



На правах рукописи

Чирков Кирилл Сергеевич

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

Специальность 1.3.6. Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж-2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Смирнов Михаил Сергеевич

Официальные оппоненты: **Витухновский Алексей Григорьевич**
доктор физико-математических наук, высококвалифицированный главный научный сотрудник отдела люминесценции им. С.И. Вавилова ФГБУН ФИАН, профессор

Минаков Дмитрий Анатольевич
кандидат физико-математических наук, доцент ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», кафедра физики и химии, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «15» января 2026 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.288.03 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «ВГУ» <http://www.science.vsu.ru/disserinfo&cand=3551>

Автореферат разослан «__» ноября 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Голощапов Дмитрий Леонидович

АКТУАЛЬНОСТЬ

Интерес к исследованиям оптических свойств полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) определяется перспективной их применения в различных областях, таких как люминесцентное биомаркирование [1], фотовольтаика [2], люминесцентные индикаторы температуры и рН [3], системы управления параметрами оптического излучения [4] и т.п.

Привлекательными для большинства отмеченных приложений являются уникальные спектрально-люминесцентные свойства коллоидных КТ, определяющиеся эффектом размерного квантования [5]. Изменяя только размеры КТ на стадии синтеза или постсинтетической обработки, возможно легко управлять длинноволновым краем спектра поглощения (шириной эффективной запрещённой зоны), пика люминесценции, электронными и транспортными свойствами [6].

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 [7,8].

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. Ширина запрещённой зоны массивного кристалла 0.41 эВ 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) [9].

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. [10,11], 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 используемых молекул лигандов. Для коллоидных КТ PbS характерна значительная нестехиометричность и склонность к формированию локализованных состояний, обусловленных наличием собственных дефектов кристаллической структуры [12]. Такие дефекты могут выступать в роли как центров излучательной, так и безызлучательной рекомбинации носителей зарядов. 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 [11]. Однако к настоящему времени закономерности люминесценции для КТ PbS, пассивированных молекулами короткоцепочечных тиоловых лигандов остаются мало исследованными. 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 тиокарбонными кислотами, проявляют свойства фотосенсибилизаторов процесса продуцирования активных форм кислорода (супероксида, пероксида водорода, синглетного кислорода), а модификация их интерфейсов путём формирования SiO₂ 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 SiO₂ 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 “ТЮ-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 РФФИ №22-12-00232). 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, определены объекты исследования, представлены положения, выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая ценность полученных результатов. Даны сведения о публикациях и апробации работы.

В первой главе выполнен анализ литературы, посвящённой установлению закономерностей размерно-зависимых спектрально-люминесцентных свойств квантовых точек (КТ), а также вопросам влияния состояния поверхности на локализованные состояния КТ. Установлено, что к настоящему времени отсутствуют данные: об особенностях спектрально-люминесцентных свойств КТ

PbS, синтезированных в воде и пассивированных короткоцепочечными лигандами; о размерной зависимости в спектрах люминесценции; о методиках управления параметрами люминесценции за счёт обработки галогенами в растворе. Сделан вывод об актуальности исследований, направленных на установление закономерностей размерно-зависимых спектрально-люминесцентных свойств КТ PbS, полученных в результате водного синтеза с применением короткоцепочечных лигандов в качестве пассиваторов.

Во второй главе проводится описание аппаратуры и методики синтеза растворов гидрофильных коллоидных КТ PbS, с использованием в качестве пассивирующих органических лигандов тиогликолевой (TGA), 2-меркаптопропионовой (2-MPA) или 3-меркаптопропионовой (3-MPA) кислот.

Управление размерами осуществляли вариацией вносимого количества Na_2S . Аттестация структурных свойств КТ PbS выполнена методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ микроскоп Libra 120 (Carl Zeiss, ФРГ)), рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL X'TRA (Швейцария)). Установлено (рис. 1, 2), что в результате синтеза формируются нанокристаллы PbS размерами от 2.6 до 4.9 нм. Оценку размеров нанокристаллов по результатам рентгеновской дифракции проводили с помощью формулы Шеррера:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где d – размер нанокристалла, λ – длина волны рентгеновского излучения (0.15405 нм), β – ширина дифракционного пика на полувысоте в радианах, θ – угол Брегга. Использовался рефлекс (220) поскольку он не перекрывался с другими рефлексами.

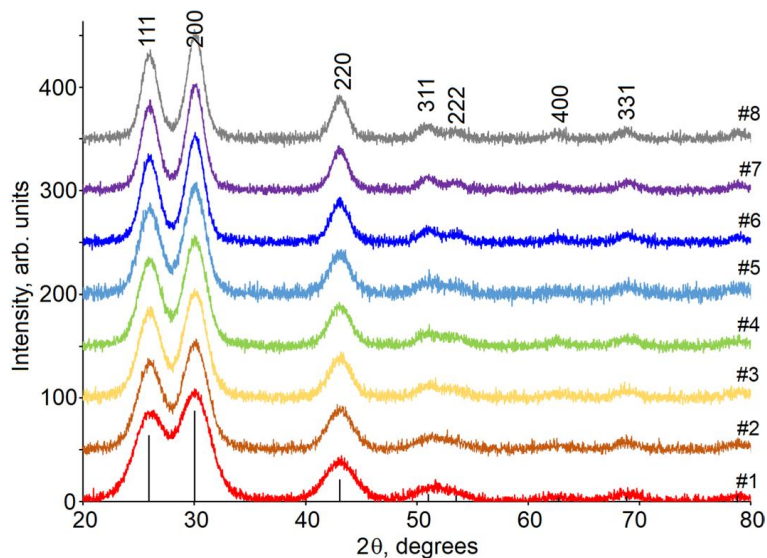
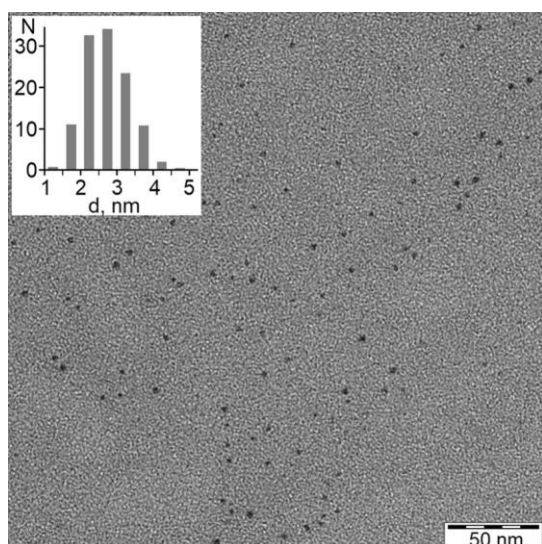


Рисунок 1 – ПЭМ-изображение КТ PbS/TGA средним размером 2.6 нм

Рисунок 2 – XRD образцов КТ PbS с различным содержанием Na_2S

Также вторая глава содержит описание методик термообработки растворов КТ PbS, формирования структур ядро/оболочка PbS/SiO₂ и PbS/PbSe, обработки галогенидами калия (KI, KBr, KCl). Для формирования сэндвич-структур на основе КТ PbS, растворы КТ поливали на проводящие подложки оксид индия-олова (ITO). В роли второго проводящего электрода выступал алюминий (Al), нанесённый на ситалл или термически нанесённый на плёнку КТ магнетроном.

Во второй части также представлено описание абсорбционных, люминесцентных методик, методик исследования эффективности генерации активных форм кислорода (АФК). Также приводится описание методик исследования вольт-амперных и фоточувствительных свойств конденсатов КТ PbS и экспериментальных установок, использованных в работе.

В третьей главе представлены результаты исследований абсорбционных и люминесцентных свойств КТ PbS/TGA и PbS/2-MPA средним размером от 2.6 до 4.9 нм, установлены экспериментальные закономерности размерно-зависимой люминесценции, предложена схема фотопроцессов в КТ PbS.

Для КТ PbS/TGA размерами от 2.6 до 4.9 нм обнаружено, что при уменьшении размера край спектра оптического поглощения и пик люминесценции смещались в синюю сторону (рис. 3), что обусловлено квантово-размерным эффектом. По пикам экситонных переходов в спектрах возбуждения люминесценции был оценен стоков сдвиг для полосы люминесценции в зависимости от размера КТ PbS. Обнаружено, что с уменьшением размера стоков сдвиг увеличивается до 0.35 эВ (рис. 4), что коррелирует с экспериментальными данными для гидрофобных КТ PbS.

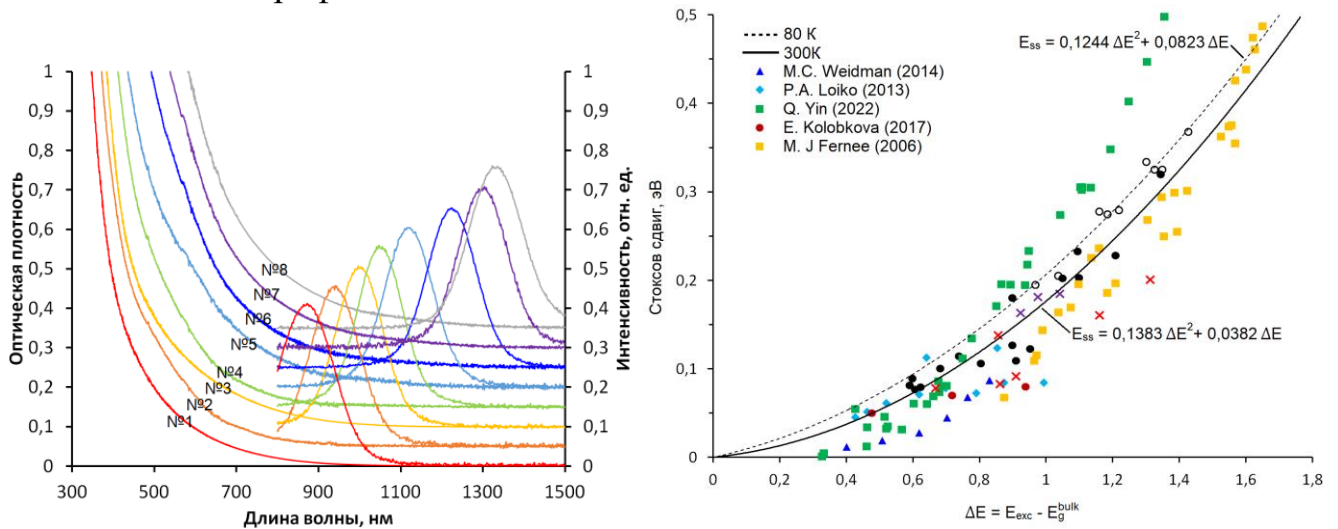


Рисунок 3 – Спектры поглощения и люминесценции КТ PbS/TGA

Рисунок 4 – Зависимость стокова сдвига от разницы между энергией экситона в поглощении КТ PbS и шириной запрещенной зоны в объёмном кристалле

Экспериментальные кривые затухания люминесценции КТ PbS/TGA размером от 2.6 до 4.9 нм оказались неэкспоненциальны (рис. 5). Их аппроксимировали суммой экспонент:

$$I = \sum_i a_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (2)$$

а среднее время затухания люминесценции тогда находили следующим образом:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i a_i \tau_i}{\sum_i a_i}. \quad (3)$$

Установлено, что время затухания люминесценции для КТ размером от 2.6 до 4.9 нм слабо зависит от размера. В рамках модели, учитывающей распределение по ансамблю числа тушителей в каждой КТ по Пуассону [13], можно предположить, что медленная компонента кинетики люминесценции определяется излучательными переходами в нанокристаллах, не содержащих

тушителей люминесценции.

Термообработка растворов КТ PbS/TGA (размером около 3 нм) сопровождалась формированием в спектрах люминесценции длинноволновой полосы с пиком в области 1280 нм (рис. 6). Температурная зависимость интенсивности, стоксов сдвиг и спектры возбуждения люминесценции этих двух полос отличались. Сделан вывод, что длинноволновая полоса люминесценции связана с рекомбинацией через локализованное состояние, а коротковолновая – с экситонным свечением. Обнаружено, что рекомбинационное свечение практически не возбуждается из полосы экситонного поглощения (рис. 6). Также установлено, что уменьшение длины волны возбуждения приводит к падению эффективности возбуждения (квантового выхода) экситонной люминесценции (рис. 7). Сделан вывод о прямом захвате «горячего» экситона на локализованное состояние центра излучательной рекомбинации и предложена схема фотопроцессов, определяющих люминесценцию гидрофильных КТ PbS (рис. 8).

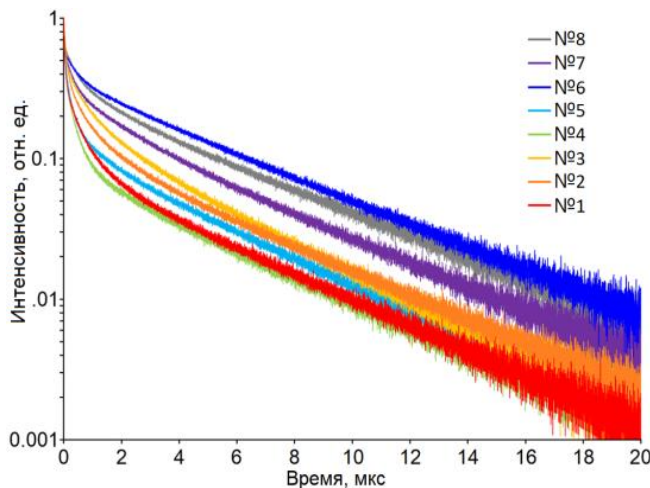


Рисунок 5 – Кривые затухания люминесценции образцов КТ PbS/TGA различного размера.

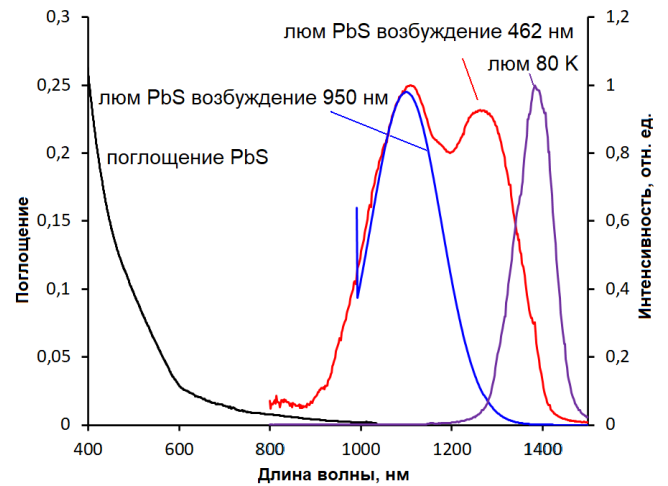


Рисунок 6 – Спектры поглощения и люминесценции термообработанных КТ PbS/TGA

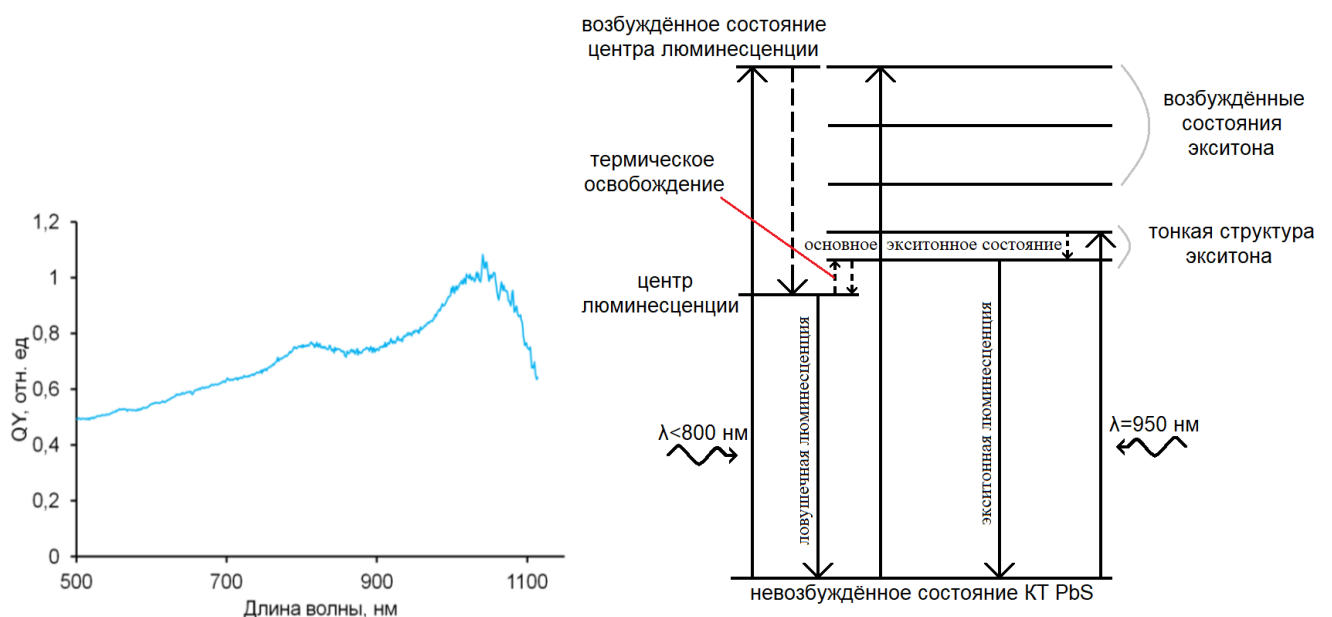


Рисунок 7 – Зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего излучения

Рисунок 8 – Эмпирическая схема фотопроцессов в КТ PbS

Далее представлены результаты исследований размерной зависимости люминесценции КТ PbS размером от 2.5 до 4.5 нм, пассивированные 2-меркаптопропионовой кислотой. В спектрах люминесценции (рис. 9 (а)) с ростом размера КТ наблюдали смещение пика в длинноволновую область, как и в случае КТ PbS/TGA. Анализ стока сдвига люминесценции, проведённый по спектрам возбуждения люминесценции (рис. 9 (б)) показал, что для КТ PbS/2-MPA увеличение размера КТ сопровождается увеличением интенсивности люминесценции рекомбинационной полосы, что не характерно для КТ PbS/TGA.

Для КТ PbS/TGA и PbS/2-MPA обнаружено, что величина стока сдвига люминесценции для КТ PbS определяется состоянием интерфейсов КТ. Так для КТ PbS, пассивированных 2-меркаптопропионовой кислотой, характерна меньшая величина стока сдвига в сравнении с КТ PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой, для нанокристаллов одинакового размера.

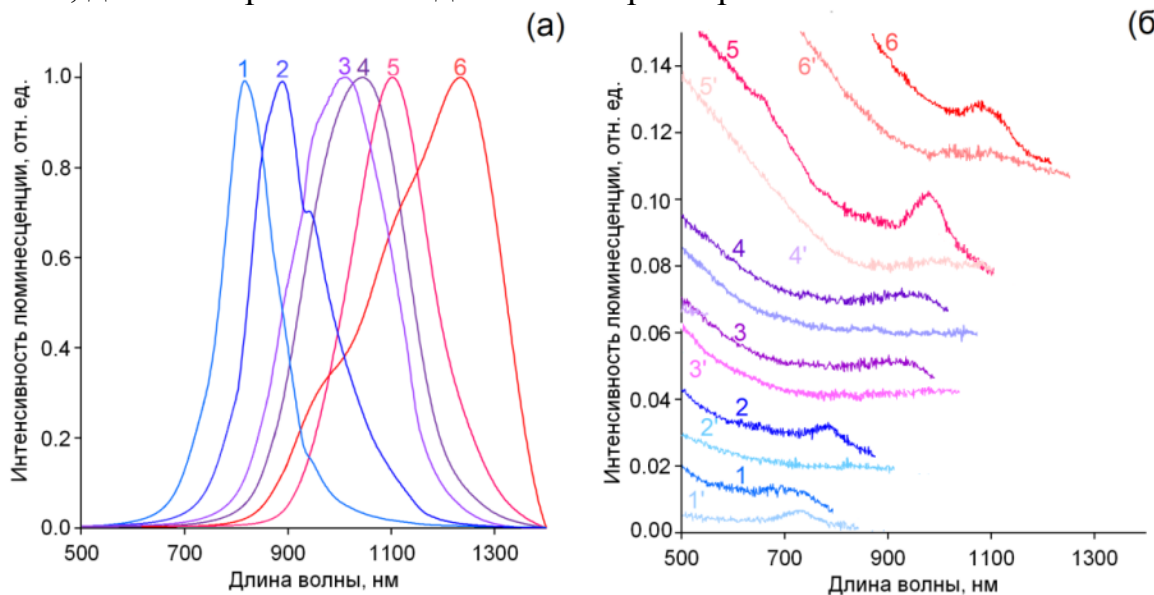


Рисунок 9 – Спектры люминесценции (а) и спектры возбуждения люминесценции (б) КТ PbS/2-MPA средним размером: 1 – 2.5 нм, 2 – 2.8 нм, 3 – 3.4 нм, 4 – 3.8 нм, 5 – 4.0 нм, 6 – 4.5 нм

В четвёртой главе представлены результаты исследования закономерностей в люминесценции структур ядро/оболочка на основе КТ PbS, и обработанных галогенидами калия КТ в растворах. Уделено особое внимание влиянию модификации интерфейсов КТ на концентрацию мелких локализованных состояний.

Для исследования влияния оболочки SiO₂ на люминесцентные свойства КТ PbS, были использованы КТ с двумя пиками – экситонной и рекомбинационной люминесценцией. При формировании структур ядро/оболочка PbS/SiO₂ в спектрах люминесценции (рис. 10, кривые 1 и 2) наблюдалось тушение длинноволновой полосы (1260 нм) свечения. При этом формирование оболочки SiO₂ сопровождалось ростом квантового выхода люминесценции коротковолновой полосы (1100 нм) в несколько раз. Таким образом, было установлено, что формирование оболочки SiO₂ эффективно пассивирует не только дефекты интерфейсов, являющихся каналами безызлучательной, но также и излучательной рекомбинации на локализованных состояниях.

Для структур ядро/оболочка PbS/PbSe, напротив, наблюдается падение интенсивности люминесценции при формировании оболочки PbSe. При этом для кинетики люминесценции КТ PbS характерно незначительное падение времени затухания люминесценции. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о формировании структуры ядро/оболочка КТ PbS/PbSe второго типа, с разделением носителей заряда между оболочкой и ядром.

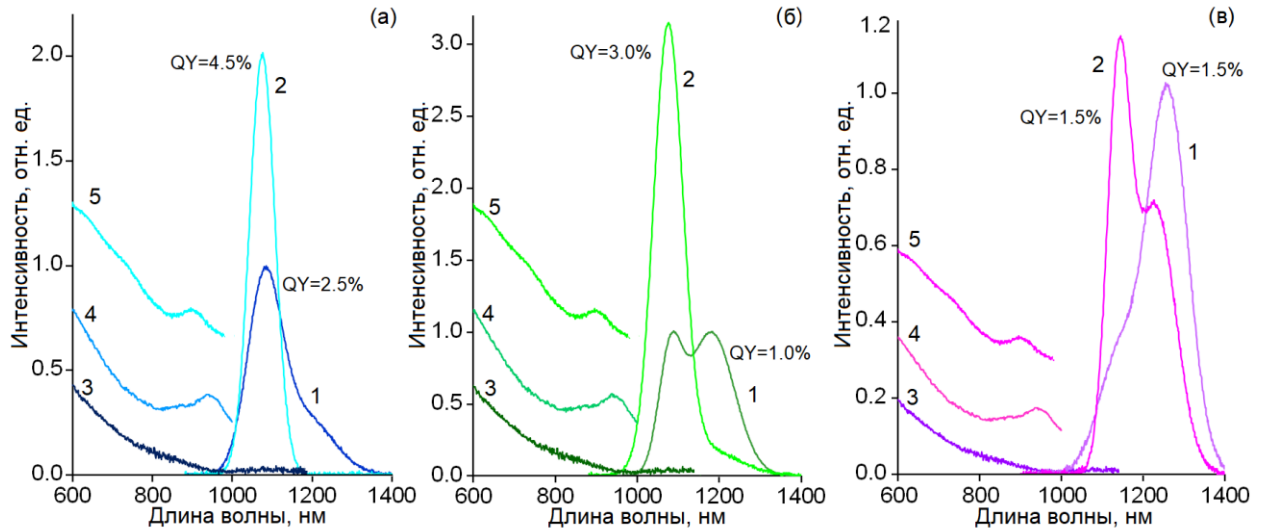


Рисунок 10 – Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции КТ PbS №1 и PbS/SiO₂ №1 (а), КТ PbS №2 и PbS/SiO₂ №2 (б), КТ PbS №3 и PbS/SiO₂ №3 (в)

При модификации интерфейсов КТ PbS/TGA галогенидами калия обнаружено тушение длинноволновой особенности в спектрах люминесценции (рис. 11) и заметное разгорание коротковолнового пика. На основании данных о стоковом сдвиге (из спектров возбуждения) люминесценции установлено, что для галогенированных КТ PbS характерен экситонный механизм свечения (рис. 12). Установлено, что использование галогенидов калия приводит к росту квантового выхода люминесценции от 1 до 3 (KCl), 4 (KBr) и 10 (KI) процентов. Сделан вывод, что галогенирование КТ PbS/TGA, аналогично случаю формирования SiO₂ оболочки приводит к пассивации интерфейсных дефектов.

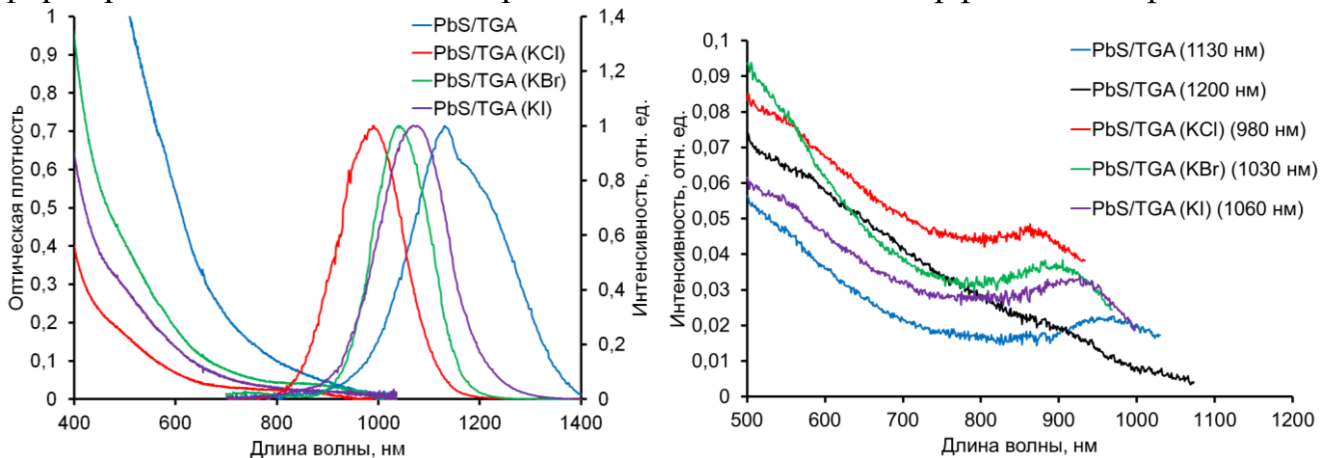


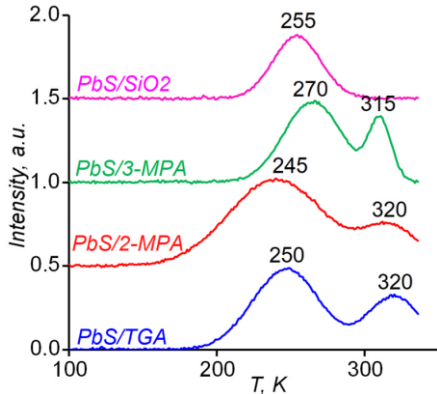
Рисунок 11 – Спектры оптического поглощения и люминесценции КТ PbS/TGA, а также КТ PbS/TGA в присутствии галогенов

Рисунок 12 – Спектры возбуждения люминесценции КТ PbS/TGA и КТ PbS в присутствии галогенов

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 (рис. 13). Для определения энергии активации локализованных состояний, кривые термовысвечивания аппроксимировали выражением:

$$I = \frac{G n_0 \gamma_2 \gamma_2'}{(n_0(\gamma_1 - \gamma_1') + \gamma_2')(n_0 \gamma_2 + \gamma_2') - \gamma_2' \gamma_2'} \quad (4)$$

Определённые таким образом энергии активации локализованных состояний 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 интенсивность пика при 250-270 К и, соответственно, концентрация локализованных состояний с глубиной 0.21-0.27 эВ, остаются неизменными.

Рисунок 13 – Кривые термовысвечивания КТ PbS, покрытых молекулами различных пассиваторов

В пятой главе приведены результаты исследования вольт-амперных (ВАХ) характеристик и параметров фототока сэндвич-структур на основе гидрофильных КТ PbS в зависимости от состояния их интерфейсов. Также представлены данные влияния состояния интерфейсов КТ PbS на фотокаталитическую активность продуцирования активных форм кислорода.

Экспериментальные ВАХ аппроксимировали уравнением Шокли для диода:

$$I = I_0(\exp(eU/nkT) - 1), \quad (5)$$

где I_0 – обратный ток насыщения, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура, n – параметр идеальности диода. В результате подгонки теоретической кривой (5) были определены обратный ток насыщения (I_0) и параметр идеальности диода (n) сэндвич-структур. Установлено, что обработка КТ PbS галогенидами калия в растворе уменьшает параметры I_0 и n сэндвич-структур на основе данных КТ с 10 нА до 0.04 нА и с 40 до 7, соответственно.

Зарегистрированные спектры фототока для сэндвич-структур (рис. 14) демонстрируют, что длинноволновая граница расположена около 1250 нм. Наибольшее значение фототока для всех образцов наблюдаются на длине волны 700 нм. Обработка галогенидами калия способствует росту фототока во всём спектральном диапазоне. Удалось увеличить фототок в 1.4, 1.9 и 2.5 раза для структур на основе КТ PbS/TGA (KCl), PbS/TGA (KBr) и PbS/TGA (KI), соответственно. При этом квантовый выход экситонной люминесценции исходных коллоидных растворов увеличивался аналогичным образом.

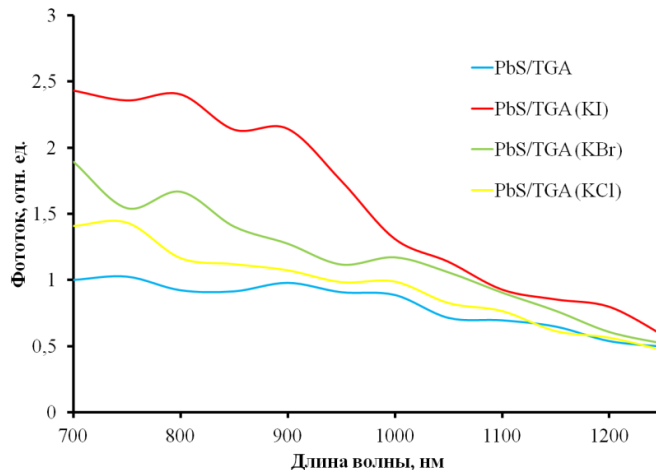


Рисунок 14 – Зависимость фототока сэндвич-структур на основе КТ PbS/TGA, PbS/TGA(KI), (KBr) и (KCl) от длины волны падающего света

На примере сэндвич структур из КТ PbS/TGA было продемонстрировано (рис. 15), что время нарастания t_r и время спада t_f фототока при импульсном освещении уменьшается с 130 до 85 мкс и с 780 до 130 мкс, соответственно, в результате обработки йодидом калия.

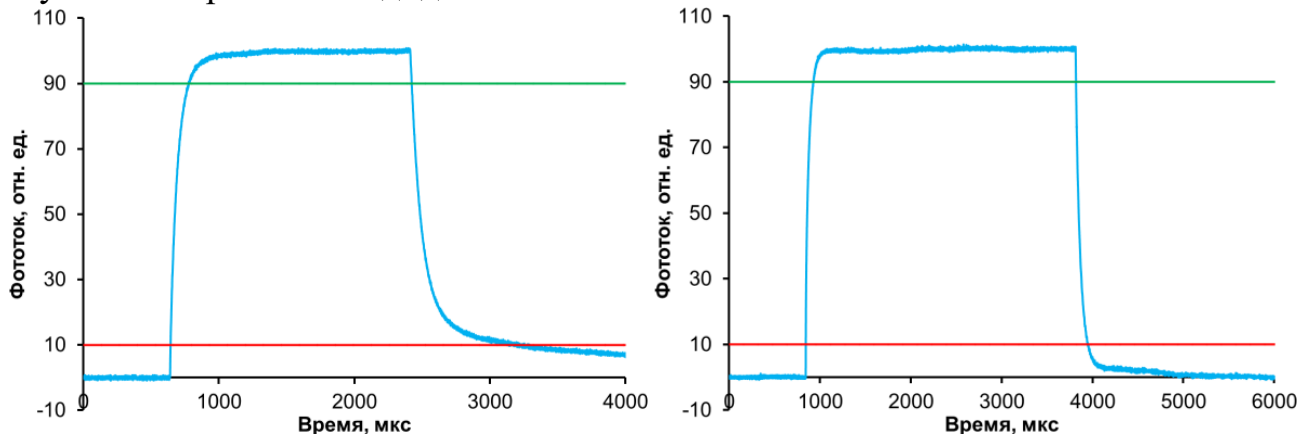


Рисунок 15 – Кинетика фототока для сэндвич-структур на основе КТ PbS/TGA (а) и КТ PbS/TGA(KI) (б)

Фотокаталитическую активность КТ PbS в растворах исследовали с использованием стандартных абсорбционных и люминесцентных сенсоров на активные формы кислорода (АФК). Обнаружено, что квантовые выходы генерации АФК демонстрируют корреляцию с данными о квантовом выходе люминесценции КТ в растворах (рис. 16). При этом формирование оболочки SiO_2 на КТ PbS блокирует процессы генерации супероксида и пероксида водорода, но не препятствует генерации синглетного кислорода. Внесение в раствор акцептора дырок (муравьиная кислота) увеличивало эффективность продуцирования супероксида и перекиси водорода и не влияло на продуцирование синглетного кислорода. Это указывает на то, что синглетный кислород продуцируется в результате обменно-резонансного триплет-триплетного безызлучательного переноса энергии, в то время как другие АФК продуцируются в результате фотопереноса носителей заряда. Аналогичные закономерности обнаружены при обработке КТ PbS раствором KI (рис. 17).

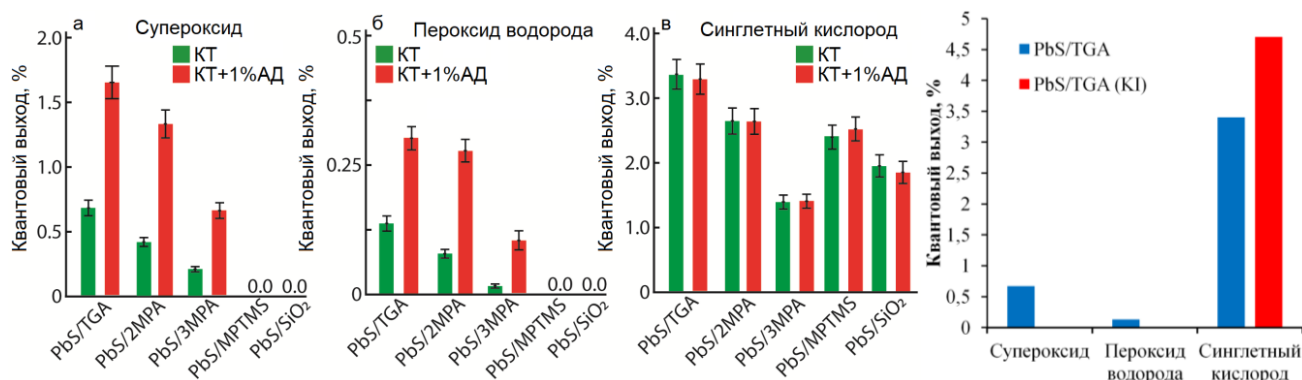


Рисунок 16 – Квантовые выходы генерации супероксида (а), пероксида водорода (б) и синглетного кислорода (с) КТ PbS с различными пассиваторами в присутствии (красные линии) и отсутствии (зелёные линии) акцептора дырок

Рисунок 17 – Квантовые выходы генерации АФК (супероксид, пероксид водорода, синглетный кислород) для КТ PbS/TGA и КТ PbS/TGA (KI)

В заключении приведены основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

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 SiO_2 , 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 цитируемой литературы:

1. Petryayeva E., [et al.] // Appl. Spect. – 2013. – V. 67, № 3. – P. 215-252.
2. Jin Z., [et al.] // Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – P. 37106.
3. Ruiz D., [et al.] // Adv. Funct. Mat. – 2017. – V. 27, № 6. – P. 1604629-1-9.
4. Etienne M., [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87, № 18. – P. 181913.
5. Gu Y., [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134, № 1. – P. 79-82.
6. Li H., [et al.] // J. of Phys. Chem. C. – 2024. – V. 128, № 21. – P. 8732-8740.
7. Пономаренко В.П., и др. // Усп. хим. – 2024. – Т. 93, № 4. – RCR5113.
8. Пономаренко В.П., и др. // Усп. прикл. физ. – 2021. – Т. 9, № 1. – С. 25.-67.
9. Han N. // Int. J. App. Glass. Sci. – 2015. – V. 6, № 4. – P. 339-344.
10. Sun J., [et al.] // Int. J. of Nanomed. – 2007. – V. 2, № 2. – P. 235-240.
11. Jin T., [et al.] // ECS J Sol. State Sci. Tech – 2016. – V. 5, № 1. – P. 3138-3145.
12. Sadovnikov S.I., [et al.] // Dok. Phys. Chem. – 2009. – V. 428, № 1. – P. 167-171.
13. Sadhu S., [et al.] // J. Phys. Chem. C – 2009. – V. 113, № 45. – P. 19488-19492.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 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.

А6 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.

А7 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.

А8 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.

А9 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.

А10 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 оптики и лазерной физике, посвящённый 100-летию со дня рождения Басова. Сборник конференции – Самара, 2022. – С. 44-50.

А11 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.

А12 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.

А13 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.

А14 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.

Работы [A1-A6] опубликованы в изданиях рекомендованных ВАК РФ.