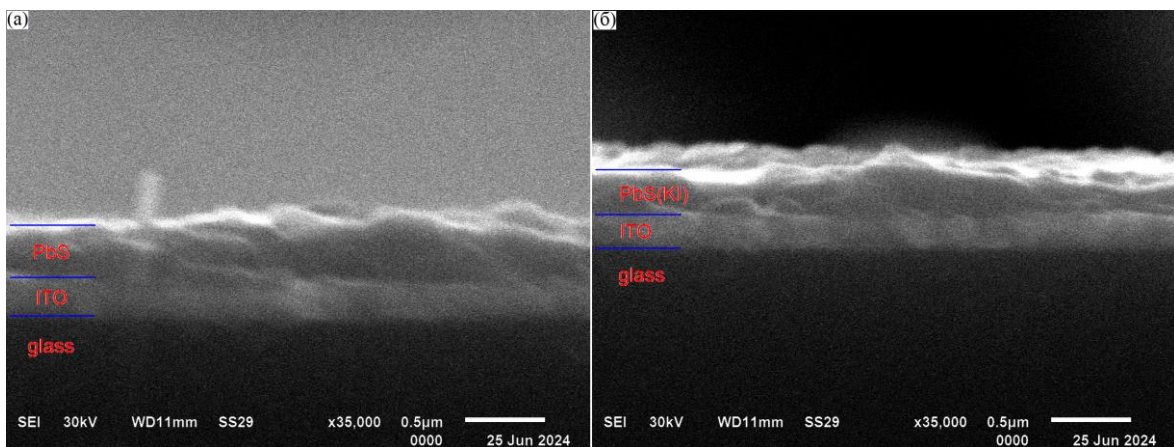


Рисунок 2.12 – Микрофотографии торца конденсата коллоидных КТ PbS (а) и PbS(KI) (б) нанесённых на проводящий электрод ИТО

Вольт-амперные характеристики сэндвич-структур ITO-PbS-Al исследовали с помощью полупроводникового анализатора Keysight B1500A (Keysight tech, США) в режиме постоянного тока в диапазоне напряжений от -2 до $+2$ В. Оценку внешней квантовой эффективности генерации носителей заряда от длины волны падающего излучения производили в диапазоне длин волн от 700 до 1250 нм с шагом в 50 нм. В качестве источника возбуждения использовалась лампа накаливания мощностью 400 Вт, излучение которой проходило через зеркальный конденсор, а после попадало в дифракционный монохроматор МДР-41, после чего излучение с заданной длиной волны падало на сэндвич-структуру, обеспечивая фотогенерацию носителей заряда. Для исследования скоростных характеристик в качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазерный диод, с длиной волны излучения 660 нм.

Выводы ко второй главе:

1. Разработана методика получения ансамблей коллоидных КТ PbS средним размером от 2.6 до 4.9 нм в воде с использованием короткоцепочечных тиоловых лигандов.

2. Методом рентгеновской дифрактометрии, а также на основе анализа ПЭМ изображений, установлены средние размеры КТ PbS, а также распределение КТ в ансамбле по размеру.

3. Из анализа данных рентгеновской дифракции установлено, что при внесении в коллоидный раствор КТ PbS/TGA водного раствора KI период кристаллической решётки нанокристаллов остаётся постоянным.

4. Из анализа ПЭМ изображений установлено, что внесение водного раствора KI в раствор КТ PbS/TGA сопровождается формированием из них упорядоченных структур, средним размером 20-25 нм.

ГЛАВА 3. РАЗМЕРНО-ЗАВИСИМЫЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS [184, 187, 188, 210, 211]

Анализ литературных данных, проведённый в главе 1, показал, что спектрально-люминесцентные свойства гидрофильных коллоидных КТ PbS на сегодняшний день практически не изучены. Данная глава посвящена исследованию квантово-размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции КТ PbS, синтезированных в рамках методики коллоидного водного синтеза в тиокарбонновых кислотах. Особое внимание уделено анализу размерной зависимости стоксова сдвига полосы люминесценции относительно полосы экситонного поглощения и выяснению механизмов возникновения фотолюминесценции КТ PbS.

3.1 Размерный эффект в спектрах оптического поглощения в КТ PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой

На рисунке 3.1 представлены спектры оптического поглощения КТ PbS/TGA, для которых методом ПЭМ установлены размеры, составившие от 2.6 до 4.9 нм (табл. 3.1). Управление размером КТ осуществляли варьированием количества вносимого Na_2S (см. раздел 2.1.1). Спектры оптического поглощения не имели экситонной структуры, а край поглощения всех образцов начинался в области длин волн менее 1300 нм (0.95 эВ). Для всех образцов край поглощения смещён в сторону более коротких длин волн относительно края поглощения объёмного PbS 3025 нм (0.41 эВ) [41], что свидетельствует о проявлении квантового конфайнмента. Уменьшение среднего размера КТ в образце сопровождается смещением края поглощения в коротковолновую область. Отметим, что из-за отсутствия экситонной структуры в спектрах поглощения, провести оценку размера КТ, например, по эмпирическим (1.6) – (1.8) или теоретическим (1.1) – (1.4) формулам, невозможно. Для коллоидных КТ,

синтезированных из различных полупроводников, часто отмечается отсутствие экситонной структуры в спектрах поглощения [9, 12, 15, 45, 46, 87, 99]. Предполагается, что примесное поглощение и дисперсия КТ по размеру в ансамбле являются основными причинами, из-за которых экситонная структура в спектре поглощения КТ не регистрируется.

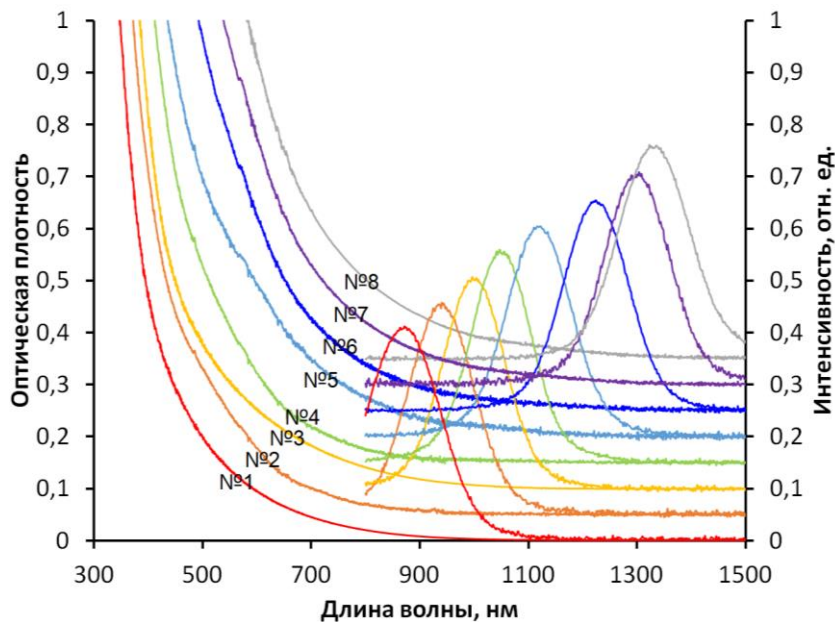


Рисунок 3.1 – Спектры оптического поглощения и люминесценции образцов КТ PbS в зависимости от размера: №1 – 2.6 нм, №2 – 3.2 нм, №3 – 3.5 нм, №4 – 3.6 нм, №5 – 3.8 нм, №6 – 4.4 нм, №7 – 4.7 нм, №8 – 4.9 нм

На рисунке 3.1 справа от спектров поглощения также представлены спектры люминесценции. Пики люминесценции располагаются в области от 865 до 1350 нм (табл. 3.1). Видно, что увеличение размера КТ приводит к смещению пика полосы люминесценции в длинноволновую область. Средняя полуширина пиков люминесценции составила 0.2 эВ. Узкие пики люминесценции, как правило, связывают с экситонной люминесценцией [31-35, 57, 105, 109, 120].

Для установления природы наблюдаемой полосы люминесценции важным параметром также является величина стоксова сдвига. Из-за отсутствия экситонной структуры в спектрах оптического поглощения для оценки стоксова сдвига в исследуемых образцах были использованы спектры возбуждения люминесценции. В отличие от спектров поглощения, формируемых всеми КТ в

ансамбле, данная методика позволяла проводить селективный анализ спектрально-люминесцентных свойств коллоидного раствора. Поскольку регистрация люминесценции осуществляется на заданной длине волны, получаемая зависимость интенсивности люминесценции от длины волны возбуждающего излучения формируется только теми КТ из ансамбля, которые люминесцируют на данной длине волны.

На рисунке 3.2 представлены спектры возбуждения люминесценции, зарегистрированные в пиках люминесценции образцов КТ PbS/TGA №1 – PbS/TGA №8. Особенности, наблюдаемые в области края поглощения образцов, являются пиками поглощения основного экситонного состояния. Видно, что увеличение размера КТ PbS от 2.6 до 4.9 нм сопровождается смещением особенности в спектрах возбуждения люминесценции от 707 до 1235 нм.

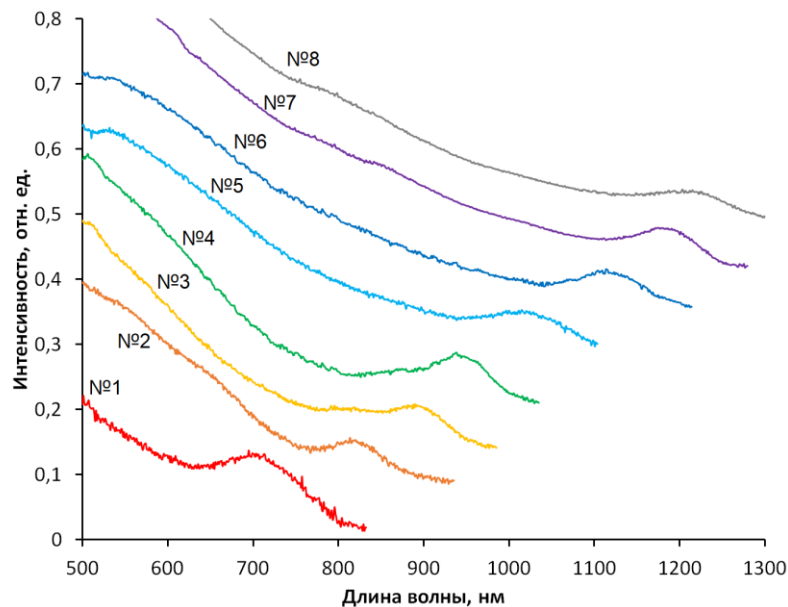


Рисунок 3.2 – Спектры возбуждения люминесценции коллоидных растворов КТ PbS в зависимости от размера КТ

Полученные данные об энергии основного экситонного перехода позволяют оценить размеры КТ PbS/TGA №1 – PbS/TGA №8 по эмпирическим формулам (1.6) – (1.8) и сопоставить с данными ПЭМ. Эмпирические формулы (1.6) – (1.8) были получены на основании данных о размерных зависимостях энергии экситонного перехода в гидрофобных КТ PbS, синтезированных в неполярном

растворителе OLA, пассивированных ОА [30, 107, 108]. Видно, что полученная нами размерная зависимость основного экситонного перехода демонстрирует качественное соответствие с данными формулами (рис. 3.3). Тем не менее, наблюдается небольшое отклонение порядка 0.5 нм (табл. 3.1).

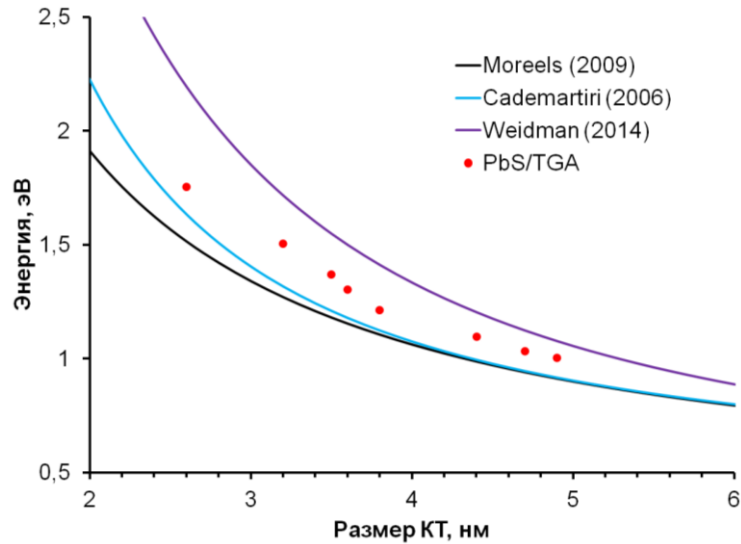


Рисунок 3.3 – Сопоставление размерной зависимости первого экситонного перехода в поглощении гидрофобных КТ PbS по данным работ [30, 107, 108] и гидрофильных КТ PbS/TGA

Наличие пиков экситонного поглощения в спектрах возбуждения также позволило определить величину стоксова сдвига. В таблице 3.1 приведены значения стоксова сдвига образцов КТ PbS/TGA №1 – PbS/TGA №8. Оказалось, что он заметно увеличивается от 0.085 до 0.32 эВ при уменьшении среднего размера КТ от 4.9 до 2.6 нм. Сравнение полученных нами результатов с ранее опубликованными данными для КТ PbS в неполярном растворителе OLA, полученными в работах [30, 50, 59, 212, 213], представлено на рисунке 3.4. Значения стоксова сдвига на рисунке 3.4 представлены в зависимости от величины ΔE , равной разности энергии первого экситонного перехода в поглощении КТ PbS (E_{exc}) и шириной запрещенной зоны массивного PbS (E_g^{bulk}). Наилучшее соответствие полученной нами зависимости стоксова сдвига от ΔE наблюдалось при аппроксимации полиномом второй степени, представленным на рисунке 3.4. Видно, что между данными зависимости стоксова сдвига от размера

КТ, полученными в работах [30, 50, 59, 212, 213], наблюдаются заметные несоответствия. Значение стоксова сдвига для наших образцов превышает значение, полученное в работах Weidman (2014) [30] и Kolobkova (2017) [212], при этом данные работы [212] демонстрируют явную линейную зависимость стоксова сдвига. Наилучшее соответствие обнаруженной нами экспериментальной зависимости при больших значениях энергии первого экситонного перехода наблюдается с данными работы Fernee (2006) [59]. В области малых энергий наблюдается согласие с данными работ Yin (2022) [50] и Loiko (2013) [213].

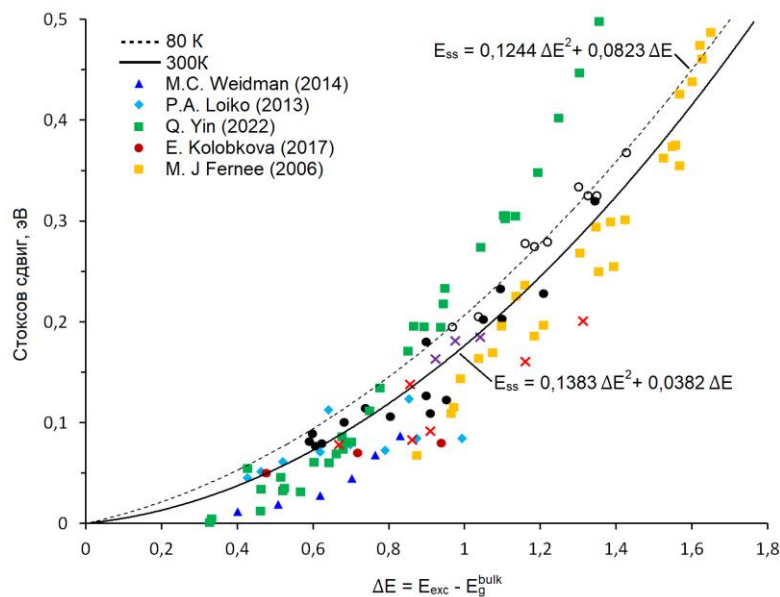


Рисунок 3.4 – Зависимость стоксова сдвига от разницы между энергией экситона в поглощении КТ PbS и шириной запрещенной зоны в объемном кристалле [184]

Таблица 3.1 – Результаты анализа размерной зависимости параметров спектров оптического поглощения и люминесценции образцов КТ PbS

Образец	Размер по ПЭМ, нм	Пик люминесценции, нм	Особенность в спектре возбуждения, нм	Размер КТ по спектрам возбуждения, нм	Стоксов сдвиг, эВ
PbS №1	2.6	865	707	2.2-3.2	0.320
PbS №2	3.2	940	824	2.6-3.6	0.186

PbS №3	3.5	1000	905	2.9-3.9	0.130
PbS №4	3.6	1050	951	3.1-4.1	0.123
PbS №5	3.8	1120	1022	3.4-4.4	0.106
PbS №6	4.4	1230	1130	3.8-4.8	0.089
PbS №7	4.7	1300	1200	4.2-5.2	0.079
PbS №8	4.9	1350	1235	4.3-5.3	0.086

В литературе большая величина стоксова сдвига люминесценции КТ PbS, нетипичная для экситонной люминесценции КТ на основе других полупроводников, зачастую связывается с участием в формировании спектров люминесценции локализованных состояний [31-33, 42, 57, 59, 60, 121]. Предположим, что спектры люминесценции наших КТ представляют собой совокупность полос, обусловленных как излучательной аннигиляцией экситона, так и рекомбинацией с участием состояний в пределах запрещенной зоны. Тогда уменьшение температуры должно сопровождаться увеличением стоксова сдвига, вследствие увеличения интенсивности люминесценции полосы, ассоциированной с локализованными на дефектных уровнях носителями заряда. Это было продемонстрировано ранее в работе [121] для эпитаксиальных КТ PbS.

На рисунке 3.4 пунктирной кривой представлена зависимость стоксова сдвига при температуре 80 К. Как видно, наблюдаемый при данной температуре рост стоксова сдвига составляет всего 0.03 эВ относительно комнатной температуры. Незначительное увеличение стоксова сдвига может свидетельствовать о том, что в формировании спектров люминесценции КТ PbS/TGA преимущественно участвует один канал излучательной рекомбинации.

Вследствие нестехиометричности нанокристаллов сульфида свинца [56], для КТ PbS можно ожидать высокой концентрации локализованных состояний, связанных с дефектами кристаллической решётки, которые могут выступать центрами люминесценции. Тогда при понижении температуры ожидается рост интенсивности рекомбинационной люминесценции, вследствие увеличения

времени жизни носителей заряда на ловушках, связанным с нехваткой тепловой энергии для высвобождения носителей заряда.

Если увеличение стока сдвига при понижении температуры обусловлено уменьшением вероятности выхода носителей заряда с ловушки, то время жизни захваченного носителя заряда при комнатной температуре может быть оценено выражением:

$$\tau = \frac{1}{s} \exp \left[\frac{\Delta E}{kT} \right], \quad (3.1)$$

где ΔE – глубина ловушки, k – постоянная Больцмана, T – температура и s – частотный фактор, обычно равный 10^{10} - 10^{12} с⁻¹. При температуре 300 К время жизни носителей заряда на локализованных состояниях с глубиной 0.03 эВ, рассчитанное в соответствии с данной формулой, оказывается равным 10^{-10} - 10^{-12} с. В эксперименте это не так.

Таким образом, полученные нами данные о размерном эффекте в спектрах оптического поглощения гидрофильных КТ PbS/TGA демонстрируют хорошее соответствие с данными о размерном эффекте в спектрах оптического поглощения гидрофобных КТ PbS. На основании данных исследования люминесцентных свойств КТ PbS/TGA было установлено, что в формировании спектров люминесценции преимущественно участвует один канал излучательной рекомбинации. Положение пика люминесценции данного канала демонстрирует зависимость от размера КТ. При этом величина стока сдвига люминесценции гидрофильных КТ PbS/TGA проявляет зависимость от среднего размера КТ.

3.2 Кинетика люминесценции коллоидных КТ PbS

На рисунке 3.5 представлены кривые затухания люминесценции образцов КТ PbS/TGA №1 – PbS/TGA №8, размером от 2.6 до 4.9 нм, записанные в пиках люминесценции. Видно, что кривые затухания люминесценции имеют неэкспоненциальный характер и могут быть разделены на две компоненты – быструю, в интервале до 3 мкс и медленную, в интервале 3-20 мкс. Поскольку кривые затухания люминесценции не могут быть описаны одной

экспоненциальной функцией, для аппроксимации кривых следует использовать сумму функций, в соответствии с формулой (2.5). Тогда среднее время затухания люминесценции можно вычислить по формуле (2.6).

Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции формулой (2.5) приведены в таблице 3.2. Аппроксимация кривых суммой четырёх экспоненциальных функций демонстрирует хорошее соответствие с экспериментальными данными для всех образцов. Оказалось, что среднее время затухания люминесценции находится в диапазоне 0.5-1.9 мкс и слабо зависит от размера КТ PbS. При этом медленная компонента затухания люминесценции τ_1 для всех образцов находится в диапазоне 4.4-5.6 мкс и также слабо зависит от размера КТ.

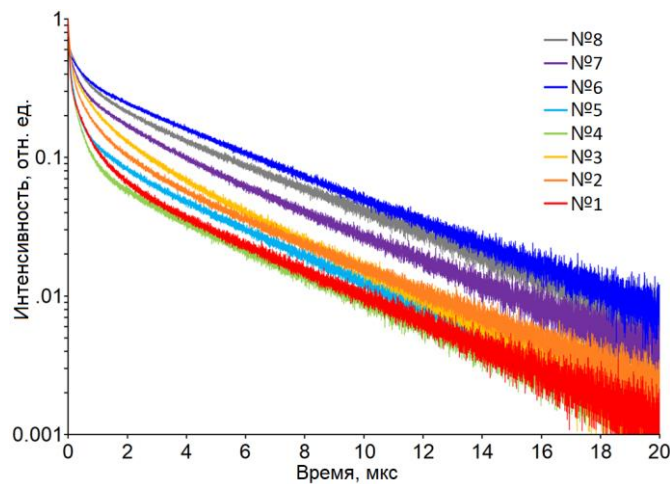


Рисунок 3.5 – Кривые затухания люминесценции образцов КТ PbS/TGA различного размера

Поскольку квантовый выход люминесценции для всех образцов меньше единицы, очевидно наличие безызлучательных каналов аннигиляции, связанных с передачей энергии электронного возбуждения внешним тушителям и/или внутренним центрам тушения. В таком случае, для описания кривых затухания люминесценции необходимо учитывать вклад каналов тушения люминесценции. В работе [214] исследована кинетика затухания люминесценции в случае, если число тушителей по КТ в ансамбле распределено в соответствии с распределением Пуассона. Тогда кривые затухания люминесценции будут

неэкспоненциальны. Медленная компонента кривой затухания люминесценции будет определяться затуханием люминесценции КТ, не имеющих тушителей [214]. Кривые затухания люминесценции в рамках такой модели могут быть аппроксимированы формулой следующего вида:

$$I(t, m) = I^*(0) \exp[-k_0 t - m_{t1} (1 - \exp[-k_{qt1} t]) - m_{t2} (1 - \exp[-k_{qt2} t])], \quad (3.2)$$

где k_0 – константа излучательной рекомбинации КТ без учёта безызлучательных процессов, k_{qii} ($i = 1, 2$) – константы тушения дефектами КТ, m_{ii} – среднее число дефектов в КТ. Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции с помощью выражения (3.2) приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Данные аппроксимации кривых тушения люминесценции уравнениями (2.5) и (3.2)

Образец	$a_1, \tau_1,$ (нс)	$a_2, \tau_2,$ (нс)	$a_3, \tau_3,$ (нс)	$a_4, \tau_4,$ (нс)	$k_0=1/\tau,$ (с ⁻¹)	$m_{t1}, k_{qt1},$ (с ⁻¹)	$m_{t2}, k_{qt2},$ (с ⁻¹)
PbS №1	0.25 5500	0.15 1440	0.26 305	0.34 10	1.82*10 ⁵	0.9 0.85*10 ⁶	0.5 5.88*10 ⁷
PbS №2	0.18 5200	0.15 1740	0.28 255	0.39 10	1.92*10 ⁵	1.11 0.82*10 ⁶	0.6 2.63*10 ⁷
PbS №3	0.28 5600	0.1 2700	0.21 285	0.41 13	1.79*10 ⁵	0.58 0.77*10 ⁶	0.62 4.34*10 ⁷
PbS №4	0.11 4600	0.08 1000	0.31 200	0.4 15	2.17*10 ⁵	1.23 1.35*10 ⁶	0.97 1.89*10 ⁷
PbS №5	0.07 4900	0.04 1430	0.028 310	0.61 15	2.04*10 ⁵	1.72 1.43*10 ⁶	0.88 2.70*10 ⁷
PbS №6	0.15 4400	0.15 1330	0.2 410	0.5 40	2.27*10 ⁵	1.22 0.95*10 ⁶	0.60 2.38*10 ⁷
PbS №7	0.11 5150	0.12 1330	0.2 415	0.57 17	1.94*10 ⁵	1.50 0.94*10 ⁶	0.69 1.47*10 ⁷
PbS №8	0.08	0.09	0.2	0.63	2.08*10 ⁵	1.5	1.05

	4800	1030	355	18		$0.96 \cdot 10^6$	$1.79 \cdot 10^7$
--	------	------	-----	----	--	-------------------	-------------------

Поскольку константа излучательной рекомбинации КТ без тушителей k_0 и время затухания люминесценции τ взаимосвязаны, τ может быть определено как $\tau = 1/k_0$. Оказалось, что время затухания люминесценции для всех образцов довольно точно совпадает с медленной компонентой затухания люминесценции τ_1 , когда экспериментальные кривые описываются суммой нескольких экспонент по формуле (2.5). Так, для КТ PbS/TGA №1 τ_1 составляет 5.5 мкс, тогда как τ равно 5.49 мкс. Это позволяет связать медленную компоненту кинетики люминесценции с излучательной аннигиляцией КТ PbS без тушителей.

Таким образом, для гидрофильных КТ PbS/TGA характерен неэкспоненциальный характер кинетики затухания люминесценции. Установлено, что время затухания люминесценции для КТ размером от 2.6 до 4.9 нм слабо зависит от размера. Сделан вывод, что медленная компонента затухания люминесценции для КТ PbS/TGA связана с излучательной аннигиляцией КТ без тушителей люминесценции.

3.3 Термообработка коллоидных растворов КТ PbS

Далее рассмотрим возможность управления параметрами люминесценции КТ PbS/TGA с помощью термообработки коллоидного раствора КТ. Для этого нами использовались КТ PbS/TGA средним размером 3 нм [187, 210, 211]. Здесь необходимо отметить, что обсуждаемые ниже закономерности люминесценции при термообработке КТ PbS/TGA средним размером 3 нм также характерны для КТ PbS других размеров (2.6-4.9 нм). Подробное описание методики термообработки приведено в разделе 2.2.

На рисунке 3.6 представлены спектры оптического поглощения и нормированные спектры люминесценции термообработанных КТ PbS/TGA. При возбуждении на длине волны 462 нм при температуре 300 К (рис. 3.6, красная кривая) обнаружено, что в результате термообработки спектр люминесценции

стал не элементарен, в нем присутствуют как минимум два пика. Коротковолновый пик с максимумом около 1100 нм и длинноволновый – 1280 нм. Известно, что повышение температуры коллоидного раствора [92] ускоряет Оствальдово созревание нанокристаллов. Поэтому возникновение двух пиков люминесценции, с одной стороны, может быть обусловлено образованием двух преимущественных размеров КТ в ансамбле. С другой стороны, для КТ нестехиометрических соединений часто наблюдают два пика люминесценции – экситонный и рекомбинационный (с участием локализованных состояний). Оценочно полуширина обоих пиков люминесценции (рис. 3.6, красная кривая) заключена в пределах 0.1-0.2 эВ. Отсутствие экситонной структуры в спектре поглощения не позволяет установить величину стокового сдвига для обнаруженных пиков люминесценции. Для установления механизмов свечения рассмотрим спектры возбуждения люминесценции данных КТ.

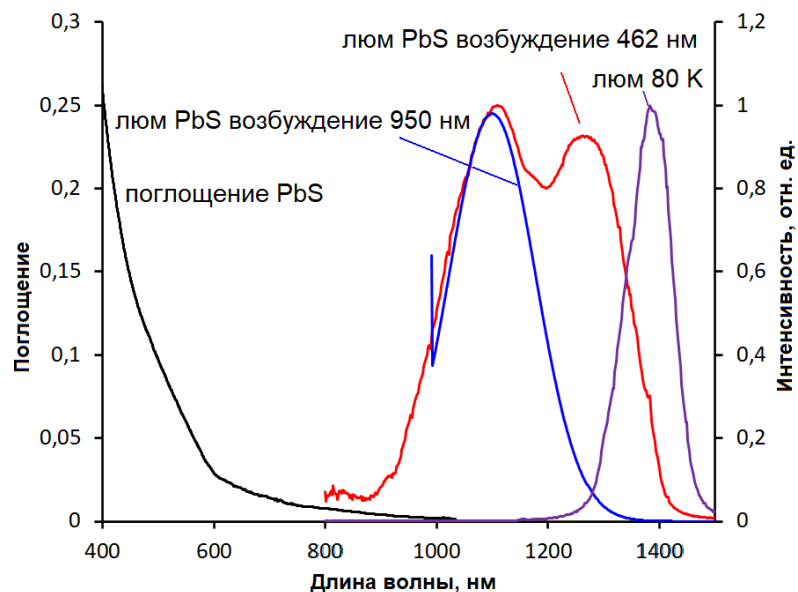


Рисунок 3.6 – Спектры поглощения и люминесценции КТ PbS/TGA средним размером 3 нм

На рисунке 3.7 представлены спектры возбуждения люминесценции термообработанных КТ PbS/TGA, записанные в максимумах наблюдаемых полос. В спектре возбуждения люминесценции в коротковолновой полосе (1100 нм) наблюдается особенность с пиком при 960 нм. Положение и форма этого пика

позволяет связать его с поглощением в основное состояние экситона. В таком случае стоксов сдвиг пика люминесценции (1100 нм) относительно пика экситонного поглощения (960 нм) составляет величину 0.125 эВ. Эта величина характерна для экситонной люминесценции КТ PbS со средним размером около 3-3.5 нм (рис. 3.4).

Напротив, в спектре возбуждения люминесценции в пике при 1280 нм экситонная структура не обнаруживается. При этом край полосы возбуждения расположен в области 950 нм, а величина стоксова сдвига пика люминесценции относительно этого края возрастает до 0.33 эВ. Различие в спектрах возбуждения люминесценции позволяет предположить, что два пика свечения имеют различную природу в КТ преимущественно одного размера. Заметно больший стоксов сдвиг для длинноволнового пика при 1280 нм позволяет связать его с излучательной рекомбинацией носителей заряда на локализованных состояниях.

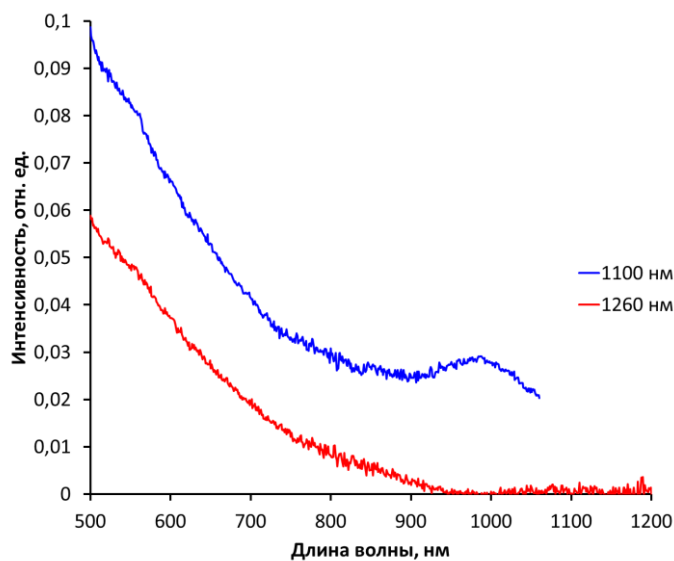


Рисунок 3.7 – Спектры возбуждения люминесценции КТ PbS/TGA для коротковолнового пика люминесценции 1100 нм (синяя кривая) и длинноволнового пика люминесценции 1280 нм (красная кривая)

Здесь необходимо отметить, что возбуждение рекомбинационной полосы (1280 нм) из пика экситонного поглощения (960 нм) для КТ PbS/TGA оказывается малоэффективным (в спектре возбуждения отсутствует экситонный пик поглощения). Действительно, при возбуждении излучением с длиной волны

950 нм интенсивность длинноволновой полосы значительно меньше, чем коротковолновой (рис. 3.6, синяя кривая). Это обстоятельство указывает на то, что носители заряда захватываются на центр свечения из высоко возбуждённого состояния размерного квантования в соответствующей зоне, минуя термализацию до основного экситонного состояния. На возможность такого процесса было также указано в работах [121, 122]. В случае такого механизма переходов между квантовым выходом люминесценции и длиной волны возбуждения должна существовать взаимосвязь. На рисунке 3.8 представлена зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего излучения для термообработанных КТ PbS/TGA. Видно, что уменьшение длины волны возбуждающего излучения приводит к падению квантового выхода люминесценции, в то время как наибольшее значение квантового выхода люминесценции наблюдается на длине волны, соответствующей экситонной особенности в спектре возбуждения люминесценции. Наблюдаемая зависимость согласуется с моделью захвата горячих экситонов на локализованные состояния, предложенной выше.

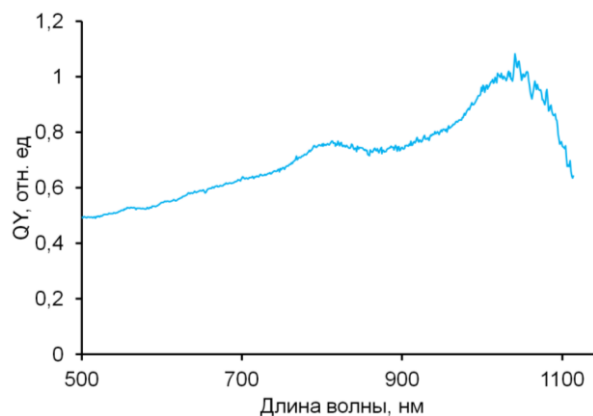


Рисунок 3.8 – Зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего излучения КТ PbS/TGA

Итак, если предложенные механизмы люминесценции коллоидных КТ PbS/TGA (рекомбинационная и экситонная полосы) верны, и оба пика люминесценции принадлежат каждой КТ в образце, а не отдельным нанокристаллам, то между интенсивностью полос люминесценции должна

существовать некоторая связь. Это действительно так. При охлаждении образца термообработанных коллоидных КТ PbS/TGA до 80 К полоса люминесценции с максимумом при 1100 нм исчезает, а свечение в длинноволновой полосе становится более интенсивным (рис. 3.6, фиолетовая кривая). Пик длинноволновой люминесценции по мере охлаждения постепенно смещается в длинноволновую сторону от 1280 к 1380 нм, т.е. на 0.07 эВ.

Таким образом, для КТ PbS/TGA при возбуждении квантом излучения с энергией, заметно превышающей энергию основного экситонного перехода в поглощении существует конкуренция процессов термализации носителей заряда по уровням размерного квантования и эффективным захватом «горячих носителей» сразу на локализованное состояние. Совокупность приведённых экспериментальных данных, позволяет сделать вывод, что наблюдаемая размерно-зависимая люминесценция определяется как излучательной аннигиляцией экситона (коротковолновый пик), так и рекомбинационной люминесценцией (длинноволновый пик для термообработанных КТ).

Зависимость относительной интенсивности полос люминесценции от температуры указывает на принадлежность обеих полос каждому нанокристаллу в образце и позволяет сформулировать схему энергетических уровней и переходов между ними (рис. 3.9). Схема содержит невозбуждённое состояние КТ PbS и несколько состояний «горячего» экситона. Также есть несколько уровней возбуждённого состояния центра рекомбинационной люминесценции.

В рамках схемы, предложенной на рисунке 3.9, возникновение в спектре люминесценции при комнатной температуре двух пиков объясняется тем, что при возбуждении КТ излучением с длиной волны 462 нм преимущественно происходит захват носителей заряда на возбуждённое состояние ловушки. Впоследствии носители заряда могут переходить на экситонный уровень в результате термической активации. Таким образом, носители заряда могут рекомбинировать как с ловушечного, так и с экситонного уровней. Термическая активация перехода на экситонный уровень объясняет отсутствие экситонного пика в спектре при охлаждении образца до температуры 80 К. При возбуждении

КТ излучением с длиной волны 950 нм происходит прямое возбуждение в основное состояние экситона. Захват носителей заряда на центр рекомбинационной люминесценции в таком случае является менее эффективным,

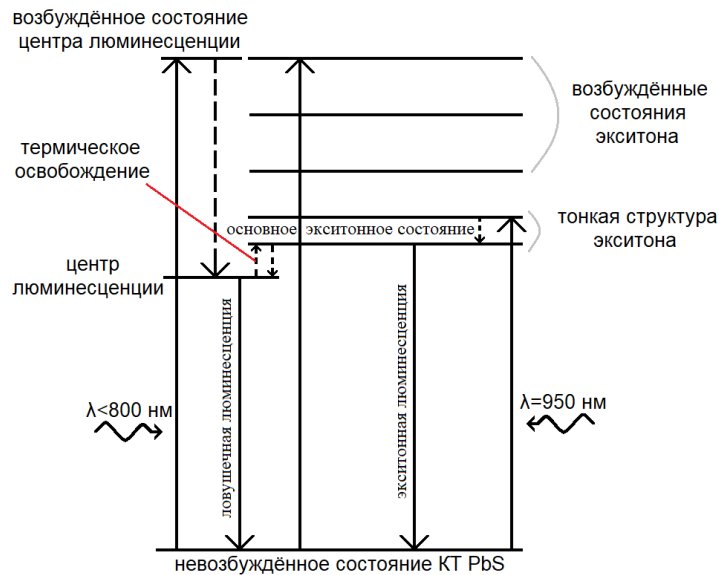


Рисунок 3.9 – Схема энергетических переходов в коллоидных КТ PbS/TGA [187]

чем излучательная аннигиляция экситона, что и объясняет ослабление пика, обусловленного рекомбинационной люминесценцией от ловушки. Термическое возбуждение носителей заряда с центра люминесценции до экситонного состояния способствует росту заселённости последнего и разгоранию экситонной люминесценции при повышении температуры. Возбуждение экситонного состояния с наименьшей энергией (длина волны около 950 нм), по-видимому, соответствует нерезонансному низкоэффективному возбуждению центра свечения. При этом процесс захвата носителей заряда из экситонного состояния на центр люминесценции является также относительно медленным процессом. Низкая скорость захвата способствует доминированию экситонной люминесценции при непосредственном возбуждении излучением с длиной волны 950 нм, приходящемся на область экситонного пика поглощения (рис. 3.6).

Таким образом, обнаруженная для приведённых термообработанных КТ PbS/TGA ИК люминесценция в двух полосах – при 1100 нм соответствует

излучательной аннигиляции экситона, а при 1280 нм – рекомбинации на локализованных состояниях.

3.4 Размерный эффект в люминесценции КТ PbS, пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой

Поскольку коллоидные КТ – это всегда гибридные структуры, т.е. полупроводниковое ядро покрыто органическим стабилизатором или неорганической оболочкой (SiO_2 , ZnS , I , Cl , Br и т.д.), то закономерности в люминесценции определяются не только материалом полупроводникового ядра и размерным квантованием уровней энергии, но и типом пассиватора. Рассмотрим в данном разделе влияние типа пассиватора на люминесценцию КТ PbS. На рисунке 3.10 представлены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции образцов КТ PbS/2-MPA размером от 2.5 до 4.5 нм (табл. 3.1) [188]. Управление размерами КТ осуществляли варьированием количества вносимого Na_2S (см. раздел 2.1). Как видно, по мере роста нанокристаллов в спектрах люминесценции наблюдается длинноволновый сдвиг пика люминесценции от 810 до 1240 нм, обусловленный размерным эффектом, при этом полуширина пиков увеличивается от 0.2 до 0.35 эВ. Для оценки стоковского сдвига и установления механизма люминесценции воспользуемся техникой измерения спектров возбуждения люминесценции.

На рисунке 3.10 (б) приведены спектры возбуждения люминесценции КТ PbS/2-MPA различного размера, полученные при регистрации спектров возбуждения в пиках люминесценции, а также на длинноволновом крае люминесценции. По полученным спектрам возбуждения была проведена оценка стоковского сдвига, данные которой при регистрации в пике люминесценции приведены на рисунке 3.4 (красные крестики). В спектре возбуждения люминесценции образца КТ PbS/2-MPA №1, средним размером 2.5 нм, полученного при регистрации сигнала в пике люминесценции (815 нм, рис. 3.10 (б), кривая 1), наблюдается экситонная особенность на длине волны 720 нм.

Стоксов сдвиг люминесценции, оценённый по данной особенности, оказался равен 0.2 эВ. Однако, при регистрации сигнала на длинноволновом крае люминесценции (855 нм, рис. 3.10 (б), кривая 1'), положение особенности в спектре возбуждения смещается на длину волны 730 нм. При этом наблюдается рост стоксова сдвига люминесценции до 0.25 эВ, что может свидетельствовать об участии рекомбинационной полосы в формировании спектра люминесценции.

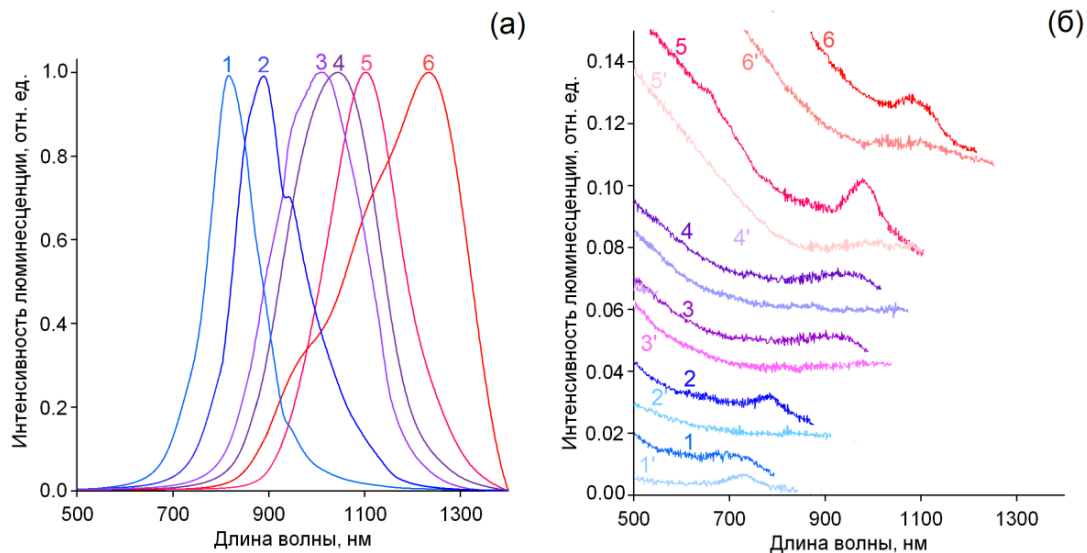


Рисунок 3.10 – Спектры люминесценции (а) и спектры возбуждения люминесценции (б) КТ PbS/2-МРА средним размером: 1 – 2.5 нм, 2 – 2.8 нм, 3 – 3.4 нм, 4 – 3.8 нм, 5 – 4.0 нм, 6 – 4.5 нм

Действительно, для спектров возбуждения люминесценции более крупных образцов КТ PbS/2-МРА (2.8-3.8 нм) характерно отсутствие экситонной структуры при регистрации сигнала на длинноволновом крае люминесценции, а также рост стоксова сдвига (рис. 3.10 (б), кривые 2'-4'). Кроме того, при увеличении среднего размера коллоидных КТ PbS/2-МРА до 4.0-4.5 нм, наблюдается резкий рост величины стоксова сдвига при регистрации в пике люминесценции (рис. 3.10 (б), кривые 5, 6), что не характерно для коллоидных КТ PbS/TGA.

Отметим, что для КТ PbS/2-МРА характерно меньшее значение стоксова сдвига, чем для КТ PbS/TGA. Так, для КТ PbS/2-МРА размером 2.5 нм стоксов сдвиг составил 0.12 эВ, что заметно меньше величины стоксова сдвига

КТ PbS/TGA схожего размера (0.32 эВ для КТ PbS/TGA размером 2.6 нм). Наблюдаемый при увеличении среднего размера нанокристаллов КТ PbS/2-МРА рост стока сдвига может быть связан с вкладом рекомбинационной полосы в формирование спектров люминесценции с увеличением среднего размера КТ. Для длинноволнового края полосы люминесценции крупных КТ в спектрах возбуждения люминесценции отсутствует экситонная структура, а оценка величины стока сдвига по краю полосы спектра возбуждения даёт значение 0.35 эВ, что характерно для рекомбинационного механизма люминесценции.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о сложном характере спектров люминесценции коллоидных КТ PbS/2-МРА. В то время как для КТ малого размера природа люминесценции обусловлена преимущественно экситонным механизмом люминесценции, рост кристаллов сопровождается увеличением интенсивности люминесценции, ассоциированной с рекомбинацией через локализованные состояния. Наличие двух полос люминесценции также характерно для КТ PbS/TGA. Тем не менее, в отличие от КТ PbS/2-МРА, формирование рекомбинационной полосы люминесценции в случае КТ PbS/TGA связано с дополнительной термической обработкой растворов КТ. Увеличение интенсивности рекомбинационной составляющей в спектрах люминесценции КТ PbS/2-МРА с ростом размера может свидетельствовать об ухудшении качества пассивации поверхности, что не характерно для КТ PbS/TGA.

Выводы к третьей главе:

1. Для коллоидных КТ PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой, средним размером от 2.6 до 4.9 нм, обнаружено проявление размерной зависимости в спектрах оптического поглощения и люминесценции.

2. Установлено, что кинетика затухания люминесценции коллоидных КТ PbS/TGA средним размером от 2.6 до 4.9 нм обладает неэкспоненциальным характером и слабо зависит от размера КТ. Постоянная времени медленной

компоненты лежит в пределах 4.4-5.6 мкс и обусловлена излучательной аннигиляцией КТ PbS без тушителей.

3. Обнаружено, что квантовый выход люминесценции КТ PbS, пассивированных молекулами TGA зависит от длины волны возбуждения и максимален при возбуждении КТ в основное состояние экситона, что определяется захватом «горячего» экситона, минуя стадию термализации на локализованное состояние.

4. Для коллоидных КТ PbS/2-MPA средним размером 2.5-4.5 нм обнаружено проявление размерного эффекта в спектрах люминесценции. При этом увеличение размера КТ сопровождается увеличением интенсивности рекомбинационной составляющей в спектрах люминесценции.

5. Величина стоксова сдвига люминесценции для КТ PbS определяется состоянием интерфейсов КТ. Обнаружено, что для КТ PbS, пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, характерна меньшая величина стоксова сдвига в сравнении с КТ PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой, аналогичного размера в случае экситонного механизма люминесценции.

ГЛАВА 4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS В УСЛОВИЯХ МОДИФИКАЦИИ ИНТЕРФЕЙСОВ ЗА СЧЁТ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР ЯДРО/ОБОЛОЧКА И ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ [185, 186, 190-193, 197, 198]

Модификация поверхности КТ посредством формирования структур ядро/оболочка, например SiO_2 или ZnS , является стандартным методом повышения стабильности, а также получения биосовместимых КТ, в то время как обработка поверхности КТ галогенидами представляет собой эффективный метод повышения качества фоточувствительных структур на основе КТ, за счёт устранения поверхностных дефектов [62, 124, 133, 146-148, 176]. Тем не менее, исследования посвящённые формированию структур ядро/оболочка на основе КТ PbS, малочисленны, а влияние галогенидов на люминесцентные свойства гидрофильных КТ практически не изучено. Данная глава посвящена вопросу формирования структур ядро/оболочка, а также установлению основных закономерностей люминесценции, проявляемых при галогенировании КТ PbS/TGA.

4.1 Люминесцентные свойства структур ядро/оболочка КТ PbS/SiO₂

Использование SiO_2 для формирования структуры ядро/оболочка обусловлено большой шириной запрещённой зоны SiO_2 , составляющей порядка 9 эВ [215]. Большая ширина запрещённой зоны позволяет формировать оболочку, создающую эффективный энергетический барьер между ядром (КТ) и окружающей средой, таким образом, препятствуя переносу носителей заряда из ядра. На рисунке 4.1 представлены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции КТ PbS/TGA и PbS/SiO₂ средним размером 3 нм. Образцы КТ PbS №2 и PbS №3 получали выдерживанием коллоидной смеси при температуре 60 °С в течение 1 и 2 часов, соответственно (см. раздел 2.2) [190].

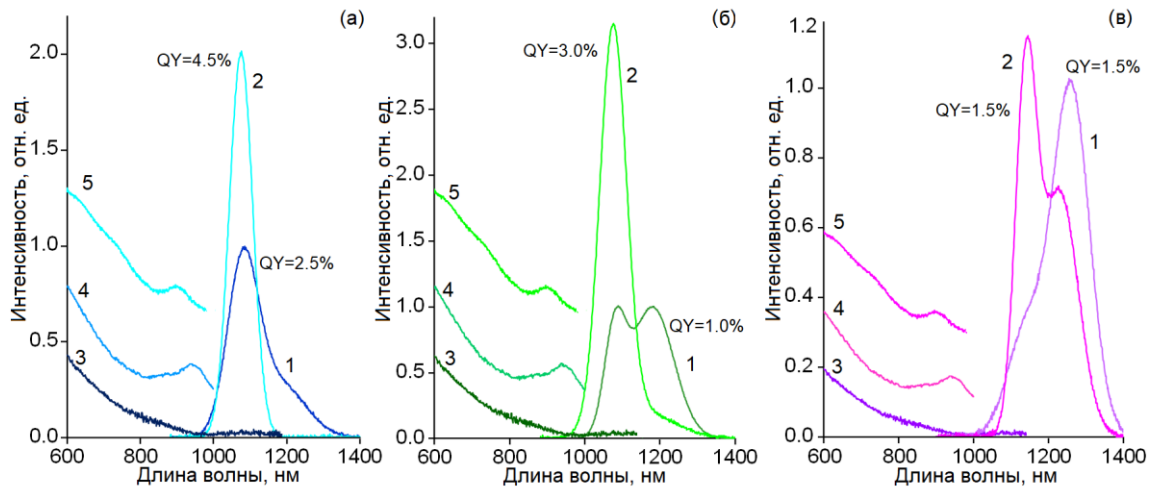


Рисунок 4.1 – Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции КТ PbS №1 и PbS/SiO₂ №1 (а), КТ PbS №2 и PbS/SiO₂ №2 (б), КТ PbS №3 и PbS/SiO₂ №3 (в)

Как было показано выше (см. раздел 3.3), термообработка коллоидных КТ PbS/TGA сопровождается увеличением интенсивности рекомбинационной полосы люминесценции. Из спектров люминесценции видно, что спектр люминесценции КТ PbS №1 (рис. 4.1 (а), кривая 1) преимущественно сформирован коротковолновой полосой (1100 нм), в то время как длинноволновая составляющая (1260 нм) обладает низкой интенсивностью. Для термообработанных образцов КТ PbS №2 и №3 (рис. 4.1 (б), (в), кривая 1), напротив, характерно увеличение интенсивности люминесценции длинноволновой составляющей (1260 нм).

Оценка стока сдвига коротковолновой полосы (1100 нм) относительно экситонной особенности спектра возбуждения с длиной волны порядка 960 нм (рис. 4.1, кривые 4), показала, что для образцов КТ PbS №1, №2, и №3 данная полоса люминесценции имеет стоковый сдвиг порядка 0.13 эВ, что характерно для экситонной люминесценции. Для длинноволновой составляющей (1260 нм) стоковый сдвиг, оценённый по краю спектров возбуждения (рис. 4.1, кривые 3), для образцов КТ PbS №1, №2, и №3 составил порядка 0.3 эВ, что характерно для рекомбинационной люминесценции. Далее рассмотрим влияние SiO₂ оболочки на люминесцентные свойства КТ PbS/TGA.

Формирование КТ PbS/SiO₂ №1 приводит к коротковолновому сдвигу пика экситонной люминесценции от 1100 к 1080 нм, при этом полуширина полосы люминесценции уменьшается от 0.20 до 0.12 эВ, а квантовый выход свечения увеличивается от 2.5 до 4.5 % (рис. 4.1 (а), кривые 1, 2). Кроме того, формирование оболочки SiO₂ приводит к тушению длинноволновой рекомбинационной составляющей (1260 нм) в спектре люминесценции КТ PbS №1. Стоксов сдвиг люминесценции КТ PbS/SiO₂ №1 оценённый по особенности в спектре возбуждения с длиной волны порядка 960 нм (рис. 4.1 (а), кривая 5), оказался равен 0.13 эВ, что характерно для экситонной люминесценции.

Для образца КТ PbS №2 формирование оболочки SiO₂ приводит к исчезновению рекомбинационной полосы люминесценции в области 1260 нм. При этом полоса люминесценции в области 1100 нм смещается к 1030 нм (рис. 4.1 (б), кривые 1, 2), ее полуширина уменьшается от 0.25 до 0.13 эВ, а квантовый выход возрастает от 1 до 3 %. В случае КТ PbS №3 формирование оболочки приводит к появлению интенсивной полосы свечения в области 1080 нм, при этом полоса при 1260 нм претерпевает тушение и коротковолновый сдвиг к 1210 нм (рис. 4.1 (в), кривые 1, 2). Оценочно полуширина обоих пиков люминесценции заключена в пределах 0.1-0.2 эВ. В спектре возбуждения люминесценции в пике при 1210 нм экситонная структура не обнаруживается, при этом край полосы возбуждения расположен в области 950 нм, а величина стоксова сдвига составляет 0.3 эВ, что аналогично данным для исходных образцов КТ PbS №3 и указывает на дефектный характер свечения в области 1210 нм. Коротковолновый сдвиг максимума дефектной люминесценции, вероятно, может быть обусловлен влиянием оболочки SiO₂ на квантово-размерные состояния КТ PbS №3. Квантовый выход КТ PbS №3 при формировании оболочки SiO₂ не изменяется и составляет 1.5 %.

Таким образом, формирование оболочки SiO₂ сопровождается увеличением интенсивности люминесценции полосы, ассоциированной с излучательной аннигиляцией экситона. При этом для полосы, ассоциированной с рекомбинацией

через локализованные состояния, наблюдается заметное падение интенсивности, что указывает на поверхностную природу излучательных дефектов.

4.2 Люминесцентные свойства структур ядро/оболочка КТ PbS/PbSe

Далее спектральные особенности формирования структуры ядро/оболочка рассмотрим на примере формирования структур PbS/PbSe. Толщину оболочки PbSe контролировали количеством вносимого прекурсора селена в раствор (см. раздел 2.2). На рисунке 4.2 представлены спектры оптического поглощения и люминесценции КТ PbS/TGA средним размером 3 нм и структур ядро/оболочка КТ PbS/PbSe [192, 193]. Видно, что спектры поглощения образцов бесструктурны, при этом формирование системы ядро/оболочка сопровождается ростом оптической плотности (рис. 4.2 (а)) в исследуемом диапазоне (400-1000 нм).

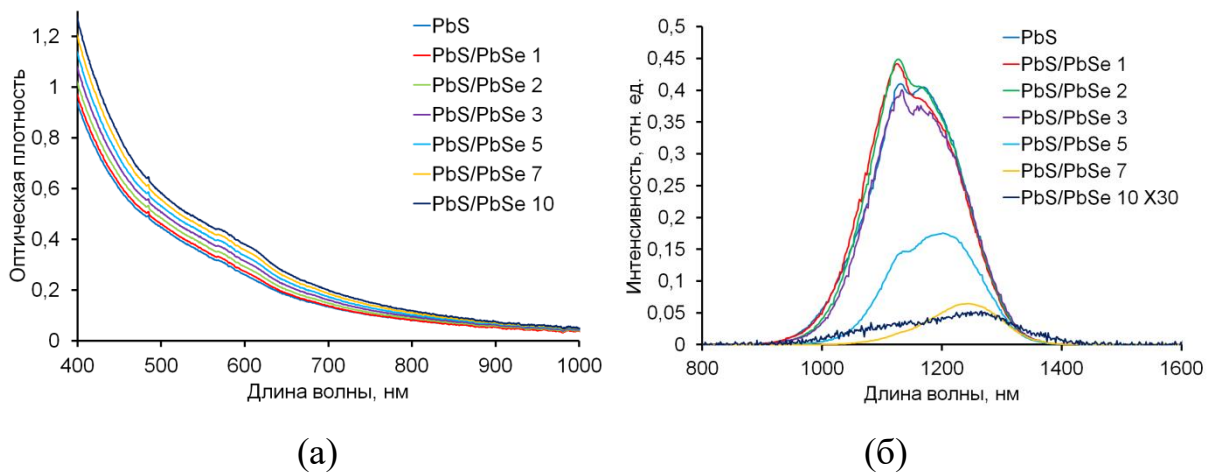


Рисунок 4.2 – Спектры оптического поглощения (а) и люминесценции (б) КТ PbS/TGA и систем ядро/оболочка PbS/PbSe

Спектр люминесценции исходного образца PbS/TGA имеет сложную структуру (рис. 4.2 (б)), с коротковолновым пиком с длиной волны 1130 нм и длинноволновой особенностью 1180 нм. Видно (рис. 4.2 (б)), что увеличение толщины оболочки PbSe сопровождается тушением интенсивности люминесценции КТ PbS. Так, для КТ PbS/PbSe 5 интенсивность люминесценции уменьшается в 2 раза, в сравнении с исходным образцом КТ PbS. При этом

наблюдается перераспределение интенсивности люминесценции в пользу длинноволновой составляющей. Дальнейшее увеличение толщины оболочки (КТ PbS/PbSe 7, 10) также сопровождается падением интенсивности люминесценции.

Поскольку спектры оптического поглощения КТ PbS/TGA, PbS/PbSe не имеют экситонной структуры, для установления механизма люминесценции по стоксову сдвигу воспользуемся спектрами возбуждения люминесценции. На рисунке 4.3 представлены спектры возбуждения люминесценции исходного образца КТ PbS/TGA и образца PbS/PbSe 5. Спектр возбуждения люминесценции образца PbS/TGA, записанный в коротковолновом пике (1130 нм), имеет экситонную особенность на длине волны 960 нм. Величина стоксова сдвига, оценённая по данной особенности, оказалась равной 0.13 эВ. Такое значение стоксова сдвига указывает на экситонный механизм люминесценции. Спектр возбуждения люминесценции, полученный в длинноволновой полосе (1180 нм), напротив, не содержит экситонной структуры. Край спектра возбуждения люминесценции длинноволновой полосы находится в области 950 нм. Величина стоксова сдвига, оценённая по краю полосы спектра возбуждения, оказалась равной 0.3 эВ, что характерно для рекомбинационной люминесценции.

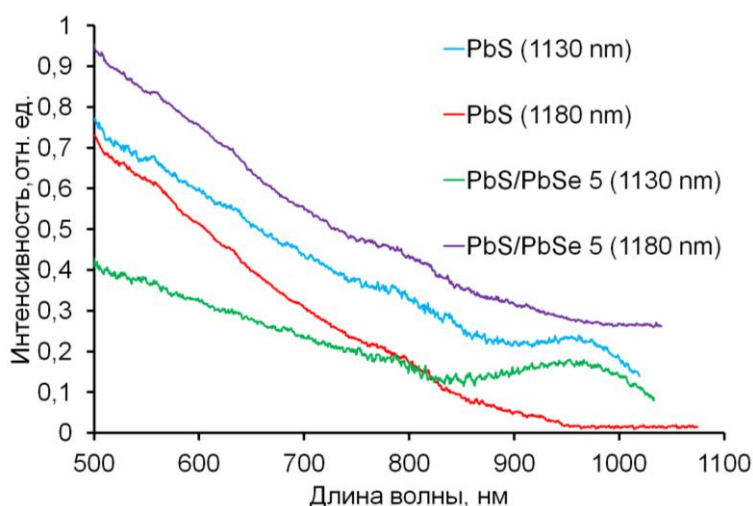


Рисунок 4.3 – Спектры возбуждения люминесценции образцов КТ PbS/TGA и PbS/PbSe 5

Спектр возбуждения люминесценции образца PbS/PbSe 5 (рис. 4.3), записанный в коротковолновом пике (1130 нм), аналогично КТ PbS/TGA, имеет экситонную особенность на длине волны 960 нм. Величина стокова сдвига, оценённая по данной особенности, оказалась равной 0.13 эВ, что указывает на экситонный механизм люминесценции. Спектр возбуждения люминесценции длинноволновой полосы (1180 нм) бесструктурен, а его край находится в области 950 нм. Величина стокова сдвига, оценённая по краю полосы спектра возбуждения, оказалась равной 0.3 эВ, что характерно для рекомбинационной люминесценции.

Таким образом, формирование структуры ядро/оболочка PbS/PbSe сопровождается падением интенсивности люминесценции КТ и перераспределением в пользу длинноволновой составляющей. Известно, что при формировании систем ядро/оболочка второго типа с эффективным разделением носителей заряда, тушится экситонная люминесценция ядра с малым стоковым сдвигом, и в некоторых случаях разгорается люминесценция, обусловленная переходом носителей заряда с квантово-размерных состояний ядра и оболочки. При этом заметно возрастает стоков сдвиг и ожидается возрастание времени затухания такой люминесценции.

На рисунке 4.4 представлены кривые затухания люминесценции образцов КТ PbS/TGA, а также систем ядро/оболочка PbS/PbSe с указанием среднего времени затухания люминесценции, полученных в ходе аппроксимации кривых выражением (2.5). Кривые затухания люминесценции были записаны на длине волны 1130 нм, соответствующей пику люминесценции экситонной полосы. Из результатов аппроксимации кривых затухания люминесценции было установлено, что формирование структур ядро/оболочка сопровождается уменьшением среднего времени затухания люминесценции с 1900 нс для КТ PbS/TGA до 900 нс для КТ PbS/PbSe 10.

Падение интенсивности люминесценции при формировании системы ядро/оболочка обычно связывают с переносом энергии возбуждения от ядра к оболочке. При этом может переноситься безызлучательно как энергия

возбуждения, так и фотовозбуждённый носитель заряда. Если предположить, что

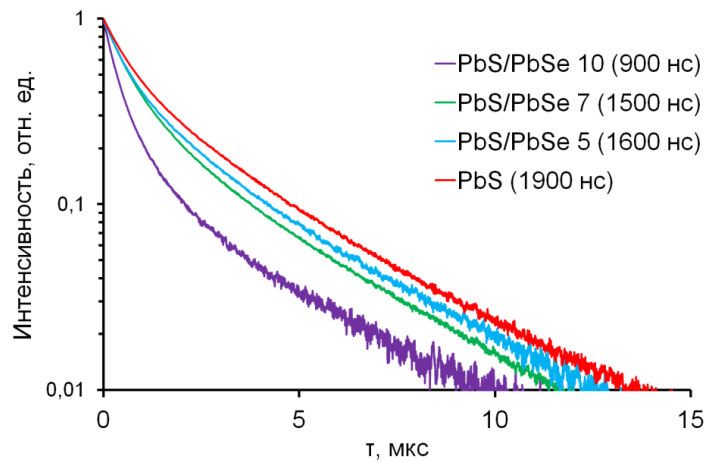


Рисунок 4.4 – Кривые затухания люминесценции образцов КТ PbS/TGA и систем ядро/оболочка PbS/PbSe

осуществляется безызлучательный перенос энергии от ядра PbS к оболочке PbSe, то в рамках двухуровневой модели связь между временем затухания люминесценции и эффективностью тушения люминесценции за счёт безызлучательного переноса энергии может быть описана выражением:

$$\varphi = 1 - \frac{\tau^*}{\tau} = 1 - \frac{I^*}{I}, \quad (3.3)$$

где I и τ – интенсивность и время затухания люминесценции исходных КТ соответственно, а I^* и τ^* – интенсивность и время затухания люминесценции системы ядро/оболочка. В рамках данной модели ожидается эквивалентное падение интенсивности и времени затухания люминесценции. Тем не менее, экспериментальные данные демонстрируют несоответствие данной модели, что указывает в пользу фотопереноса носителей заряда. В таком случае, благодаря высокой скорости переноса носителей заряда ($\sim 10^{11}$ - 10^{12} с⁻¹) по сравнению со скоростью излучательных переходов в КТ PbS ($\sim 10^5$ - 10^6 с⁻¹) мы наблюдаем люминесценцию КТ без оболочки, в то время как КТ, покрытые оболочкой, оказываются полностью потушенными. Тогда кинетика затухания люминесценции будет определяться излучением от непотушенных КТ.

На рисунке 4.5 представлена схема гетероструктуры КТ PbS/PbSe. Согласно литературным данным [216, 219], для структуры ядро/оболочка КТ PbS/PbSe мы

предполагаем формирование структуры с эффективным разделением носителей заряда. Для PbSe энергия LUMO уровня составляет -4.85 эВ, в то время как для КТ PbS энергия LUMO уровня составляет -3.85 эВ. Очевидно, что LUMO уровень PbSe является энергетически более выгодным для электронов. Тогда, при возбуждении КТ PbS можно ожидать локализации электронов на оболочке PbSe. НОМО уровень PbSe (-5.13 эВ), напротив, является менее энергетически выгодным для дырок, в сравнении с НОМО уровнем КТ PbS (-5.05 эВ). Тогда можно ожидать, что при возбуждении КТ PbS, в отличие от электронов, дырки будут оставаться в ядре структуры ядро/оболочка КТ PbS/PbSe. В результате, в структуре ядро/оболочка КТ PbS/PbSe будет происходить разделение носителей заряда.

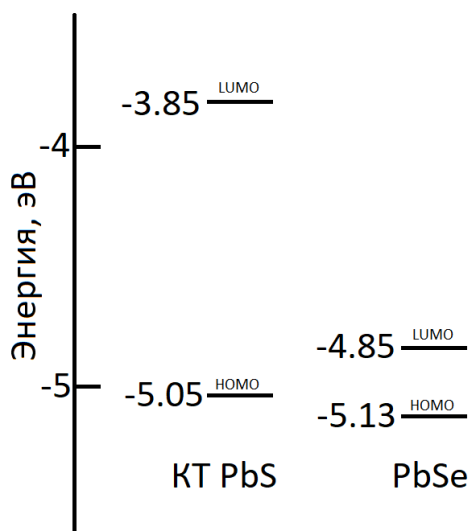


Рисунок 4.5 – Схема гетероструктуры КТ PbS/PbSe

Таким образом, для систем ядро/оболочка PbS/PbSe обнаружены признаки разделения носителей заряда (тушение люминесценции, слабое изменение времени затухания люминесценции по сравнению с изменением интенсивности свечения), что может быть использовано при создании абсорбционного слоя в ИК фотодетекторах на основе коллоидных КТ.

4.3 Люминесценция КТ PbS при галогенировании коллоидных растворов

Далее рассмотрим результаты исследований закономерностей в люминесценции коллоидных КТ PbS, синтезированных в воде при обработке их растворами галогенидов калия. Подробное описание методики галогенирования приводится в разделе 2.3. На рисунке 4.6 представлены спектры оптического поглощения и нормированные спектры люминесценции исходных образцов КТ PbS/TGA, а также КТ PbS/TGA в присутствии галогенов йодида калия (KI), бромида калия (KBr) и хлорида калия (KCl) [186, 197, 198].

Уменьшение оптической плотности раствора при добавлении галогенов связано с выпадением в осадок части КТ. В спектрах поглощения исходных КТ не наблюдается экситонная особенность, что связано с высокой степенью нестехиометрии и наличием локализованных состояний. Добавление хлорида калия приводит к наибольшему падению оптической плотности, а также к проявлению особенности в спектре поглощения в области 900 нм, что также характерно и для бромида калия, но не проявляется при добавлении йодида калия. Отметим, что край спектра поглощения образца с добавлением хлорида калия оказался сдвинут в коротковолновую область, что может свидетельствовать об уменьшении среднего размера КТ. Особенность в спектре поглощения образца с добавлением бромида калия на длине волны 900 нм также может указывать на уменьшение среднего размера.

В спектрах люминесценции исходных образцов КТ PbS/TGA обнаружена одна несимметричная полоса с максимум при 1120 нм полушириной 250 нм и крылом на длинноволновом краю. В спектрах люминесценции образцов при обработке галогенидами калия данная длинноволновая особенность отсутствует. Добавление KCl привело к наибольшему смещению пика люминесценции на длину волны 980 нм. Добавления KBr и KI также привело к изменению положения пика люминесценции – 1030 и 1060 нм, соответственно. Смещение пиков люминесценции в коротковолновую область также может свидетельствовать об уменьшении среднего размера КТ.

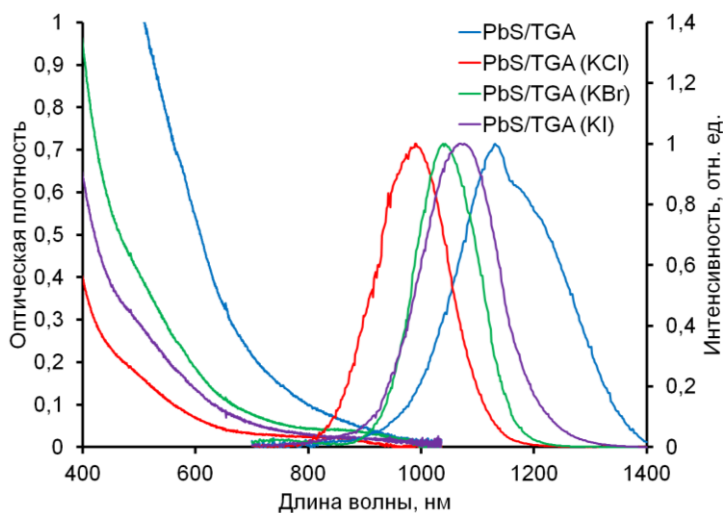


Рисунок 4.6 – Спектры оптического поглощения и люминесценции КТ PbS/TGA, а также КТ PbS/TGA в присутствии галогенов

Кроме того, галогенирование влияет на квантовый выход люминесценции КТ. Было установлено, что квантовый выход люминесценции исходного образца составил 1 %. Добавление KCl позволило увеличить квантовый выход люминесценции до 3 %. Квантовый выход образца с добавлением KBr составил 4 %, однако наибольший рост квантового выхода до 10 % был получен при добавлении KI.

Поскольку в спектрах поглощения отсутствует экситонная структура, установление механизма люминесценции на основании стоксова сдвига для исследуемых нами образцов затруднено. Для установления величины стоксова сдвига использовали методику спектров возбуждения люминесценции. На рисунке 4.7 представлены спектры возбуждения люминесценции образцов КТ PbS. Спектр возбуждения люминесценции исходного образца КТ PbS/TGA, записанный в максимуме люминесценции 1120 нм (рис. 4.7, синий спектр), содержит экситонную особенность с длиной волны порядка 960 нм. Величина стоксова сдвига пика люминесценции, оценённая по данной особенности, составляет 0.13 эВ, что характерно для экситонной люминесценции. Спектр возбуждения люминесценции длинноволновой спектральной особенности 1200 нм (рис. 4.7, чёрный спектр), напротив, не содержит экситонной структуры. Край спектра возбуждения находится в области 950 нм, а величина стоксова

сдвига составляет порядка 0.3 эВ, что характерно для рекомбинационной люминесценции.

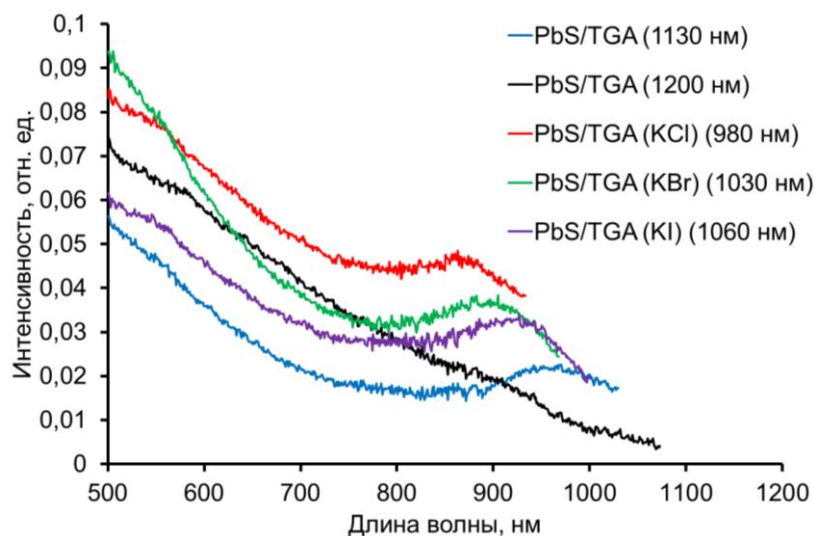


Рисунок 4.7 – Спектры возбуждения люминесценции КТ PbS и КТ PbS в присутствии галогенидов калия (KI, KBr, KCl)

Для КТ PbS/TGA, обработанных галогенидами калия, спектры возбуждения регистрировали только в максимуме полосы люминесценции. В спектре возбуждения люминесценции КТ PbS/TGA (KI) (рис. 4.7, фиолетовый спектр) наблюдается хорошо различимая особенность в области 930 нм. Оценка величина стоксова сдвига по данной особенности даёт значение порядка 0.16 эВ. Для КТ PbS/TGA (KBr) спектр возбуждения люминесценции (рис. 4.7, зелёный спектр) также содержит экситонную особенность (895 нм), а величина стоксова сдвига люминесценции, оценённая по данной особенности, составляет порядка 0.18 эВ. В случае КТ PbS/TGA (KBr) в спектре возбуждения люминесценции (рис. 4.7, красный спектр) наблюдается экситонная особенность на длине волны 855 нм. Оценка стоксова сдвига люминесценции относительно данной особенности даёт значение порядка 0.185 эВ.

Полученные значения стоксова сдвига люминесценции галогенированных образцов представлены на рисунке 3.4 (фиолетовые крестики). Видно, что полученная зависимость стоксова сдвига согласуется с данными экситонной люминесценции для исходных КТ PbS/TGA меньшего размера. Отметим, что по

данным структурных исследований (см. раздел 2.3) было установлено, что галогенирование КТ PbS сопровождается уменьшением среднего размера КТ, а для галогенированных КТ PbS характерным является экситонный механизм люминесценции.

Таким образом, внесение в раствор КТ PbS/TGA водных растворов галогенидов калия сопровождается подавлением ловушечной люминесценции, коротковолновым сдвигом экситонной люминесценции и ростом квантового выхода люминесценции от 1 до 10 %. При этом величина стоксова сдвига согласуется с данными для экситонной люминесценции КТ PbS/TGA, что указывает на осаждение галогенов на поверхности КТ без полной замены пассивирующего лиганда. Данные закономерности могут быть вызваны улучшением качества пассивации поверхностных дефектов КТ PbS/TGA при обработке галогенами.

4.4 Влияние йодида калия на фотостабильность спектрально-люминесцентных свойств КТ PbS

Далее, на примере KI, рассмотрим влияние галогенирования на фотостабильность спектров оптического поглощения КТ PbS/TGA. Для этого спектры поглощения регистрировали по мере экспонирования коллоидных растворов под лазерным излучением. Данные о фотостабильности были получены для образцов при избытке и недостатке пассиватора (TGA) (см. раздел 2.2). На рисунке 4.8 представлены спектры оптического поглощения образцов при избытке пассиватора в зависимости от времени экспонирования. В качестве источника возбуждения выступал лазерный диод с длиной волны 780 нм и мощностью 90 мВт. Использованное излучение приходится на область поглощения КТ, в результате которого образуется экситон в не сильно возбуждённом состоянии. Длительность экспонирования образцов составила 30 мин. Видно, что в течение всего времени экспонирования спектры оптического поглощения образцов остаются стабильными.

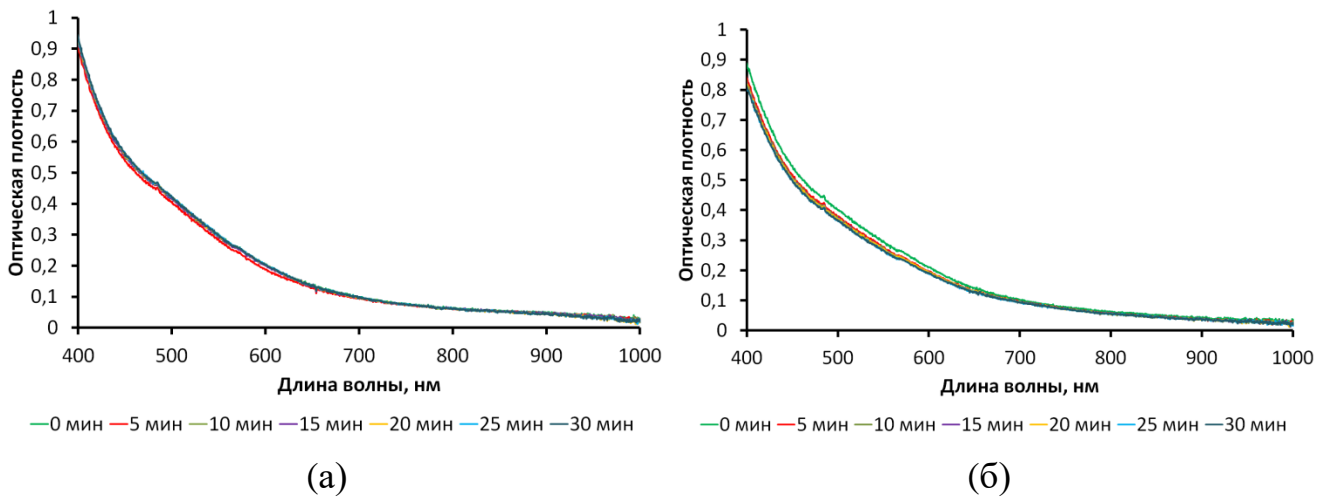


Рисунок 4.8 – Спектры оптического поглощения КТ PbS/TGA (а) и КТ PbS/TGA (KI) с избытком пассиватора в зависимости от времени экспонирования

В случае же недостатка пассиватора (TGA) в спектрах оптического поглощения наблюдаются заметные изменения. На рисунке 4.9 представлена зависимость изменения оптической плотности образцов КТ PbS/TGA и PbS/TGA (KI) от времени экспонирования для длины волны 750 нм. Отметим, что представленные на рисунке 4.9 изменения оптической плотности наблюдаются на всём исследуемом спектральном диапазоне от 400 нм до края поглощения КТ PbS (рис. 4.9 (б)). Как видно по полученным данным, для обоих образцов характерен

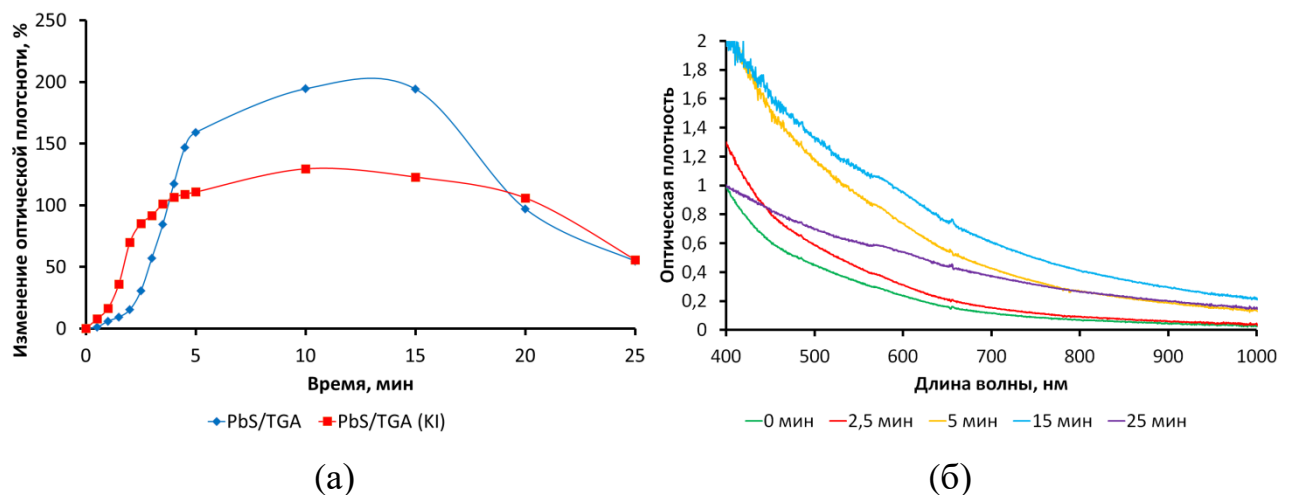


Рисунок 4.9 – Зависимость оптической плотности растворов КТ PbS/TGA и PbS/TGA (KI) от времени экспонирования на длине волны 750 нм (а); спектры оптического поглощения КТ PbS/TGA в зависимости от времени экспонирования

рост оптической плотности в течение первых 5 минут экспонирования. В течение следующих 10 минут экспонирования (с 5 по 15 минуту) оптическая плотность образцов растёт незначительно. Дальнейшее экспонирование (с 15 по 25 минуту) образцов сопровождается падением оптической плотности.

Рост оптической плотности образцов коллоидных КТ PbS/TGA, PbS/TGA (KI) в течение первых 15 минут экспонирования обусловлен агрегацией КТ и увеличением сигнала экстинкции из-за рассеяния света. Дальнейшее падение оптической плотности (с 15 по 25 минуту) связано с выпадением агрегатов КТ в осадок на дно кюветы.

Таким образом, избыток пассиватора (TGA) в растворе КТ способствует повышению фотостабильности коллоидных растворов КТ и неизменности спектров оптического поглощения ансамблей КТ. Очистка раствора КТ PbS/TGA от избытка пассиватора центрифугированием с последующим диспергированием в дистиллированной воде сопровождается агрегацией КТ под воздействием возбуждающего излучения, при этом обработка раствором KI не приводит к заметным изменениям в фотостабильности.

Далее рассмотрим влияние KI на фотостабильность люминесцентных свойств. На рисунке 4.10 представлена зависимость интенсивности люминесценции образцов от времени засветки при избытке пассиватора. Как видно из полученных данных, в отличие от спектров поглощения, спектры люминесценции демонстрируют заметную нестабильность. Для КТ PbS/TGA наблюдается рост интенсивности люминесценции на протяжении 30 минут засветки, в то время как для КТ PbS/TGA (KI) незначительный рост интенсивности в течение первых 5 минут засветки сменяется снижением интенсивности свечения.

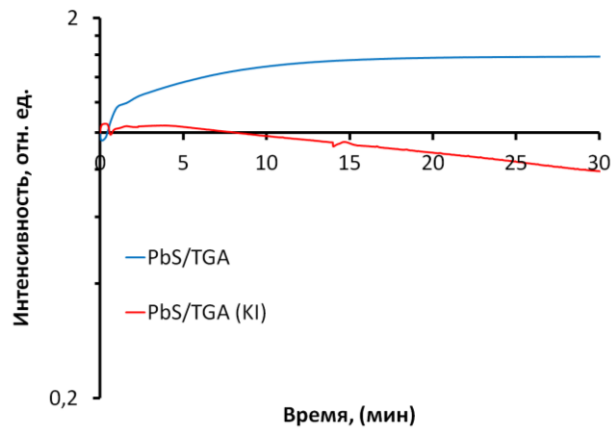


Рисунок 4.10 – Зависимость интенсивности люминесценции растворов КТ PbS/TGA при избытке пассиватора от времени засветки коллоидного раствора

В случае недостатка пассиватора (TGA), напротив, обработка коллоидного раствора КТ PbS/TGA раствором KI повышает фотостабильность люминесценции (рис. 4.11 (а)). Видно, что для обоих образцов интенсивность люминесценции имеет неэкспоненциальную зависимость от времени экспонирования. Такая сложная зависимость свидетельствует о конкуренции процессов тушения и разгорания люминесценции КТ PbS. Для оценки влияния раствора KI на время фотодеградации люминесценции, экспериментальные зависимости аппроксимировали в интервале времени от 50 с до 300 с, на котором фотодеградация обоих образцов имеет экспоненциальный характер. Для аппроксимации использовали выражение:

$$I(t) = a * \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.1)$$

где a и τ – амплитудная и временная константы затухания, соответственно. Время фотодеградации люминесценции, вычисленное в результате аппроксимации наблюдаемых зависимостей формулой (4.1), оказалось равным 30 с для КТ PbS/TGA и 60 с для КТ PbS/TGA (KI).

На рисунке 4.11 (б) представлены нормированные спектры люминесценции очищенных коллоидных растворов КТ PbS/TGA и КТ PbS/TGA (KI) в начале и через 5 минут экспонирования излучением с длиной волны 780 нм. Видно, что через 5 минут экспонирования в спектре люминесценции КТ PbS/TGA наблюдается перераспределение интенсивности в пользу рекомбинационной

полосы (1250 нм). Поскольку рекомбинационная люминесценция КТ PbS ассоциирована с поверхностными состояниями, перераспределение интенсивности может быть связано с десорбцией пассиватора с поверхности КТ. При этом для КТ PbS/TGA (KI) также характерно увеличение интенсивности люминесценции длинноволновой полосы (1200 нм). Однако её интенсивность сопоставима с интенсивностью коротковолновой полосы (1100 нм).

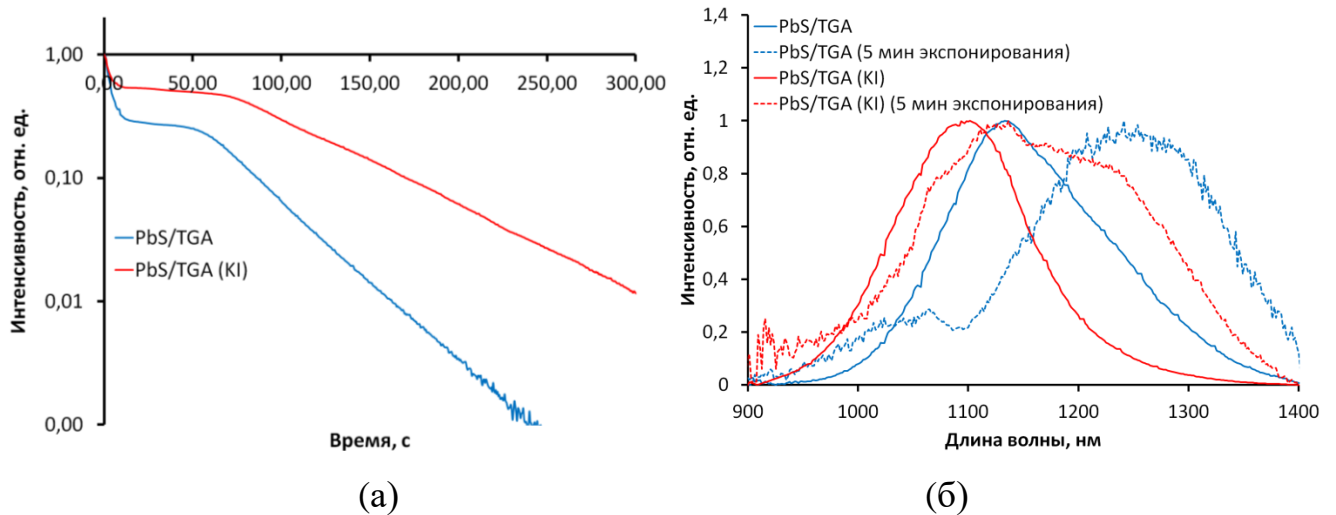


Рисунок 4.11 – Фотодеградация люминесценции коллоидных растворов КТ PbS/TGA и PbS/TGA (KI) при недостатке пассиватора (а) и нормированные спектры люминесценции до и после экспонирования (б)

Таким образом, параметры фотодеградации абсорбционных и люминесцентных свойств в значительной степени зависят от окружения КТ PbS. Наличие в растворе свободного пассиватора повышает стабильность спектров поглощения и люминесценции КТ при возбуждении излучением с длиной волны 780 нм, в то время как для КТ очищенных центрифугированием от продуктов реакции абсорбционные и люминесцентные свойства проявляют заметную зависимость от времени экспонирования. В тоже время, галогенирование КТ PbS позволяет увеличить время деградации люминесценции в два раза.

4.5 Влияние формирования структуры ядро/оболочка на термостимулированную люминесценцию КТ PbS

Помимо излучательных каналов релаксации возбуждения в КТ могут существовать энергетические состояния не участвующие в процессах люминесценции, однако, являющиеся центрами локализации носителей заряда. Анализ влияния поверхности на данные локализованные состояния в КТ PbS был проведён методом термостимулированной люминесценции. На рисунке 4.12 представлены разностные кривые термовысвечивания КТ PbS, полученные с использованием четырёх пассивирующих агентов. Исследование проводилось в диапазоне температур от 350 до 80 К. Средний размер образцов составил 3.0 нм для КТ PbS/TGA, 3.2 нм для PbS/2-MPA и 3.0 нм для PbS/3-MPA. Средний размер КТ PbS/SiO₂ составил 5.5-6.0 нм, что связано с формированием оболочки SiO₂ [185, 191].

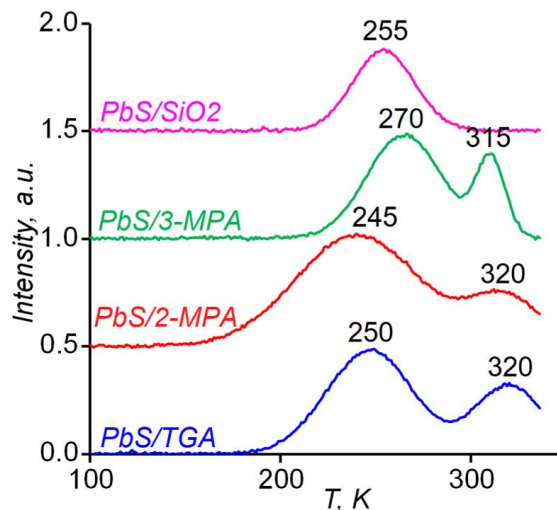


Рисунок 4.12 – Кривые термовысвечивания КТ PbS, покрытых молекулами различных пассиваторов

Для КТ PbS, пассивированных молекулами тиокарбоновых кислот, кривые термовысвечивания содержат два разрешенных пика при 250-270 К и 300-320 К. Данные пики могут быть связаны как с дефектами, расположенными вблизи интерфейсов, так и с дефектами, образованными внутри нанокристаллов PbS, например, межузельными ионами Pb²⁺ или S²⁻. Однако наблюдаемые пики предположительно могут быть связаны с термической ионизацией ловушек одного и того же типа на близко расположенные состояния размерного квантования. Сравним кривые термовысвечивания КТ PbS, пассивированных

молекулами тиокарбоновых кислот, и КТ типа ядро/оболочка PbS/SiO₂. В случае коллоидных КТ ядро/оболочка PbS/SiO₂ наблюдается один пик термовысвечивания в области 250-270 К, в то время как пик в области 300-320 К, характерный для трёх других образцов (PbS/TGA, PbS/2-MPA, PbS/3-MPA), отсутствовал. Наблюдаемая закономерность свидетельствует в пользу вывода о том, что в ТСЛ наблюдаются два пика. Один из них исчезает при покрытии КТ слоем SiO₂. При формировании КТ ядро/оболочка PbS/SiO₂ изменяются условия пассивации интерфейсов, и изменяется концентрация оборванных связей. Вероятно, что второй тип ловушек оказался нечувствительным к образованию оболочки SiO₂.

Для расчёта глубины этих локализованных состояний была составлена кинетическая модель, учитывающая как излучательные, так и безызлучательные переходы. На основании данных работ [60, 217], мы предполагаем, что ловушечные состояния КТ PbS также относятся к дырочному типу. Схема энергетических переходов, составленная в соответствии с данной моделью, представлена на рисунке 4.13.

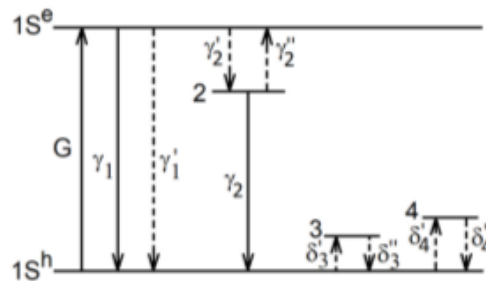


Рисунок 4.13 – Схема энергетических переходов в КТ PbS с участием мелких локализованных состояний [185]

Данная модель включает в себя излучательную аннигиляцию экситона (γ_1); безызлучательную аннигиляцию экситона с испусканием пакета фононов $\gamma_1'(T) = \gamma_1'(0) \times \exp(-\Delta E_1/kT)$; захват электрона на центр люминесценции (γ_2'); термический выброс электрона с центра люминесценции $\gamma_2''(T) = \gamma_2''(0) \times \exp(-\Delta E_2/kT)$; захват дырок на мелкие ловушки δ_3' и δ_4' ; термический выброс дырок с локализованных состояний $\delta_3''(T) = \delta_3''(0) \times \exp(-E_3/kT)$ и $\delta_4''(T) =$

$$\delta_4''(0) \times \exp(-E_4/kT).$$

Система кинетических уравнений при учете перечисленных процессов:

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G + \gamma_2''n_2 - [(\gamma_1 + \gamma_1')n_0 + \gamma_2']n_1, \\ \dot{n}_2 = n_1\gamma_2' - n_2(n_0\gamma_2 + \gamma_2''), \\ \dot{n}_0 = G - \gamma_2n_0n_2 - (\gamma_1 + \gamma_1')n_0n_1, \end{cases} \quad (4.2)$$

где n_0 – населённость уровня $1S^h$ дырками, n_i – населённость i -того уровня электронами, G – интенсивность возбуждения КТ.

Численное решение системы (4.2) было получено с учётом следующих приближений: при охлаждении образца вероятность обнаружения дырки на уровне $1S^h$ стремится к 1, что обусловлено стремлением к нулю величин δ_3' и δ_4' ; при охлаждении потеря и энергии находится в динамическом равновесии с лазерной накачкой, т.е. $\dot{n}_1 \gg \gamma_1'n_1$ и $\dot{n}_2 \gg \gamma_2n_2$. Тогда интенсивность люминесценции при охлаждении может быть описана выражением:

$$I = \frac{Gn_0\gamma_2\gamma_2'}{(n_0(\gamma_1 - \gamma_1') + \gamma_2')(n_0\gamma_2 + \gamma_2'') - \gamma_2'\gamma_2''}. \quad (4.3)$$

Из результатов аппроксимации температурных зависимостей интенсивности люминесценции образцов выражением (4.3) были определены энергии активации локализованных состояний. Первый низкотемпературный пик (250-270 К) имеет энергию активации локализованных состояний 0.17-0.2 эВ, а второй, более высокотемпературный пик (300-320 К), имеет энергию активации локализованных состояний 0.21-0.27 эВ.

Таким образом, с помощью метода термостимулированной люминесценции было установлено, что для коллоидных КТ PbS/TGA, PbS/2-MPA и PbS/3-MPA характерно наличие двух пиков термовысвечивания при температурах 250-270 К и 300-320 К. Энергии активации локализованных состояний, соответствующие данным пикам, оказались равны 0.17-0.2 эВ и 0.21-0.27 эВ. Было установлено, что формирование структуры ядро/оболочка КТ PbS/SiO₂ сопровождается тушением пика термовысвечивания при температуре 300-320 К. При этом пик при 250-270 К остаётся неизменным. Формирование структуры ядро/оболочка КТ PbS/SiO₂ приводит к изменению условий пассивации интерфейсов КТ, что и обуславливает

тушение высокотемпературного пика (300-320 К). Однако низкотемпературный пик (250-270 К) оказался нечувствителен к формированию оболочки SiO_2 .

4.6 Термостимулированная люминесценция при галогенировании коллоидных КТ PbS

Далее, на примере KI, рассмотрим возможность управления параметрами локализованных состояний за счёт галогенирования соответствующих коллоидных растворов КТ PbS. На рисунке 4.14 представлены кривые термовысвечивания КТ PbS/TGA размером 3 нм и КТ PbS/TGA (KI) размером 2.7 нм [186]. Видно, что добавление KI в раствор КТ не приводит к изменению положения пиков термовысвечивания, а лишь изменяет интенсивность каждого из пиков в пределах 25-30 %. Оценка глубины залегания локализованных состояний по формуле (4.3) в соответствии с приведённой выше моделью дала значения 0.17 эВ для низкотемпературного пика и 0.25 эВ – для высокотемпературного.

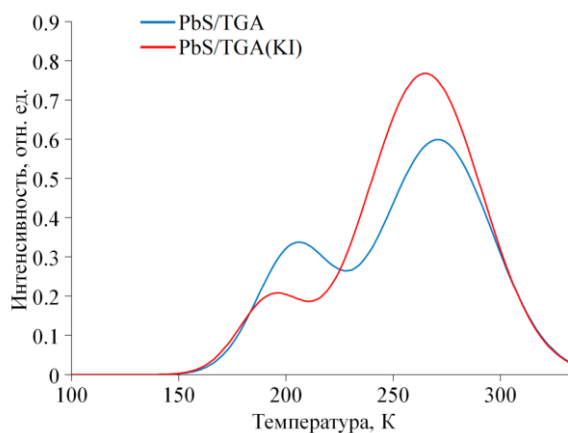


Рисунок 4.14 – Кривые термовысвечивания КТ PbS/TGA и PbS/TGA (KI)

Таким образом, можно сделать вывод, что ловушечные состояния, ответственные за возникновение ТСЛ в КТ PbS, имеют поверхностную природу. Контроль состояния интерфейсов позволяет управлять концентрацией локализованных состояний.

Выводы к четвёртой главе:

1. Формирование структур ядро/оболочка КТ PbS/SiO₂ приводит к тушению полосы люминесценции, ассоциированной с рекомбинационной люминесценцией. При этом наблюдается рост квантового выхода люминесценции благодаря увеличению интенсивности люминесценции экситонной полосы. Формирование оболочки SiO₂ также сопровождается тушением пика термовысвечивания, связанного с локализованными состояниями с энергией активации 0.21-0.27 эВ. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют об изменении условия пассивации интерфейсов КТ PbS при формировании оболочки SiO₂.

2. Для структур ядро/оболочка PbS/PbSe наблюдается падение интенсивности люминесценции при формировании оболочки PbSe. При этом для кинетики люминесценции КТ PbS характерно незначительное падение времени затухания люминесценции при формировании оболочки PbSe. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о формировании структуры ядро/оболочка КТ PbS/PbSe второго типа.

3. Галогенирование КТ PbS/TGA растворами галогенидов калия сопровождается тушением рекомбинационной полосы люминесценции. При этом квантовый выход люминесценции, ассоциированной с излучательной аннигиляцией экситона, растёт от 1 (PbS/TGA) до 3, 4 и 10 % для КТ PbS/TGA (KCl), PbS/TGA (KBr) и PbS/TGA (KI), соответственно. Галогенирование КТ PbS раствором KI также сопровождается улучшением фотостабильности КТ. Таким образом, галогенирование КТ PbS растворами галогенидов калия сопровождается улучшением качества пассивации интерфейсов КТ PbS.

ГЛАВА 5. ВЗАИМОСВЯЗЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ И КОНДЕНСАТОВ КТ PbS [189, 210, 211]

Состояния интерфейсов КТ определяют не только спектрально-люминесцентные свойства коллоидных растворов КТ, но также влияют на процессы взаимодействия КТ с окружением. Дефекты поверхности КТ выступают в роли центров локализации носителей заряда, влияющих на транспорт носителей заряда между КТ в конденсатах, а также участвуют в переносе носителей заряда в окружающую матрицу. Данная глава посвящена вопросу влияния состояния интерфейсов на фотоэлектрические и фотокаталитические свойства КТ PbS, а также их взаимосвязи со спектрально-люминесцентными свойствами.

5.1 Исследование вольт-амперных и фоточувствительных характеристик сэндвич-структур на основе КТ PbS/TGA

На рисунке 5.1 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) сэндвич-структур на основе конденсатов КТ PbS/TGA средним размером 3 нм, а также КТ PbS/TGA, обработанных растворами галогенидов калия (KI, KBr, KCl) (см. раздел 2.3). Подробно методика получения конденсатов на основе коллоидных растворов КТ описана в разделе 2.8. ВАХ сэндвич-структур записывали в режиме постоянного тока при комнатной температуре [210, 211]. Толщина слоя КТ в среднем составляла 300-350 нм, в качестве проводящих контактов сэндвич-структур использовали оксид индия-олова (ITO) – прозрачный электрод, второй непрозрачный – алюминиевый электрод (см. раздел 2.8). ВАХ сэндвич-структур имеет несимметричную форму относительно нулевого поля, что указывает на наличие потенциального барьера в изготовленных структурах. Форма кривых ВАХ, для структур на основе КТ PbS/TGA и дополнительно обработанных KCl или KI, соответствует случаю диодной структуры. При этом прямое смещение соответствует случаю, когда отрицательный потенциал

приложен к алюминиевому электроду, а положительный – к слою ИТО. При изменении направления прикладываемого поля, ток проводимости заметно уменьшался. Для структуры на основе КТ PbS/TGA обработанных KBr кривая ВАХ также нелинейна, но величины тока при приложении прямого и обратного напряжения близки.

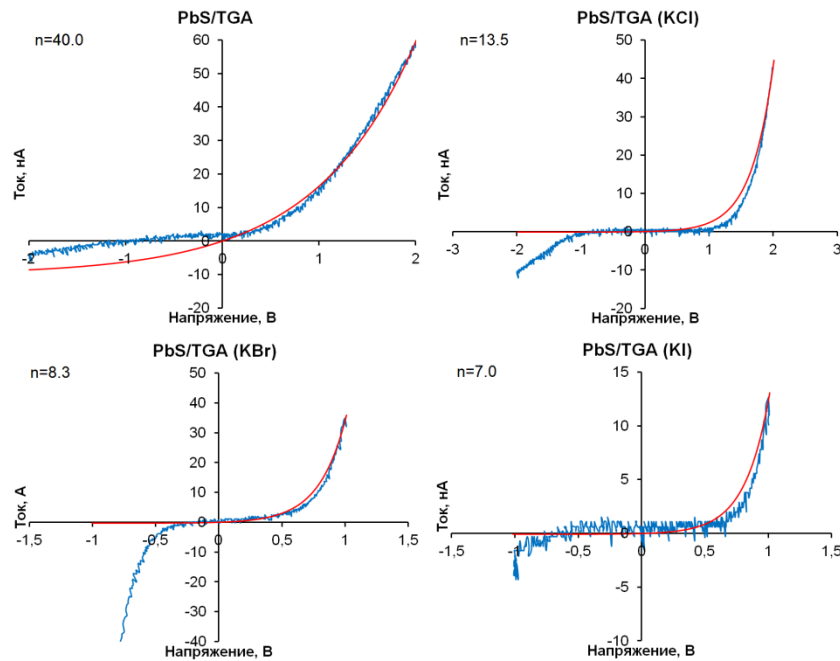


Рисунок 5.1 – ВАХ сэндвич-структур КТ PbS (синие линии) и аппроксимация на основе формулы (5.1) (красные линии) [211]

Поскольку барьер в наших сэндвич-структурах может возникать как на границе ИТО-плёнка КТ, так и плёнка КТ-Al электрод, нами была проведена оценка взаимного расположения энергетических уровней для каждой области на основании опубликованных ранее данных [218-220]. Так КТ PbS с экситонным пиком в поглощении с длиной волны 960 нм, пассивированные меркаптопропионовыми кислотами, $1S_e$ уровень имеет энергию относительно вакуума порядка – 3.85 эВ, энергия $1S_h$ уровня составляет порядка – 5.15 эВ [218]. Для ИТО работа выхода электрона сильно зависит от условий получения плёнок, и заключена в пределах 4.2-4.8 эВ [219, 220]. Для использованного нами электрода из ИТО работа выхода составляет 4.7 эВ. Для алюминиевого электрода работа выхода составляет 4.2 эВ. Таким образом, в зависимости от типа проводимости

плёнки КТ PbS в нашей сэндвич-структуре, согласно ранее опубликованным данным, барьер потенциально может быть сформирован как на границе ИТО – плёнка КТ, так и на границе плёнка КТ – Al электрод.

Для установления контактного слоя, формирующего барьер, нами была сформирована структура ИТО-плёнка КТ-ИТО. Для структур на основе КТ PbS/TGA и дополнительно обработанных KCl или KI ВАХ были симметричны относительно нулевого поля и характеризовалась омической зависимостью тока от напряжения. При этом величина тока при смещении в 1 В достигала значений 0.1 мА. Таким образом, в структурах ИТО-плёнка КТ-Al электрод формирование барьера происходит на границе плёнка КТ-Al электрод.

Поскольку экспериментальные ВАХ были нелинейны и несимметричны их аппроксимировали теоретической зависимостью $I(U)$ в соответствии с классической моделью диода Шоттки [222]:

$$I = I_0(\exp(eU/nkT) - 1), \quad (5.1)$$

где I_0 – обратный ток насыщения, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура, при которой проводится измерение, n – параметр идеальности диода. Подгонка теоретической кривой (5.1) к экспериментально измеренной зависимости, представленной на рисунке 5.1, позволила определить обратный ток насыщения и параметр идеальности диода. Полученные значения факторов идеальности представлены на рисунке 5.1. Для сэндвич-структуры на основе КТ PbS/TGA ток смещения составил порядка 10 нА. Для образцов, обработанных KBr и KCl, токи смещения составили 0.1-0.4 нА, а в случае обработки KI $I_0 \sim 0.04$ нА при наименьшем из всех образцов $n \approx 7$.

Массивный PbS является полупроводником n -типа, однако тип проводимости для конденсаторов из КТ PbS зависит от степени окисления поверхности нанокристаллов [222, 223]. Для исследуемых нами сэндвич структур прямое смещение соответствует приложению отрицательного потенциала к металлу, а положительного к плёнке КТ PbS. В таком случае наша плёнка КТ PbS p -типа проводимости. Обработка КТ PbS йодом (бромом или хлором) позволяет защитить поверхность КТ от воздействия кислорода или его минимизировать

[222, 223]. В результате обработки галогенами ожидается понижение энергетического барьера между КТ PbS и Al-электродом, и, как следствие, уменьшение обратного тока насыщения диода Шоттки. Именно это мы и наблюдаем в эксперименте для КТ, обработанных галогенидами калия.

Изготовленные нами сэндвич структуры демонстрировали фототок. На рисунке 5.2 представлены данные зависимости фототока от длины волны падающего света на сэндвич-структуру ITO-PbS-Al [211]. Измерения проводили при обратном напряжении смещения, близким к напряжению пробоя структуры – -2 В для PbS/TGA и PbS/TGA (KCl), -1 В для PbS/TGA (KI) и 0.6 В для PbS/TGA (KBr). Фоточувствительные свойства сэндвич-структур исследовали в диапазоне длин волн от 700 до 1250 нм с шагом в 50 нм.

Наибольший фототок для всех четырёх образцов наблюдается на длине волны 700 нм. Видно, что при увеличении длины волны возбуждающего света, фототок образцов уменьшается и достигает минимума на длине волны 1250 нм. В результате галогенирования фототок на длине волны 700 нм увеличивается в сравнении с образцом PbS/TGA в 1.5, 2 и 2.5 раза для образцов PbS/TGA (KCl), PbS/TGA (KBr) и PbS/TGA (KI), соответственно (рис. 5.2). Отметим, что полученные данные коррелируют с данными о росте квантового выхода люминесценции коллоидных растворов КТ PbS при добавлении растворов галогенидов калия (см. раздел 4.3).

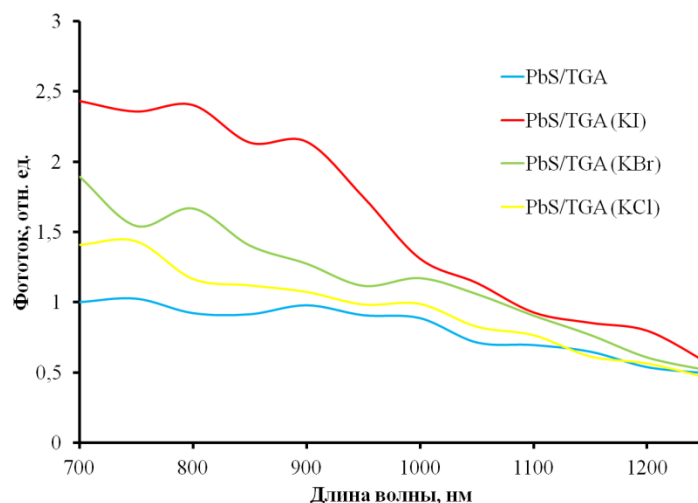


Рисунок 5.2 – Зависимость фототока сэндвич-структур на основе КТ PbS/TGA, PbS/TGA(KI), (KBr) и (KCl) от длины волны падающего света [211]

Ключевым параметром фотодетекторов на основе плёнок КТ, ограничивающим их активные применения, является время отклика. На примере КТ PbS, обработанных йодидом калия, рассмотрим влияние модификации поверхности КТ PbS атомами галогенов на скоростные параметры фототока сэндвич-структуры ITO-КТ PbS-Al. На рисунке 5.3 представлена зависимость интенсивности фототока сэндвич-структур на основе КТ PbS/TGA и КТ PbS/TGA (KI) от времени. Средний размер КТ PbS/TGA составил 3 нм, а КТ PbS/TGA (KI) – 2.7 нм (см. раздел 2.3). На основании полученных зависимостей были определены – время нарастания (t_r), и время спада (t_f) фототока. Время нарастания определяется как время, необходимое для достижения детектором 90% уровня сигнала фототока с момента включения возбуждающего излучения. Время спада определяется как время, необходимое детектору для достижения 10% уровня сигнала фототока после отключения возбуждающего излучения.

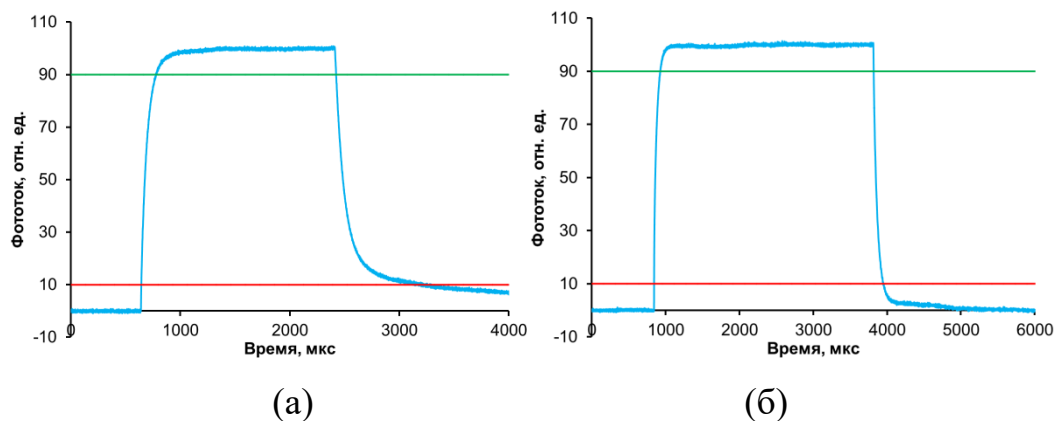


Рисунок 5.3 – Скоростные характеристики сэндвич-структур на основе КТ PbS/TGA (а) и КТ PbS/TGA (KI) (б)

Для сэндвич-структуры на основе КТ PbS/TGA параметры t_r и t_f составили 130 и 780 мкс, соответственно. Для сэндвич-структуры на основе КТ PbS/TGA (KI) параметры t_r и t_f составили 85 и 130 мкс, соответственно. Видно, что модификация поверхности КТ PbS атомами йода сопровождается улучшением временных параметров t_r и t_f . Таким образом, можно предположить, что обработка КТ PbS/TGA в растворе йодидом калия, сопровождается увеличением

подвижности носителей заряда в плёнке КТ PbS. Ранее для КТ PbS, синтезированных в неполярных растворителях и пассивированных молекулами олеиновой кислоты также было показано, что их обработка молекулами, содержащими атомы галогенов, сопровождается заметным ростом фототока и увеличением подвижности носителей заряда для фоточувствительных структур на их основе [146, 148].

Таким образом, модификация интерфейсов коллоидных КТ PbS/TGA растворами галогенидов калия (KI, KBr, KCl) сопровождается увеличением фототока, уменьшением времени отклика и уменьшением параметра идеальности диода.

Сопоставим полученные результаты фотоотклика сэндвич структур на основе конденсированных плёнок КТ PbS и спектрально-люминесцентные данные с экспериментальными закономерностями в люминесценции, полученными в 3 и 4 главах для коллоидных растворов. На рисунке 5.4 представлены спектры поглощения и люминесценции коллоидных растворов КТ PbS/TGA размером 3 нм и КТ PbS/TGA (KI) размером 2.7 нм (сплошные кривые). Видно, что край поглощения коллоидных растворов КТ находится в области 1000 нм. Спектр люминесценции коллоидных КТ PbS/TGA имеет пик в области 1120 нм и длинноволновую особенность в области 1200 нм. Спектр люминесценции КТ PbS/TGA (KI) однокомпонентный, с пиком в области 1060 нм.

На рисунке 5.4 также представлены спектры поглощения и люминесценции плёнок на основе коллоидных растворов КТ PbS/TGA и КТ PbS/TGA (KI) (пунктирные кривые). Видно, что при формировании плёнок из растворов КТ PbS/TGA и КТ PbS/TGA (KI) край поглощения и пик люминесценции смещаются в длинноволновую область. Пики люминесценции смещаются в область 1480 нм для КТ PbS/TGA и 1340 нм для КТ PbS/TGA (KI). По-видимому, основной причиной красного смещения является усилившееся взаимодействие между отдельными КТ при формировании плёнки.

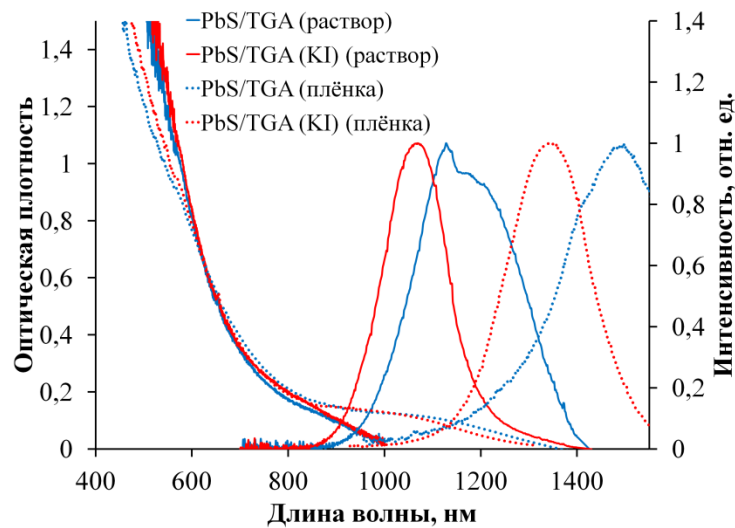


Рисунок 5.4 – Спектры оптического поглощения и люминесценции (сплошные кривые) растворов КТ PbS и плёнок на их основе (пунктирные кривые)

В разделе 4.3 было показано, что модификация интерфейсов КТ PbS/TGA растворами галогенидов калия (KI, KBr, KCl) сопровождается тушением рекомбинационной полосы люминесценции (длинноволновая особенность – 1200 нм), а также коротковолновым сдвигом пика экситонной люминесценции, что и наблюдается нами на рисунке 5.4. Кроме того, галогенирование интерфейсов КТ PbS/TGA сопровождается ростом квантового выхода люминесценции (см. раздел 4.3). Одновременно при галогенировании КТ нами обнаружен рост фототока (рис. 5.2).

Таким образом, обработка КТ галогенидами калия, по-видимому, пассивирует интерфейсные дефекты, являющиеся основным каналом распада электронных возбуждений который эффективно конкурирует с экситонной люминесценцией и возникновением фототока в сэндвич структурах.

5.2 Влияние состояния интерфейсов на фотокаталитические свойства КТ PbS

Фотокаталитические свойства КТ во многом определяются состоянием интерфейсов КТ. Поверхностные дефекты могут выступать в качестве центров адсорбции, влияя на фотокаталитическую активность КТ. Кроме того,

поверхностные дефекты выступают в роли центров локализации носителей заряда. Такие центры могут принимать прямое участие в фотокаталитических реакциях. Данный параграф посвящён вопросу влияния состояния интерфейсов на фотокаталитические свойства КТ PbS, а также взаимосвязи со спектрально-люминесцентными свойствами.

Возможные фотокаталитические реакции в воде в присутствии КТ PbS, согласно литературным данным [224-227], представлены на рисунке 5.5. Представленные на схеме процессы генерации активных форм кислорода (АФК) включают в себя процессы генерации супероксида, пероксида водорода и синглетного кислорода. В эксперименте квантовые выходы генерации АФК были измерены нами абсорбционными и люминесцентными методиками с помощью сенсорных красителей (см. раздел 2.7).

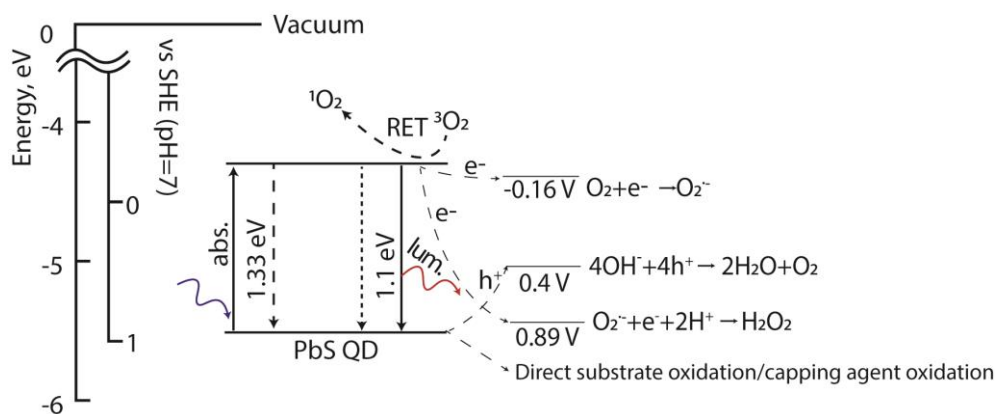


Рисунок 5.5 – Эмпирическая модель фотопроцессов, управляющих генерацией АФК КТ PbS [189]

На рисунке 5.6 представлены гистограммы значений квантового выхода генерации активных форм кислорода (АФК) КТ PbS со средним размером 2.5 нм, пассивированных TGA, 2-MPA, 3-MPA, MPTMS, а также в оболочке SiO_2 при возбуждении излучением с длиной волны 780 нм [189]. Очевидно, что эффективность генерации АФК КТ PbS сильно зависит от типа пассиватора. Наибольший квантовый выход продуцирования АФК наблюдался в КТ PbS/TGA, наименьшую эффективность продемонстрировали КТ PbS/3MPA. Квантовые выходы генерации супероксида составили 0.67 %, 0.41 % и 0.22 % для

КТ PbS/TGA, PbS/2-MPA и PbS/3-MPA соответственно. Для перекиси водорода квантовые выходы генерации составили 0.13 %, 0.07 % и 0.01 %, соответственно. Квантовый выход генерации синглетного кислорода составил 3.4 %, 2.65 % и 1.4 % для КТ PbS/TGA, PbS/2-MPA и PbS/3-MPA, соответственно.

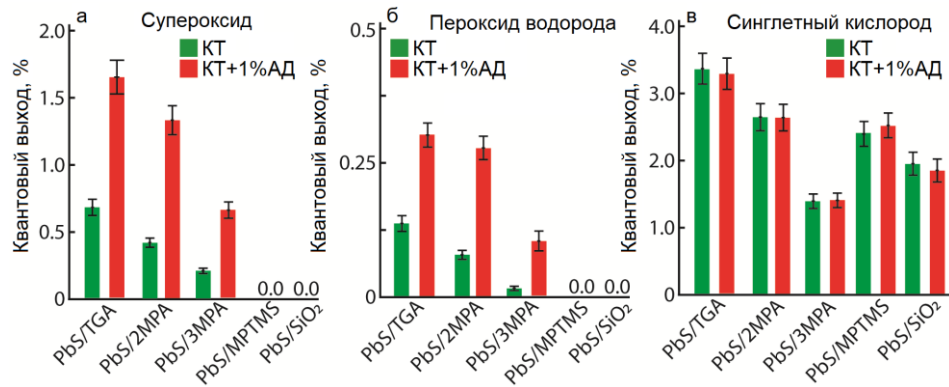


Рисунок 5.6 – Квантовые выходы генерации супероксида (а), пероксида водорода (б) и синглетного кислорода (в) КТ PbS с различными пассиваторами в отсутствие (зелёный линии) и при добавлении (красные линии) акцептора дырок (АД)

Отметим, что для образцов КТ PbS, покрытых молекулами TGA, 2-MPA и 3-MPA, эффективность генерации АФК качественно коррелирует с квантовым выходом люминесценции. Величина квантового выхода люминесценции исследованных образцов составила 1.6, 1.1 и 0.8 % для КТ PbS, покрытых TGA, 2-MPA и 3-MPA, соответственно. Действительно, чем выше квантовый выход люминесценции, тем меньше каналов безызлучательного распада возбуждения в КТ и тем выше ожидаемый квантовый выход фотокаталитической реакции генерации АФК.

Рост оболочки SiO₂, как монослойной, так и многослойной, приводит к полному подавлению генерации супероксида и пероксида водорода и снижению квантового выхода генерации синглетного кислорода с 3.4 % до 2.4 % и 1.9 % соответственно, несмотря на высокий квантовый выход люминесценции. Поскольку оболочка SiO₂ затрудняет перенос носителей заряда из кристаллического ядра КТ к окружающим молекулам, подавление генерации супероксида и пероксида водорода свидетельствует об участии процессов фотопереноса носителей заряда. При этом процесс сенсibilизации синглетного

кислорода, хотя и замедляется, не блокируется. По-видимому, сенсбилизация синглетного кислорода происходит через механизм резонансного переноса энергии [228]. Замедление процесса сенсбилизации при росте оболочки объясняется пространственным разделением КТ и молекул кислорода.

Введение акцептора дырок (муравьиной кислоты) приводит к перераспределению эффективностей генерации АФК. Для КТ PbS/TGA, PbS/2-MPA и PbS/3-MPA наблюдалось увеличение квантового выхода генерации супероксида в 2.4, 3.2 и 2.7 раза, а пероксида водорода в 2.2, 2.1 и 3.2 раза соответственно. Данный факт свидетельствует об участии фотопереноса электрона в процессах генерации супероксида и пероксида водорода. В то же время, эффективность сенсбилизации синглетного кислорода при введении акцептора дырки практически не меняется, что также подтверждает резонансный перенос энергии.

Далее, рассмотрим возможность управления фотокаталитическими свойствами коллоидных КТ PbS с помощью модификации поверхности КТ растворами галогенидов калия на примере раствора KI. На рисунке 5.7 представлены гистограммы квантового выхода генерации АФК КТ PbS/TGA со средним размером 3 нм, а также данных КТ PbS в присутствии раствора KI (КТ PbS/TGA (KI)). Для КТ PbS/TGA (KI) характерен рост квантового выхода генерации синглетного кислорода в сравнении с КТ PbS/TGA с 3.4 до 4.7 %. При этом КТ PbS/TGA (KI) не участвуют в реакциях генерации супероксида и пероксида водорода (рис. 5.7).

Как было показано ранее (см. раздел 4.3), модификация интерфейсов КТ PbS/TGA раствором KI сопровождается увеличением квантового выхода люминесценции. Это связано с пассивацией поверхностных дефектов, выступающих в роли центров безызлучательной релаксации возбуждения. Данные центры также оказывают влияние на эффективность фотокаталитических реакций. Увеличение квантового выхода генерации синглетного кислорода для КТ PbS/TGA (KI) (рис. 5.7) также может быть обусловлено пассивацией центров безызлучательной релаксации.

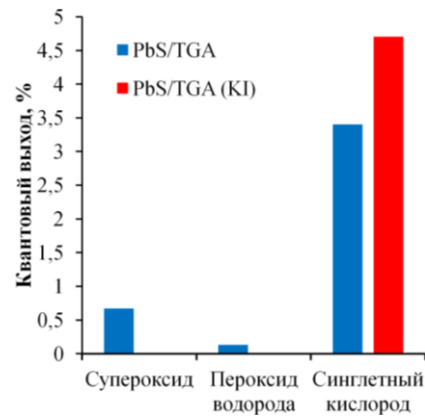


Рисунок 5.7 – Квантовые выходы генерации АФК (супероксид, пероксид водорода, синглетный кислород) для КТ PbS/TGA и КТ PbS/TGA (KI)

Тем не менее, в случае генерации супероксида и пероксида водорода, в результате модификации интерфейсов КТ PbS/TGA ионами йода, наблюдается падение квантовой эффективности генерации. Важную роль в эффективности фотокаталитических реакций играет адсорбция молекул воды на поверхности [158-160]. Атомы йода, адсорбирующиеся на поверхности КТ PbS, могут препятствовать адсорбции молекул воды на поверхности КТ. Тогда падение квантовой эффективности генерации супероксида и пероксида водорода для КТ PbS/TGA (KI) (рис. 5.7) может быть обусловлено ухудшением адсорбции молекул воды на поверхности КТ.

Центры локализации носителей заряда, ассоциированные с поверхностными дефектами, также могут участвовать в фотокаталитических реакциях [156, 157, 165]. Как было показано ранее (см. раздел 4.5), для КТ PbS/TGA характерно формирование рекомбинационной полосы люминесценции, связанной с десорбцией пассиватора с поверхности КТ, в ходе экспонирования излучением с длиной волны 780 нм. При этом для КТ PbS/TGA (KI) не наблюдается разгорание рекомбинационной полосы люминесценции в ходе экспонирования (см. рис. 4.10 (б)). Предположим, что в реакциях генерации супероксида и пероксида водорода принимают участие дефекты поверхности КТ PbS, возникающие в процессе экспонирования. Тогда модификация поверхности

КТ PbS атомами йода будет сопровождаться падением эффективности данных фотокаталитических реакций.

Таким образом, несмотря на то, что ожидаемо процесс генерации АФК является конкурирующим к люминесценции, наибольшим выходом АФК обладают именно те КТ (PbS/TGA), для которых максимален и квантовый выход люминесценции. Это позволяет сделать вывод, что квантовый выход фотолюминесценции преимущественно определяется собственными каналами безызлучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в кристаллическом ядре, а не оттоком энергии электронного возбуждения от КТ к растворителю при генерации АФК. В случае блокировки переноса носителей заряда к молекулам растворителя блокируются фотокаталитические реакции продуцирования АФК, для которых необходим перенос носителей заряда. В процессах генерации супероксида и пероксида водорода ключевую роль играет состояние интерфейсов КТ PbS. Десорбция пассиватора с поверхности КТ сопровождается адсорбцией молекул воды, а также формированием центров локализации носителей заряда на поверхности КТ. Модификация интерфейсов КТ PbS атомами йода может препятствовать адсорбции молекул вода, а также формированию центром локализации носителей заряда. Это приводит к падению квантового выхода генерации супероксида и пероксида водорода КТ PbS/TGA (KI).

Выводы к пятой главе:

1. Установлено, что формирование конденсатов КТ PbS/TGA сопровождается длинноволновым сдвигом пика люминесценции КТ, в сравнении с коллоидными растворами. Длинноволновый сдвиг пика люминесценции ассоциирован с увеличением взаимодействия между КТ в конденсате.

2. Установлено, что модификация интерфейсов КТ PbS/TGA растворами галогенидов калия (KI, KBr, KCl) сопровождается улучшением диодных характеристик (n , I_0) сэндвич-структуры ИТО-КТ PbS-Al на их основе. Атомы

галогенов занимают вакантные места на интерфейсах КТ, препятствуя окислению, что, как следствие, приводит к уменьшению величины барьера Шоттки между КТ и Al электродом.

3. Галогенирование КТ PbS/TGA растворами галогенидов калия (KI, KBr, KCl) увеличивает фотоотклик сэндвич-структур ITO-КТ PbS-Al в 1.5, 2 и 2.5 раза для KCl, KBr и KI, соответственно. Увеличение фотоотклика обусловлено пассивацией атомами галогенов поверхностных дефектов, формирующих каналы безызлучательной релаксации возбуждения.

4. Модификация интерфейсов КТ PbS/TGA атомами йода сопровождается улучшением скоростных характеристик сэндвич-структур ITO-КТ PbS-Al. Йодирование интерфейсов КТ PbS приводит к уменьшению времени нарастания t_r со 130 до 85 мкс, в то время как время спада t_f уменьшается с 780 до 130 мкс. Улучшение транспорта носителей заряда обусловлено пассивацией атомами йода поверхностных дефектов, выступающих в качестве центров локализации носителей заряда.

5. Установлено, что КТ PbS являются фотосенсибилизаторами процесса продуцирования АФК, таких как супероксид, пероксид водорода и синглетный кислород. Формирование оболочки SiO₂ на поверхности КТ PbS блокирует процессы генерации супероксида и пероксида водорода. При этом оболочка SiO₂ препятствует процессу генерации синглетного кислорода, что указывает на перенос энергии как основной канал генерации синглетного кислорода.

6. Продемонстрирована, что состояния интерфейсов КТ PbS играют важную роль в процессах фотосенсибилизации АФК. Показано, что модификация интерфейсов КТ PbS атомами йода сопровождается уменьшением квантового выхода генерации супероксида и пероксида водорода. Падение квантового выхода генерации может быть обусловлено как уменьшением адсорбции молекул воды на поверхности КТ, так и пассивацией поверхностных дефектов, принимающих участие в реакциях генерации АФК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследований закономерностей размерно-зависимой люминесценции, гидрофильных коллоидных квантовых точек PbS, покрытых короткоцепочечными молекулами тиоловых пассиваторов, разработке методик управления её параметрами, а также электрофизическими и фотокаталитическими свойствами.

Получены следующие наиболее значимые результаты:

1. Установлено, что для гидрофильных квантовых точек PbS, средним размером от 2.6 до 4.9 нм, пассивированных молекулами тиогликолевой и 2-меркаптопропионовой кислот, с уменьшением среднего размера нанокристаллов от 4.5 нм до 2.5 нм пик экситонной люминесценции смещается от 1350 нм к 865 нм, при этом стоксов сдвиг возрастает до 0.32 эВ для нанокристаллов средним размером около 2.5 нм.

2. Установлено, что термическая обработка коллоидного раствора с КТ PbS/TGA сопровождается увеличением рекомбинационной составляющей в спектре их свечения.

3. Эмпирически обоснована схема фотопроцессов, определяющая размерно-зависимую экситонную и рекомбинационную люминесценцию гидрофильных КТ PbS, покрытых молекулами тиоловых пассиваторов, которая включает процесс термализации носителей заряда по квантово-размерным состояниям, процесс захвата на центр рекомбинационной люминесценции горячих носителей, каналы переноса электронных возбуждений к молекулам растворителя и фотореакции продуцирования активных форм кислорода.

4. Установлено, что дополнительная пассивация интерфейсов гидрофильных КТ PbS галогенами, а также формирование структур ядро/оболочка PbS/SiO₂, сопровождается тушением рекомбинационной люминесценции и разгоранием экситонной с ростом квантового выхода последней от 1 до 10%.

5. Для квантовых точек PbS, пассивированных молекулами тиогликолевой, 2- и 3-меркаптопропионовой кислот, методом термостимулированной люминесценции обнаружены локализованные состояния с глубинами около 0.17 и 0.25 эВ, а также продемонстрировано, что формирование оболочки SiO₂ уменьшает концентрацию локализованных состояний с глубиной около 0.17 эВ.

6. Показано, что гидрофильные КТ PbS являются фотосенсибилизаторами процесса продуцирования активных форм кислорода – супероксида, пероксида водорода, синглетного кислорода. При этом установлено, что формирование оболочки SiO₂, как и йодирование интерфейсов КТ PbS, сопровождается подавлением процессов генерации супероксида и пероксида водорода, но не препятствует процессу генерации синглетного кислорода, что указывает на перенос энергии как основной механизм генерации синглетного кислорода.

7. Продемонстрирована возможность создания эффективных фоточувствительных приёмников на основе гидрофильных КТ PbS, покрытых молекулами короткоцепочечных тиоловых пассиваторов.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1 Grevtseva I.G. Size effect features and mechanism of luminescence of colloidal PbS quantum dots, passivated with thioglycolic acid / I. Grevtseva, T. Chevychelova, O. Ovchinnikov, M. Smirnov, T. Kondratenko, V. Khokhlov, A. Zvyagin, M. Astashkina, **K. Chirkov** // Optical and Quantum Electronics – 2023. – V. 55. – P. 433.

A2 Grevtseva I.G. Thermally stimulated luminescence of PbS quantum dots with various interface passivators / I.G. Grevtseva, **K.S. Chirkov**, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.S. Perepelitsa // Journal of Luminescence. – 2024. – V. 267. – P. 120348.

A3 Ovchinnikov O.V. Photocatalytic generation of reactive oxygen species in the presence of colloidal PbS quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, T.S. Kondratenko, M.S. Smirnov, **K.S. Chirkov**, I.G. Grevtseva, D.A. Chentsov // Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry – 2025. – V. 467. – P. 116455.

A4 Гревцева И.Г. Люминесценция квантовых точек PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой, в присутствии йодида калия / И.Г. Гревцева, **К.С. Чирков**, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов // Неорганические материалы – 2024. – Т. 59, № 10. – С. 1079-1088.

A5 Гревцева И.Г. Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты / И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов, **К.С. Чирков**, О.В. Овчинников // Конденсированные среды и межфазные границы – 2023. – Т. 25, № 2. – С. 182-189.

A6 Гревцева И.Г. Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO₂ / И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов, **К.С. Чирков**, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников // Конденсированные среды и межфазные границы – 2024. – Т. 26, № 1. – С. 45-54.

A7 Перепелица А.С. Влияние поверхностного окружения на термостимулированную люминесценцию квантовых точек PbS / А.С. Перепелица,

О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, **К.С. Чирков**, С.В. Асланов // Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника-2022» – Красноярск, 2022. – С. 90-91.

A8 Смирнов М.С. Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS / М.С. Смирнов, **К.С. Чирков**, А.И. Звягин, Т.А. Чевычелова, Т.С. Кондратенко, В.Ю. Хохлов, В.Н. Дерепко, С.В. Асланов, И.Г. Гревцева // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования. Сборник тезисов II Всероссийской молодёжной конференции – Воронеж, 2022. – С. 64-65.

A9 Гревцева И.Г. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек PbS, пассивированных молекулами 2-меркаптопропионой кислоты / И.Г. Гревцева, С.В. Бормусова, К.А. Сорокина, **К.С. Чирков**, Е.А. Возгорькова // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: Сборник статей XXVI молодёжной научной школы – Казань, 2022. – С. 58-62.

A10 Гревцева И.Г. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек PbS, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты / И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, **К.С. Чирков**, Т.А. Чевычелова // XX Всероссийский молодёжный Самарский конкурс-конференция научных работ по оптике и лазерной физике, посвящённый 100-летию со дня рождения Басова. Сборник конференции – Самара, 2022. – С. 44-50.

A11 Чирков К.С. Люминесценция квантовых точек PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой в присутствии хлорида калия / **К.С. Чирков**, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, С.В. Асланов, А.И. Звягин, Т.С. Кондратенко, В.Ю. Хохлов // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. Сборник статей XXVII Молодёжной научной школы – Казань, 2023. – С. 77-80.

A12 Чирков К.С. Люминесценция коллоидных квантовых точек типа ядро-оболочка PbS/PbSe / **К.С. Чирков**, С.В. Асланов, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. Сборник статей XXVII Молодёжной научной школы – Казань, 2023. – С. 28-31.

A13 Гревцева И.Г. Влияние йодида калия на люминесцентные свойства квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты / И.Г. Гревцева, **К.С. Чирков**, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов // Невская фотоника-2023. Всероссийская научная конференция с международным участием сборник научных трудов – Санкт-Петербург, 2023. – С. 265.

A14 Чирков К.С. Люминесценция core-shell систем КТ PbS/PbSe / **К.С. Чирков**, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, С.В. Асланов, А.И. Звягин, Т.С. Кондратенко, В.Ю. Хохлов // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования. Сборник тезисов III Всероссийской молодёжной конференции – Воронеж, 2023. – С. 179-180.

A15 Чирков К.С. Вольт-амперные характеристики тонких плёнок КТ PbS в присутствии йодида калия для фотодетекторов / **К.С. Чирков**, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования. Сборник тезисов IV Всероссийской молодёжной конференции – Воронеж, 2024. – С. 219-220.

A16 Чирков К.С. Электрофизические свойства сэндвич-структур на основе конденсатов квантовых точек PbS в присутствии галогенидов калия / **К.С. Чирков**, Н.В. Королев, М.С. Смирнов // Взаимодействие сверхвысокочастотного терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: Сборник статей двенадцатой Всероссийской научной школы-семинара – Саратов, 2025. – С. 123-127.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Petryayeva E. Quantum dots in bioanalysis: A review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging / E. Petryayeva, W. Russ Algar, [et al.] // *Applied Spectroscopy* – 2013. – V. 67, №. 3. – P. 215-252.
- 2 Wong H. Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al₂O₃ and TiO₂ to the nematode *Caenorhabditis elegans* / H. Wang, R.L. Wick, B. Xing // *Environmental Pollution* – 2009. – V. 157. – P. 1171-1177.
- 3 Rayevska O.E. Synthesis and characterization of white-emitting CdS quantum dots stabilized with polyethylenimine / O.E. Rayevska, G.Y. Grodzyuk, V.M. Dzhagan, [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2010. – V. 114. – P. 22478-22486.
- 4 Priyam A. Size dependent interaction of biofunctionalized CdS nanoparticles with tyrosine at different pH / A. Priyam, A. Chatterjee, S. Das, [et al.] // *Chem. Commun.* – 2005. – V. 32. – P. 4122-4124.
- 5 Peng J. Water-soluble Ag₂S quantum dots for near-infrared fluorescence imaging in vivo / J. Peng, C.-N. Zhu, Z.-L. Zhang, [et al.] // *Biomaterials* – 2012. – V. 33, №. 20. – P. 5130-5135.
- 6 Jin Z. Detecting trap states in planar PbS colloidal quantum dot solar cells / Z. Jin, A. Wang, Q. Zhou, [et al.] // *Scientific Reports* – 2016. – V. 6. – P. 37106.
- 7 Sun L. Bright infrared quantum-dot light-emitting diodes through inter-dot spacing control / L. Sun, J.J. Choi, D. Stachnik, [et al.] // *Nature Nanotechnology* – 2012. – V. 7, №. 6. – P. 369-373.
- 8 Yin Y. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface / Y. Yin, P. Alivisatos // *Nature* – 2005. – V. 437. – P. 664-670.
- 9 Ruiz D. Ag/Ag₂S Nanocrystals for High Sensitivity Near-Infrared Luminescence Nanothermometry / D. Ruiz, B. del Rosal, M. Acebrón [et. al] // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – V. 27, № 6. – P. 1604629-1-9.
- 10 Cerón E.N. Hybrid Nanostructures for High-Sensitivity Luminescence Nanothermometry in the Second Biological Window / E.N. Cerón, D.H. Ortgies, B. del Rosal [et al.] // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27. – P. 4781-4787.

11 Xu S. pH-sensitive photoluminescence for aqueous thiol-capped CdTe nanocrystals / S. Xu, C. Wang, H. Zhang [et al.] // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – P. 315703-1-12.

12 Franke M. Immobilization of pH-sensitive CdTe quantum dots in a poly(acrylate) hydrogel for microfluidic applications / M. Franke, S. Leubner, A. Dubavik [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – V. 12. – P. 314-1-8.

13 Etienne M. Third-order nonlinear optical properties of a cadmium sulfide dendrimer nanocomposites / M. Etienne, A. Biney, A.D. Walser [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – № 18. – P. 181913.

14 Gao Y. Large nonlinear optical properties of semiconductor quantum dot arrays embedded in an organic medium / Y. Gao, N.Q. Huong, J.L. Birman, [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 96, № 9. – P. 4839-4842.

15 Karimzadeh R. Thermal nonlinear refraction properties of Ag₂S semiconductor nanocrystals with its application as a low power optical limiter / R. Karimzadeh, H. Aleali, N. Mansor, [et al.] // *Optics Communications* – 2011. – V. 284. – P. 2370-2375.

16 Zhang H. Quantum-dot and organic hybrid tandem light-emitting diodes with multi-functionality of full-color-tunability and white-light-emission / H. Zhang, Q. Su, S. Chen // *Nature Communications*. – 2020. – V. 11. – P. 2826-1-8.

17 Mohammadzadeh A. Resonance fluorescence of a hybrid semiconductor-quantum-dot–metal-nanoparticle system driven by a bichromatic field / A. Mohammadzadeh, M.F. Miri // *Physical Review B*. – 2019. – V. 99. – P. 115440-1-10.

18 Davidson-Hall T. Perspective: Toward highly stable electroluminescent quantum dot light-emitting devices in the visible range / T. Davidson-Hall, H. Aziz // *Applied Physics Letters*. – 2020. – V. 116, № 1 – P. 010502-1-6.

19 El-Kemary M. Photoinduced interaction of CdSe quantum dot with coumarins / M. El-Kemary, M. Gaber, Y.S. El-Sayed [et. al] // *Journal of Luminescence*. – 2015. – V. 159. – P. 26-31.

20 Gu Y. Ultrasmall near-infrared Ag₂Se quantum dots with tunable fluorescence for in vivo imaging / Y. Gu, R. Cui, Z. Zhang, [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134, № 1. – P. 79-82.

21 Shi L. Near-infrared Ag₂Se quantum dots with distinct absorption features and high fluorescence quantum yields / L. Shi, C. Zhu, H. He, [et al.] // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – P. 38183-38186.

22 Sahu A. Quantum confinement in silver selenide semiconductor nanocrystals / A. Sahu, A. Khare, D.D. Deng, [et al.] // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – P. 5458-5460.

23 Vossmeier T. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy and reversible absorbance shift / T. Vossmeier L. Katsikas, M. Giersig, [et al.] // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – P. 7665-7673.

24 Chepic D.I. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix / D.I. Chepic, Al. L. Efros, A.I. Ekimov, [et al.] // J. Lumin. – 1990. – V. 47, № 3. – P. 113-127.

25 Kobayashi Y. Effect of surface defects on auger recombination in colloidal CdS quantum dots / Y. Kobayashi, T. Nishimura, H. Yamaguchi, [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. – 2011. – V. 2. – P. 1051-1055.

26 Nandakumar P. Optical absorption and photoluminescence studies on CdS quantum dots in Nafion / P. Nandakumar, C. Vijayan, Y.V.J.C. Murti // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – P. 1509-1514.

27 Aboulaich A. One-pot noninjection route to CdS quantum dots via hydrothermal synthesis / A. Aboulaich, D. Billaud, M. Abyan, [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2012. – V. 4. – P. 2561-2569.

28 Majumder M. Study of steady state and time resolved photoluminescence of thiol capped CdS nanocrystalline powders dispersed in N,N-dimethylformamide / M. Majumder, S. Karan, B. Mallik // J. Lumin. – 2011. – V. 131, № 12. – P. 2729-2802.

29 Nguyen D.H. Addressing optical dynamics in CdS quantum dots through composition regulation strategy / D.H. Nguyen, J.S. Kim, S.H. Kim, [et al.] // J. All. and Comp. – 2024. – V. 977. – P. 173436.

30 Weidman M.C. Monodisperse, air-stable PbS nanocrystals via precursor stoichiometry control / M.C. Weidman, M.E. Beck, R.S. Hoffman, [et al.]// ACS Nano – 2014. – V. 8, № 6. – P. 6363-6371.

31 Han N. Quantum dots in glasses: Size-dependent Stokes shift by lead chalcogenide / N. Han, C. Liu, Z. Zhao, [et al.] // Int. J. App. Glass. Science – 2015. – V. 6, № 4. – P. 339-344.

32 Litvin A.P. Size and temperature dependencies of the low-energy electronic structure of PbS quantum dots / A.P. Litvin, P.S. Parfenov, E.V. Ushakova, [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118, № 35. – P. 20721-20726.

33 Huang X. Energy transfer process and temperature-dependent photoluminescence of PbS quantum dot-doped glasses / X. Huang, P. Zixing, Q. Guo, [et al.] // J Am Ceram Soc. – 2018. – V. 102, № 6. – P. 3391-3401.

34 Torres-Gomez N. Absorption and emission in the visible range by ultra-small PbS quantum dots in the strong quantum confinement regime with S-terminated surfaces capped with diphenylphosphine / N. Torres-Gomez, D.F. Garcia-Gutierrez, A.R. Lara-Canche, [et al.] // J. All. And Comp. – 2021. – V. 860. – P. 158443–158454.

35 Li H. Elucidating the mechanisms of the large Stokes shift in isolated and coupled PbS quantum dots / H. Li, C. Ding, N. Oguri, [et al.] // J. of Phys. Chem. C. – 2024. – V. 128, № 21. – P. 8732-8740.

36 Пономаренко В.П. Фотосенсоры на основе коллоидных квантовых точек / В.П. Пономаренко, В.С. Попов, И.А. Шуклов и др. // Успехи химии – 2024. – Т. 93, № 4. – RCR5113.

37 Пономаренко В.П. Фотоэлектроника на основе квазиульмерных структур / В.П. Пономаренко, В.С. Попов, С.В. Попов // Успехи прикладной физики – 2021. – Т. 9, № 1. – С. 25.-67.

- 38 Saran R. Lead sulphide nanocrystal photodetector technologies / R. Saran, R. Curry // *Nature Photon.* – 2016. – V. 10. – P. 81–92.
- 39 Bera D. Quantum dots and their multimodal applications: a review / D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, [et al.] // *Materials* – 2010. – V. 3, № 4. – P. 2260-2345.
- 40 Шуклов И.А. Коллоидные квантовые точки халькогенидов свинца для фотоэлектрических устройств / И.А. Шуклов, В.Ф. Разумов // *Успехи химии* – 2020. – Т. 29, № 3. – С. 379-391.
- 41 Scanlon W.W. Recent advances in the optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys / W.W. Scanlon // *J. Phys. Chem. Solid* – 1959. – V. 8 – P. 423-428.
- 42 Литвин А.П. Исследование кинетики люминесценции квантовых точек сульфида свинца / А.П. Литвин, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова, [и др.] // *Научно-технич. вестник информ. технологий, механики и оптики.* – 2012. – №5. – С. 32-38.
- 43 Zamberlan F. Stable DHLA-PEG capped PbS quantum dots: from synthesis to near-infrared biomedical imaging / F. Zamberlan, L. Turyanska, A. Patane, [et al.] // *J Matter. Chem. B* – 2018. – V. 6. – P. 550-555.
- 44 Sun J. Lead sulfide near-infrared quantum dot bioconjugates for targeted molecular imaging / J. Sun, M.-Q. Zhu, K. Fu, [et al.] // *International Journal of Nanomedicine* – 2007. – V. 2, № 2. – P. 235-240.
- 45 Jin T. Applications of highly bright PbS quantum dots to non-invasive near-infrared fluorescence imaging in the second optical window / T. Jin, Y. Imamura // *ECS J Solid State Science Tech* – 2016. – V. 5, № 1. – P. 3138-3145.
- 46 Nakane Y. Aqueous synthesis of glutathione-coated PbS quantum dots with tunable emission for non-invasive fluorescence imaging in the second near-infrared biological window (1000–1400 nm) / Y. Nakane, Y. Tsukasaki, T. Sakata, [et al.] // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 7584-7586.
- 47 Tsukasaki Y. A short-wavelength infrared emitting multimodal probe for non-invasive visualization of phagocyte cell migration in living mice / Y. Tsukasaki, A. Komatsuzaki, Y. Mori, [et al.] // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 92. – P. 14356-14359.

48 Hu R. PEGylated phospholipid micelle-encapsulated near-infrared PbS quantum dots for in vitro and in vivo bioimaging / R. Hu, W.C. Law, G. Lin, [et al.] // *Theranostics* – 2012. – V. 2. – P. 723–733.

49 Truong L. Differential stability of lead sulfide nanoparticles influences biological responses in embryonic zebrafish / L. Truong, I.S. Moody, D.P. Stankus, [et al.] // *Arch. Toxicol.* – 2011. – V. 85. – P. 787–798.

50 Yin Q. High efficiency luminescence from PbS quantum dots embedded glasses for near-infrared light emitting diodes / Q. Yin, W. Zhang, Y. Zhou, [et al.] // *Journal of Luminescence* – 2022. – V. 250. – P. 119065.

51 Supran G.J. High-performance shortwave-infrared light-emitting devices using core-shell (PbS–CdS) colloidal quantum dots / G.J. Supran, K.W. Song, G.W. Hwang, [et al.] // *Advanced Materials* – 2015. – V. 27, № 8. – P. 1437-1442.

52 Yang X. Iodide capped PbS/CdS core-shell quantum dots for efficient long-wavelength near-infrared light-emitting diodes / X. Yang, F. Ren, Y. Wang, [et al.] // *Scientific Reports* – 2017. – V. 7. – P. 14741.

53 Aldana J. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols / J. Aldana, Y.A. Wang, X. Peng // *Journal of the American Chemical Society.* – 2001. – V. 123, № 36. – P. 8844-8850.

54 Smirnov M.S. Decay of electronic excitations in colloidal thioglycolic acid (TGA)-capped CdS/ZnS quantum dots / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, S.A. Tikhomirov, [et al.] // *J Nanopart Res* – 2017. – V. 19. – P. 376.

55 Lin J.C. The Pb-S (lead-sulfur) system / J.C. Lin, R.C. Sharma, Y.A. Chang // *Bull. Alloy Phase Diagr.* – 1986. – V. 7, № 4. – P. 374-381.

56 Sadovnikov S.I. Nonstoichiometric distribution of sulfur atoms in lead sulfide structure / S.I. Sadovnikov, A.A. Rempel // *Doklady Physical Chemistry* – 2009. – V. 428, № 1. – P. 167–171.

57 Dantas N.O. Radiative versus nonradiative optical processes in PbS nanocrystals / N.O. Dantas, P.M.N. de Paula, R.S. Silva, [et al.] // *J. App. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 24308.

58 Hu J. The influence of exposed surface on trap state of PbS quantum dots / J. Hu, X. He, H. Pu, [et al.] // *Superlattices and Microstructures* – 2020. – V. 145. – P. 106616.

59 Fernee M.J. Highly efficient luminescence from a hybrid state found in strongly quantum confined PbS nanocrystals / M.J. Fernee, E. Thomsen, P. Jensen, [et al.] // *Nanotech.* – 2006. – V. 17. – P. 956-962.

60 Kim D. Photoluminescence properties related to localized states in colloidal PbS quantum dots / D. Kim, T. Kuwabara, M. Nakayama // *J. Lumin.* – 2006. – V. 119–120 – P. 214–218.

61 Konstantatos G. PbS colloidal quantum dot photoconductive photodetectors: transport, traps, and gain / G. Konstantatos, E.H. Sargent // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 173505.

62 Hwang G.W. Identifying and eliminating emissive sub-bandgap states in thin films of PbS nanocrystals / G.W. Hwang, D. Kim, J.M. Cordero, [et al.] // *Advanced Materials* – 2015. – V. 27, № 30. – P. 4481-4486.

63 Екимов А.И. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников / А.И. Екимов, А.А. Онущенко // *Письма в ЖЭТФ* – 1981. – Т. 34, № 6. – С. 363-366.

64 Ekimov A.I. Donor-like exciton in zero-dimension semiconductor structures / A.I. Ekimov, Al.L. Efros, M.G. Ivanov [et al.] // *Solid State Communications.* – 1989. – V. 69, № 5. – P. 565-568.

65 Ekimov A.I. Quantum-size stark effect in semiconductor microcrystals / A.I. Ekimov, Al.L. Efros, T.V. Shubina, A.P. Skvortsov // *Journal of Luminescence.* – 1990. – V. 46, № 2. – P. 97-100.

66 Itoh T. Polaron and exciton-phonon complexes in CuCl nanocrystals / T. Itoh, M. Nishijima, A.I. Ekimov [et al.] // *Physical Review Letters.* – 1995. – V. 74, № 6. – P. 1645-1648.

- 67 Ekimov A.I. Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix / A. I. Ekimov // *Journal of Luminescence*. – 1996. – V. 70, № 1-6. – P. 1-20.
- 68 Rossetti R. Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous CdS colloids / R. Rossetti, L. Brus // *J. Phys. Chem.* – 1982. – V. 86. – P. 4470-4472.
- 69 Rossetti R. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution / R. Rossetti, S. Nakahara, L.E. Brus // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 79. P. 1086-1088.
- 70 Эфрос Ал.Л. Межзонное поглощение в полупроводниковом шаре / Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос // *Физика и техника полупроводников*. – 1982. – Т. 16. № 5. – С. 1209-1214.
- 71 Brus L.E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state / L.E. Brus // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 80. – P. 4403-4409.
- 72 Brus L.E. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory / L.E. Brus // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90, № 12. – P. 1555-2560.
- 73 Kayanuma Y. Wannier exciton in microcrystals / Y. Kayanuma // *Solid State Comm.* – 1986. – V. 59, № 6. – P. 405-408.
- 74 Kayanuma, Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape / Y. Kayanuma // *Physical Review B*. – 1988. – V. 38, № 14. – P. 9797-9805.
- 75 Bryant G.W. Surface effects on capped and uncapped nanocrystals / G.W. Bryant, W. Jaskolski // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – V. 109. – P. 19650-19656.
- 76 Kilina S. Effect of surface ligands on optical and electronic spectra of semiconductor nanoclusters / S. Kilina, S. Ivanov, S. Tretiak // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 7717-7726.
- 77 Protesescu L. Atomistic description of thiostannate-capped CdSe nanocrystals: retention of four-coordinate SnS₄ motif and preservation of Cd-rich

stoichiometry / L. Protesescu, M. Nachttegaal, O. Voznyy, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 1862-1874.

78 Vorokh A.S. Atomic structure of cadmium sulfide nanoparticles / A.S. Vorokh, A.A. Rempel // *Phys. Solid State* – 2007. – V. 49, №. 1. – P. 148-153.

79 Vorokh A.S. Disordered structure and the shape of nanoparticles of cadmium sulfide CdS / A.S. Vorokh, A.A. Rempel // *Dokl. Phys.* – 2007. – V. 52, №. 4. – P. 200-203.

80 Zhao Z. Tuning the crystal structure and electronic states of Ag₂Se: structural transitions and metallization under pressure / Z. Zhao, S. Wang, A.R. Oganov, [et al.] // *Phys. Rev. B* – 2014 – V. 89. – P. 180102.

81 Lee C. Effect of nonstoichiometry on the thermoelectric properties of a Ag₂Se alloy prepared by a mechanical alloying process / C. Lee, Y.-H. Park, H. Hashimoto // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 024920.

82 Chand S. Morphological and optical study of Ag₂Se quantum dots / S. Chand, D. Sharma, V. Sharma, [et al.] // *AIP Pub.* – 2018. – V. 2009. – P. 020026.

83 Zhang Z. Highly efficient Ag₂Se quantum dots blocking layer for solid-state dye-sensitized solar cells: Size effects on device performances / Z. Zhang, Y. Yang, J. Gao, [et al.] // *Mater. Today Energy* – 2018. – V. 7. – P. 27-36.

84 Nibret Y.T. Size-dependent solvatochromism of CdS nanoparticles: Experimental absorption and fluorescence analyses / Y.T. Nibret, E.T. Mengesha, A.T. Mengesha, [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2023. – V. 1291 – P. 136041.

85 Chestnoy N. Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state / N. Chestnoy, T.D. Harris, R. Hull, [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90, № 15. – P.3393-3399.

86 Yu W.W. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals / W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng // *Chemistry of Materials.* – 2003. – V. 15, № 14. – P. 2854-2860.

87 Henglein A. Photo-degradation and fluorescence of colloidal-cadmium sulfide in aqueous solution / A. Henglein // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1982. – V. 86, №. 4. – P. 301-305.

88 Hines M.A. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals / M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 468-471.

89 Morris-Cohen A.J. The effect of a common purification procedure on the chemical composition of the surfaces of CdSe quantum dots synthesized with trioctylphosphine oxide / A.J. Morris-Cohen, M.D. Donakowski, K.E. Knowles, [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2010. – V. 114. – P. 897-906.

90 Fernandez, J.R.L. Optical investigation of the red band emission of CdS nanoparticles / J.R.L. Fernandez, M.de Souza-Parise, P.C. Morais // *Surface Science.* – 2007. – V. 601, № 18. – P. 3805-3808.

91 Ekimov A.I. Spectra and decay kinetics of radiative recombination in CdS microcrystals / A.I. Ekimov, I.A. Kudryavtsev, M.G. Ivanov, [et al.] // *Journal of luminescence.* – 1990. – V. 46. – P. 83-95.

92 Ремпель А.А. Квантовые точки: современные методы синтеза и оптические свойства / А.А. Ремпель, О.В. Овчинников, И.А. Вайнштейн и др. // *Успехи химии* – 2024. – Т. 4. – С. 93.

93 Murray C.B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites / C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 8706-8715.

94 Zhou C. Synthesis and characterization of Eu³⁺-doped CdS quantum dots by a single-step aqueous method / C. Zhou, J. Song, X. Zhang, [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2016. – V. 16. – P. 3848-3851.

95 Deka K. Microstructure analysis of chemically synthesized wurtzite-type CdS nanocrystals / K. Deka, M.P.C. Kalita // *Pramana – J. Phys.* – 2016. – V. 86, №. 5. – P. 1119-1126.

96 Yin S. The effects of particle concentration and surface charge on the oriented attachment growth kinetics of CdTe nanocrystals in H₂O / S. Yin, F. Huang, J. Zhang // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – V. 115. – P. 10357-10364.

- 97 Eychmüller A. Fluorescence mechanism of highly monodisperse Q-sized CdS colloids / A. Eychmüller, A. Hässelbarth, L. Katsikas, [et al.] // *J. Lumin.* – 1991. – V. 48-49. – P. 745-749.
- 98 Manna L. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals / L. Manna, D.J. Milliron, A. Meisel, [et al.] // *Nat. Mater.* – 2003. – V. 2. – P. 382-385.
- 99 Das T.K. Room temperature synthesis of NIR emitting Ag₂S nanoparticles through aqueous route and its influence on structural modulation of DNA / T.K. Das, S. Karmakar, S. Maiti, [et al.] // *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2020. – V. 227. – P. 117536.
- 100 Ding C. Near-infrared fluorescent Ag₂S nanodot-based signal amplification for efficient detection of circulating tumor cells / C. Ding, C. Zhang, X. Yin, [et al.] // *Anal. Chem.* – 2018. – V. 90. – P. 6702-6709.
- 101 Veamatahau A. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: Relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states / A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifer, [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 2850-2858.
- 102 Hässelbarth A. Detection of shallow electron traps in quantum sized CdS by fluorescence quenching experiments / A. Hässelbarth, A. Eychmüller, H. Weller // *Chemical Physics Letters.* – 1993. – V. 203, № 2-3. – P. 271-276.
- 103 Nirmal M. Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots / M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* - 1995. - V.75, N.20. - P.3728-3731.
- 104 Efros Al.L. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states / Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, [et. al] // *Physical Review B.* – 1996. – V. 54, N.5. – P. 4843-4856.
- 105 El-Ballouli A.O. Quantum confinement-tunable ultrafast charge transfer at the PbS quantum dot and phenyl-C61-butyric acid methyl ester interface / A.O. El-Ballouli, E. Alarousu, M. Bernardi, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 6952-6959.

- 106 Kang. I. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots. / I. Kang, F.W. Wise // *J. Opt. Soc. Am.* – 1997. – V. 14, № 7 – P. 1632–1646.
- 107 Moreels I. Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots / I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, [et al.] // *ACS Nano* – 2009. – V. 3, №. 10. – P. 3023-3030.
- 108 Cademartiri L. Size-dependent extinction coefficients of PbS quantum dots / L. Cademartiri, E. Montanari, G. Calestani, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 10337-10346.
- 109 Silva R.S. Atomic force microscopy and optical characterization of PbS quantum dots grown in glass matrix / R.S. Silva, F. Qu, A.M. Alcalde, [et al.] // *Microelectronics J.* – 2003. –V. 34. – P. 647-649.
- 110 Sewall S.L. State-resolved studies of biexcitons and surface trapping dynamics in semiconductor quantum dots / S.L. Sewall, R.R. Cooney, K.E.H. Anderson [et al.] // *The Journal of Chemical Physics.* – 2008. – V. 129. – P. 084701-1-3.
- 111 Kambhampati P. On the kinetics and thermodynamics of excitons at the surface of semiconductor nanocrystals: Are there surface excitons? / P. Kambhampati // *Chemical Physics.* – 2015. – V. 446. – P. 92-107.
- 112 Voznyy O. Origins of stokes shift in PbS nanocrystals / O. Voznyy, L. Levina, F. Fan, [et al.] // *Nano Lett.* – 2017. – V. 17, №. 12. – P. 7191-7195.
- 113 Demchenko D.O. Optical transitions and nature of stokes shift in spherical CdS quantum dots / D.O. Demchenko, L.W. Wang // *Phys. Rev. B* – 2006. – V. 73. – P. 155326.
- 114 Clark S.W. Resonant energy transfer in PbS quantum dots / S.W. Clark, J.M. Harbold, F.W. Wise // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 7302–7305.
- 115 Гапоненко М.С. Люминесценция нанокристаллов сульфида свинца в матрице из силикатного стекла / М.С. Гапоненко, К.В. Юмашев, А.А. Онущенко // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2010. – Т. 77, № 5. – С. 720–724.

116 Gaponenko M.S. Temperature-dependent photoluminescence of PbS quantum dots in glass: Evidence of exciton state splitting and carrier trapping / M.S. Gaponenko, A.A. Lutich, N.A. Tolstik, [et al.] // *Phys. Rev. B* – 2010. – V. 82. – P. 125320.

117 Kirkwood N. Finding and fixing traps in II–VI and III–V colloidal quantum dots: the importance of Z-type ligand passivation / N. Kirkwood, J.O.V. Monchen, R.W. Crisp, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V.140, N.46 – P.15712–15723.

118 Aharoni A. Long-range electronic-to-vibrational energy transfer from nanocrystals to their surrounding matrix environment / A. Aharoni, D. Oron, U. Banin, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – P. 057404.

119 Gaponenko M.S. Temperature-dependent photoluminescence Stokes shift in PbS quantumdots / M.S. Gaponenko, N.A. Tolstik, A.A. Lutich, [et al.] // *Physica E* – 2013. – V. 53. – P. 63-65.

120 Bakueva L. PbS quantum dots with stable efficient luminescence in the near-IR spectral range / L. Bakueva, I. Gorelikov, S. Musikhin, [et al.] // *Adv. Mat.* – 2004. – V. 16, № 11. – P. 926-929.

121 Gilmore R.H. Epitaxial dimers and auger-assisted detrapping in PbS quantum dot solids / R.H. Gilmore, Y. Liu, W. Wu, [et al.] // *Matter* – 2019. – V. 1, №1. – P. 250–265.

122 Greden M. Photoluminescence quantum yield of PbS nanocrystals in colloidal suspensions / M. Greben, A. Fucikova, J. Valenta // *J. App. Phys.* – 2015. – V. 117. – P. 144306.

123 Садовников С.И. Синтез стабильного коллоидного раствора наночастиц PbS / С.И. Садовников, Ю.В. Кузнецова, А.А. Ремпель // *Неорг. Мат.* – 2014. – Т. 50, № 10. – С. 1049-1056.

124 Ma Q.-F. Photostability comparison of CdTe and CdSe/CdS/ZnS quantum dots in living cells under single and two-photon excitations / Q.-F. Ma, J.-Y. Chen, X. Wu [et al.] // *Journal of Luminescence.* – 2011. – V. 131, Iss. 11. – P. 2267-2272.

125 Reineck P. Brightness and photostability of emerging red and near-IR fluorescent nanomaterials for bioimaging / P. Reineck, A. Francis, A. Orth [et al.] // *Advanced Optical Materials*. – 2016. – V. 4. – P. 1549-1557.

126 Hanaki K. Semiconductor quantum dot/albumin complex is a long-life and highly photostable endosome marker / K. Hanaki, A. Momo, T. Oku [et al.] // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. – 2003. – V. 302. – P. 496-501.

127 Basit M.A. Superior ZnS deposition for augmenting the photostability and photovoltaic performance of PbS quantum-dot sensitized solar cells / M.A. Basit, F. Mughal, M. Muhyuddin, [et al.] // *Chemical Physics Letters* – 2019. – V. 731, № 16. – P. 136572.

128 Sfaelou S. Micro-Raman, photoluminescence and photocurrent studies on the photostability of quantum dot sensitized photoanodes / S. Sfaelou, A.G. Kontos, P. Falaras, [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* – 2014. – V. 275, № 1. – P. 127-133.

129 Pal B.N. ‘Giant’ CdSe/CdS Core/Shell nanocrystal quantum dots as efficient electroluminescent materials: strong influence of shell thickness on light-emitting diode performance / B.N. Pal, Y. Ghosh, S. Brovelli, [et al.] // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 331-336.

130 Dahan P. Properties of the intermediately bound α -, β - and γ -excitons in ZnO:Cu / P. Dahan, V. Fleurov, P. Thurian, [et al.] // *J. Phys.: Condensed Matter*. – 1998. – V. 10(9). – P. 2007-2019.

131 Kim D. Impact of stoichiometry on the electronic structure of PbS quantum dots / D. Kim, D.-H. Kim, J.-H. Lee, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 196802.

132 Ip A.H. Hybrid passivated colloidal quantum dot solids / A.H. Ip, S.M. Thon, S. Hoogland, [et al.] // *Nature Nanotech.* – 2012. – V. 7. – P. 577–582.

133 Milliron D.J. The surface plays a core role / D.J. Milliron // *Nature Materials* – 2014. – V. 13. – P. 772-773.

134 Konstantatos G. Engineering the temporal response of photoconductive photodetectors via selective introduction of surface trap states / G. Konstantatos, L. Levina, A. Fischer, [et al.] // Nano Lett. – 2008. – V. 8. – P. 1446-1450.

135 Bozyigit D. Quantification of deep traps in nanocrystal solids, their electronic properties, and their influence on device behavior / D. Bozyigit, S. Volk, O. Yarema, [et al.] // Nano Lett. – 2013. – V. 13. – P. 5284-5288.

136 Bozyigit D. Deep level transient spectroscopy (DLTS) on colloidal-synthesized nanocrystal solids / D. Bozyigit, M. Jakob, O. Yarema, [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2013. – V. 5. – P. 2915-2919.

137 Nagpal P. Role of mid-gap states in charge transport and photoconductivity in semiconductor nanocrystal films / P. Nagpal, V.I. Klimov // Nature Commun. – 2011. – V. 2. – P. 486.

138 Katsaba A.V. Surface states effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals / A.V. Katsaba, S.A. Ambrozevich, A.G. Vitukhnovsky, [et al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 113. – P. 184306.

139 Bros A.J.J. Theory of thermoluminescence / A.J.J. Bros // Radiation Measurements – 2007. – V. 41. – P. 45-56.

140 Кацаба А.В. Характеризация дефектов в коллоидных нанокристаллах CdSe модифицированным методом термостимулированной люминесценции / А.В. Кацаба, [и др.] // Физика и техника полупроводников – 2013. – Т. 47, №. 10. – С. 1339-1343.

141 Иевле В.М. Фотостимулированное формирование центров антистосовой люминесценции в ионно-ковалентных кристаллах / В.М. Иевлев, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, [и др.] // Доклады академии наук – 2006. – Т. 409, №. 6. – С. 756-758.

142 Hou B. Red green blue emissive lead sulfide quantum dots: heterogeneous synthesis and applications / B. Hou, Y. Cho, B.-S. Kim, [et al.] // J. Mater. Chem. C – 2017. – V. 5. – P. 3692-3698.

143 Liu M. Controlled steric hindrance enables efficient ligand exchange for stable, infrared-bandgap quantum dot inks / M. Liu, F. Che, O. Voznyy, [et al.] // ACS Energy Letters – 2019. – V. 4. – P. 1225-1230.

144 Underwood D.F. Ultrafast carrier dynamics in CdSe nanocrystals determined by femtosecond fluorescence upconversion spectroscopy / D.F. Underwood, T. Kippeny, S.J. Rosenthal // J. Phys. Chem. B – 2001. – V. 105. – P. 436-443.

145 Vempati S. Sensitive surface states and their passivation mechanism in CdS quantum dots / S. Vempati, Y. Ertas, T. Uyar, [et al.] // J. Phys. Chem. B – 2006. – V. 117, №. 41. – P. 21609-21618.

146 Skurlov I.D. Optical properties, morphology, and stability of iodide-passivated lead sulfide quantum dots / I.D. Skurlov, I.G. Korzhenevskii, A.S. Murdrak, [et al.] // Materials – 2019. – V. 12. – P. 3219.

147 Ning Z. Air-stable n-type colloidal quantum dot solids / Z. Ning, O. Voznyy, J. Pan, [et al.] // Nature Materials – 2014. – V. 13. – P. 822-828.

148 Tang J. Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation / J. Tang, K.W. Kemp, S. Hoogland, [et al.] // Nature Materials – 2011. – V. 10. – P. 765-771.

149 Luther J.M. Structural, optical, and electrical properties of self-assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1,2-ethanedithiol / J.M. Luther, [et al.] // ACS Nano – 2008. – V. 2. – P. 271-280.

150 Law M. Structural, optical, and electrical properties of PbSe nanocrystal solids treated thermally or with simple amines / M. Law, [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 5974-5985.

151 McBride J. Structural basis for near unity quantum yield core/shell nanostructures / J. McBride, J. Treadway, L.C. Feldman, [et al.] // Nano Lett. – 2006. – V. 6. – P. 1496-1501.

152 Dabbousi B.O. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites / B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, [et al.] // J. Phys. Chem. B – 1997. – V. 101. – P. 9463-9475.

153 Reineck Ph. Fluorescent Nanomaterials for Bioimaging: Considerations of Particle Brightness, Photostability, and Size / Ph. Reineck, M. Torelli // *Material Matters*. – 2019. – V. 14, № 2. – P. 57.

154 Kudo A. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting / A. Kudo, Y. Miseki // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – P. 253-278.

155 Bai S. Defect engineering in photocatalytic materials / S. Bai, N. Zhang, C. Gao, [et al.] // *Nano Energy* – 2018. – V. 53. – P. 296-336.

156 Li H. Oxygen vacancy-mediated photocatalysis of BiOCl: reactivity, selectivity and perspectives / H. Li, J. Li, Z. Ai, [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – P. 122-138.

157 Nowotny J. Defect chemistry and defect engineering of TiO₂-based semiconductors for solar energy conversion / J. Nowotny, M.A. Alim, T. Bak, [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – P. 8424-8442.

158 Nakamura I. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal / I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, [et al.] // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2000. – V. 161. – P. 205-212.

159 Polarz S. On the role of oxygen defects in the catalytic performance of zinc oxide / S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45, № 18. – P. 2965-2969.

160 Thompson T.L. TiO₂-based photocatalysis: surface defects, oxygen and charge transfer / T.L. Thompson, J.T. Yates // *Top. Catal.* – 2005. – V. 35. – P. 197-210.

161 Li Y. Size dependence and microstructural defects on highly photocatalytic activity based on multisized CdTe quantum dots sensitized TiO₂ / Y. Li, Y. Han, X. Song, [et al.] // *Surf. Interface Anal.* – 2019. – V. 51, № 10. – P. 968-981.

162 Shuang S. Efficient photocatalysis with graphene oxide/Ag/Ag₂S-TiO₂ nanocomposites under visible light irradiation / S. Shuang, R. Lv, X. Cui, [et al.] // *RCS Adv.* – 2018. – V. 8. – P. 5784-5791.

163 Zhu L. Ag₂Se modified TiO₂ heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic performance / L. Zhu, J.Y. Tang, J.Y. Fan, [et al.] // *Kor. J. Mater.* – 2021. – V. 31, № 12. – P. 657-664.

164 Changanauqui K. ZnO/TiO₂/Ag₂Se nanostructures as photoelectrocatalysts for the degradation of oxytetracycline in water / K. Changanauqui, E. Brillas, H. Alarcon, [et al.] // *Electrochim Acta* – 2020. – V. 331. – P. 135194.

165 Liu X.Y. Efficient defect-controlled photocatalytic hydrogen generation based on near-infrared Cu-In-Zn-S quantum dots / X.Y. Liu, G. Zhang, H. Chen, [et al.] // *Nano Res.* – 2018. – V. 11. – P. 1379-1388.

166 Kim W.D. Role of surface states in photocatalysis: study of chlorine-passivated CdSe nanocrystals for photocatalytic hydrogen generation / W.D. Kim, J.H. Kim, S. Lee, [et al.] // *Chem. Mater.* – 2016. – V. 28, № 3. – P. 962-968.

167 Chabra V. PANI/PbS QD nanocomposite structure for visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine 6G / V. Chabra, R. Kaur, M. Walia, [et al.] // *Environ. Res.* – 2020. – V. 186. – P. 109615.

168 Ajibade P.A. Lead sulphide nanoparticles as photocatalyst for the degradation of methylene blue: effects of pH, time, adsorption kinetics and recyclability studies / P.A. Ajibade, T.B. Mbuyazi, A.E. Oluwalana // *J. Inorg. Organ. Polym.* – 2021. – V. 31. – P. 2197-2208.

169 Tsipotan A.S. Comparative analysis of methods for enhancement of the photostability of CdTe@TGA QD colloid solutions / A.S. Tsipotan, M.A. Gerasimova, S.P. Polyutov, [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2017. – V. 121, № 23. – P. 5876-5881.

170 Ma J. Photochemical instability of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solution and living cells: process and mechanism / J. Ma, J.-Y. Chen, Y. Zhang [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111, Iss. 41. – P. 12012-12016.

171 Nida D.L. Photostability of quantum dots with amphiphilic polymer-based passivation / D.L. Nida, N. Nitin, W.W. Yu, V.L. Colvin, R. Richards-Kortum // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19, № 3. – Art. 035701.

172 Widengreny J. Mechanisms of photobleaching investigated by fluorescence correlation spectroscopy / J. Widengreny, R. Rigler // *Bioimaging.* – 1996. – V. 4. – P. 149-157.

173 Ellis A.B. Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes / A.B. Ellis, S.W.

Kaiser, J.M. Bolts, [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – V. 99, № 9. – P. 2839-2848.

174 Hodes G. Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes / G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen // *Nature*. – 1976. – V. 261. – P. 403-404.

175 Wang K. On the stability of CdSe quantum dot-sensitized solar cells / K. Wang, W. He, L. Wu, [et al.] // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4, Iss. 30. – P. 15702-15708.

176 Sun Y.H. Photostability and pH sensitivity of CdSe/ZnSe/ZnS quantum dots in living cells / Y.H. Sun, Y.S. Liu, P.T. Vernier [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – P. 4469-4476.

177 Ma J. Photostability of thiol-capped CdTe quantum dots in living cells: the effect of photo-oxidation / J. Ma, J.Y. Chen, J. Guo, [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – P. 2083-2089.

178 Reda S.M. Enhance efficiency of solar cell using luminescence PbS quantum dots concentrators / S.M. Reda // *J Fluoresc* – 2015. – V. 25. – P. 631-639.

179 Chuang C.-H. M. Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering / C.-H. M. Chuang, P.R. Brown, V. Bulovic, [et al.] // *Nature Materials* – 2014. – V. 13. – P. 796-801.

180 Choi H. Steric-hindrance-driven shape transition in PbS quantum dots: understanding size-dependent stability/ H. Choi, J.-H. Ko, Y.-H. Kim, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 5278–5281.

181 Liu J. The non-oxidative dissolution of galena nanocrystals: Insights into mineral dissolution rates as a function of grain size, shape, and aggregation state / J. Liu, D.M. Aruguete, J.R. Jinschek, [et al.] // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2008. – V. 72. – P. 5984-5996.

182 Kim J.-H. Carcinogenic activity of PbS quantum dots screened using exosomal biomarkers secreted from HEK293 cells / J.-H. Kim, H.-R. Kim, B.-R. Lee, [et al.] // *International Journal of Nanomedicine* – 2015. – V. 10. – P. 5513-5528.

183 Bradshaw T.D. Apoferritin-encapsulated PbS quantum dots significantly inhibit growth of colorectal carcinoma cells / T.D. Bradshaw, M. Junor, A. Patanè, [et al.] // *J Mater. Chem. B* – 2013. – V. 1. – P. 6254–6260.

184 Grevtseva I.G. Size effect features and mechanism of luminescence of colloidal PbS quantum dots, passivated with thioglicolic acid / I. Grevtseva, T. Chevychelova, O. Ovchinnikov, [et al.] // *Optical and Quantum Electronics* – 2023. – V. 55. – Art. Num. 433.

185 Grevtseva I.G. Thermally stimulated luminescence of PbS quantum dots with various interface passivators / I.G. Grevtseva, K.S. Chirkov, O.V. Ovchinnikov, [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2024. – V. 267. – P. 120348.

186 Гревцева И.Г. Люминесценция квантовых точек PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой, в присутствии йодида калия / И.Г. Гревцева, К.С. Чирков, О.В. Овчинников и др. // *Неорганические материалы* – 2024. – Т. 59, № 10. – С. 1079-1088.

187 Гревцева И.Г. Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты / И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов, К.С. Чирков и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы* – 2023. – Т. 25, № 2. – С. 182-189.

188 Гревцева И.Г. Люминесцентные свойства коллоидных квантовых точек PbS, пассивированных молекулами 2-меркаптопропионой кислоты / И.Г. Гревцева, С.В. Бормусова, К.А. Сорокина и др. // *Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: Сборник статей XXVI молодежной научной школы* – Казань, 2022. – С. 58-62.

189 Ovchinnikov O.V. Photocatalytic generation of reactive oxygen species in the presence of colloidal PbS quantum dots / O.V. Ovchinnikov, S.V. Aslanov, T.S. Kondratenko, [et al.] // *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* – 2025. – V. 467. – P. 116455.

190 Гревцева И.Г. Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO₂ / И.Г. Гревцева, М.С. Смирнов, К.С. Чирков и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы* - 2024. - Т. 26, № 1. - С. 45-54.

191 Перепелица А.С. Влияние поверхностного окружения на термостимулированную люминесценцию квантовых точек PbS / А.С. Перепелица, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов и др. // Всероссийская научная конференция с международным участием «Енисейская фотоника-2022» – Красноярск, 2022. – С. 90-91.

192 Чирков К.С. Люминесценция коллоидных квантовых точек типа ядро-оболочка PbS/PbSe / К.С. Чирков, С.В. Асланов, М.С. Смирнов и др. // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. Сборник статей XXVII Молодёжной научной школы – Казань, 2023. – С. 28-31.

193 Чирков К.С. Люминесценция core-shell систем КТ PbS/PbSe / К.С. Чирков, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников и др. // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования. Сборник тезисов III Всероссийской молодёжной конференции – Воронеж, 2023. – С. 179-180.

194 Music S. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties / S. Music, N. Filipovic-Vincekovic, L. Sekovanic // Brazilian Journal of Chemical Engineering – 2011. – V. 28, № 1. – P. 89–94.

195 Zhong Q. One-pot synthesis of highly stable CsPbBr₃@SiO₂ core-shell nanoparticles/ Q. Zhong, M. Cao, H. Hu, [et al.] // ACS Nano. – 2018. – V. 12, № 8. – P. 8579–8587.

196 Li B. Synthesis, characterization and cytotoxicity of novel multifunctional Fe₃O₄@SiO₂@GdVO₄:Dy³⁺ core-shell nanocomposite as a drug carrier / B. Li, H. Fan, Q. Zhao, [et al.] // Materials. – 2016. – V. 9, № 3. – P. 149.

197 Чирков К.С. Люминесценция квантовых точек PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой в присутствии хлорида калия / К.С. Чирков, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников и др. // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия. Сборник статей XXVII Молодёжной научной школы – Казань, 2023. – С. 77-80.

198 Гревцева И.Г. Влияние йодида калия на люминесцентные свойства квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты / И.Г.

Гревцева, К.С. Чирков, О.В. Овчинников и др. // Невская фотоника-2023. Всероссийская научная конференция с международным участием сборник научных трудов – Санкт-Петербург, 2023. – С. 265.

199 Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3ed. / Springer US – 2006. – P. 954.

200 Reindl S. Quantum yield of triplet formation for indocyanine green. / S. Reindl, A. Penzkofer, S.-H. Gong, [et. al.] // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 1997. – V. 105, № 1. – P.65-68.

201 Kedenburg S. Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region / S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, [et al.] // Opt. Mat. Express. – 2012. – V. 2, № 11. – P. 1588-1611.

202 Kozma I.Z. Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet / I.Z. Kozma, P. Krok, E. Riedle // J. Opt. Soc. Am. B. – 2005. – V. 22, № 7. – P. 1479-1485.

203 Koppenol W.H. The kinetics of the reduction of cytochrome c by the superoxide anion radical / W.H. Koppenol, K.J. van Buuren, J. Butler, [et al.] // Biochim. Biophys. Acta Bioenerg. – 1976. – V. 449, № 2. – P. 157–168.

204 Dębski D. Mechanism of oxidative conversion of Amplex® Red to resorufin: Pulse radiolysis and enzymatic studies / D. Dębski, R. Smulik, J. Zielonka, [et al.] // Free Rad. Biol. Med. – 2016. – V. 95. – P. 323-332.

205 Nafradi M. Application of coumarin and coumarin-3- carboxylic acid for the determination of hydroxyl radicals during different advanced oxidation processes / M. Nafradi, L. Farkas, T. Alapi, [et al.] // Rad. Phys. Chem. – 2019. – V. 170. – P. 108610.

206 Kraljic I. A new method for the detection of singlet oxygen in aqueous solutions / I. Kraljic, S.E. Mohsni // Photochem. Photobiol. – 1978. – V. 28, № 4–5. – P. 577–581.

207 Islam J.B. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with nanosized TiO₂ in presence of formic acid / J.B. Islam, M. Furukawa, I. Tateishi, [et al.] // Chem. Eng. – 2019. – V. 3, № 2. – P. 33.

208 Rengaraj S. Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger / S. Rengaraj, X.Z. Li // Chemosphere – 2007. – V. 66, № 5. – P. 930.

209 Sordello F. Combined experimental and modellistic approach to unravel the pH dependence of photocatalytic hydrogen production / F. Sordello // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2025. – V. 462. – P. 116205.

210 Чирков К.С. Вольт-амперные характеристики тонких плёнок КТ PbS в присутствии йодида калия для фотодетекторов / К.С. Чирков, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников и др. // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования. Сборник тезисов IV Всероссийской молодёжной конференции – Воронеж, 2024. – С. 219-220.

211 Чирков К.С. Электрофизические свойства сэндвич-структур на основе конденсатов квантовых точек PbS в присутствии галогенидов калия / К.С. Чирков, Н.В. Королев, М.С. Смирнов // Взаимодействие сверхвысокочастотного терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: Сборник статей двенадцатой Всероссийской научной школы-семинара – Саратов, 2025. – С. 123-127.

212 Kolobkova E. Luminescent properties of fluorine phosphate glasses doped with PbSe and PbS quantum dots / E. Kolobkova, Z. Lipatova, A. Abdrshin, [et al.] // Opt. Mater. – 2017. – V. 65. – P. 124–128.

213 Loiko P.A. Wavelength-tunable absorption and luminescence of SiO₂-Al₂O₃-ZnO-Na₂O-K₂O-NaF glasses with PbS quantum dots / P.A. Loiko, G.E. Rachkovskaya, G.B. Zacharevich, [et al.] // J. Lumin. – 2013. – V. 143. – P. 418–422.

214 Sadhu S. A stochastic model for energy transfer from CdS quantum dots/rods (donor) to nile red dye (acceptors) / S. Sadhu, M. Tachiya, A. Petra // J. Phys. Chem. C – 2009. – V. 113, № 45. – P. 19488-19492.

215 Robertson J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices / J. Robertso // *J. Vac. Sci. Technol. B* – 2000. – V. 18, № 3. – P. 1785-1791.

216 Masumoto Y. Fast electron transfer from PbSe quantum dots to TiO₂ / Y. Masumoto, H. Takagi, H. Umino, [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – P. 252106.

217 Xiong Y. Near-infrared anti-Stokes photoluminescence of PbS QDs embedded in glass / Y. Xiong, G. Liu, J. Wang, [et al.] // *Opt. Express.* – 2017. – V. 25. – P. 6874.

218 Brown P.R. Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange / P.R. Brown, D. Kim, R.R. Lunt, [et al.] // *ACS Nano.* – 2014. – V. 8, № 6. – P. 5863-5872.

219 Sugiyama K. Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies / K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87, № 1. – P. 295-298.

220 Kim S.Y. Effect of ultraviolet–ozone treatment of indium–tin–oxide on electrical properties of organic light emitting diodes / S.Y. Kim, J.L. Lee, K.B. Kim, [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95, № 5. – P. 2560-2563.

221 Parfenov P.S. Study of charge carrier mobility in PBS nanocrystal layers using field-effect transistors / P.S. Parfenov, N.V. Bukhryakov, D.A. Onishchuk, [et al.] // *Semiconductors* – 2022. – V. 56. – P. 175.

222 Maskaeva L.N. Structural characteristics and photoelectric properties of iodine-doped PbS films produced by chemical deposition / L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.I. Voronin, [et al.] // *Inorg. Mat.* – 2023. – V. 59, № 4. – P. 349-358.

223 Hu L. Optimizing surface chemistry of PbS colloidal quantum dot for highly efficient and stable solar cells via chemical binding / L. Hu, Q. Lei, X. Guan, [et al.] // *Adv. Sci.* – 2021. – V. 8. – P. 2003138.

224 Bard A.J. Standart potentials in aqueous solution / N.Y. – 1985. – P. 848.

225 Milazzo G. Tables of standard electrode potentials / J. Electrochem. Soc. – 1978. – P. 421.

226 Nosaka Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis / Y. Nosaka, A.Y. Nosaka // Chem. Rev. – 2017. – V. 117, № 17. – P. 11302-11336.

227 Koppenol H. Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water / H. Koppenol, D.M. Stanbury, P.L. Bounds // Free Rad. Biol. Med. – 2010. – V. 49, № 3. – P. 317-322.

228 Yi Q. Singlet oxygen triggered by superoxide radicals in a molybdenum cocatalytic fenton reaction with enhanced REDOX activity in the environment / Q. Yi, J. Ji, B. Shen, [et al.] // Environ, Sci. Technol. – 2019. – V. 53, № 16. – P. 9725–9733.