

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный университет»**

На правах рукописи

Перепелица Алексей Сергеевич

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ
В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ
СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И СЕРЕБРА**

Специальность

01.04.05 – оптика

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор ОВЧИННИКОВ О.В.

Воронеж-2017

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И СЕРЕБРА: АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	12
1.1 Оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS и Ag ₂ S и их размерные зависимости.....	12
1.1.1 Размерный эффект в оптических свойствах полупроводниковых квантовых точек	12
1.1.2 Размерный эффект в оптических свойствах коллоидных квантовых точек CdS	17
1.1.3 Размерный эффект в оптических свойствах коллоидных квантовых точек Ag ₂ S	24
1.2 Локализованные состояния в полупроводниковых коллоидных квантовых точках	34
1.3 Фотофизические процессы с участием локализованных состояний в коллоидных квантовых точках CdS	38
1.4 Фотофизические процессы с участием локализованных состояний в коллоидных квантовых точках Ag ₂ S.....	42
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА.....	46
2.1 Методики синтеза экспериментальных образцов коллоидных квантовых точек	46
2.2 Структурные свойства коллоидных квантовых точек Ag ₂ S и CdS	51
2.2.1 Структурные свойства коллоидных квантовых точек CdS.....	52
2.2.2 Структурные свойства коллоидных квантовых точек Ag ₂ S	56
2.3 Абсорбционные методики исследования полупроводниковых квантовых точек	61
2.3.1 Техника измерения спектров оптического поглощения коллоидных квантовых точек CdS и Ag ₂ S.....	61
2.4 Люминесцентные методики исследования.....	64
2.4.1 Аппаратура для измерения спектров фотолюминесценции коллоидных квантовых точек	64
2.4.2 Метод фотостимулированной вспышки люминесценции	67
2.4.4 Метод термостимулированной люминесценции.....	68
2.5 Методика исследования нелинейно-оптических свойств коллоидных квантовых точек. Техника Z-сканирования	70

ГЛАВА 3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В АНСАМБЛЯХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S и CdS	73
3.1 Спектральные проявления размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек CdS	73
3.2 Спектральные проявления размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек Ag_2S	86
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ Ag_2S И CdS ...	101
4.1 Эффект фотостимулированной вспышки люминесценции в коллоидных КТ CdS	101
4.2 Термостимулированная люминесценция в коллоидных КТ CdS	105
4.3 Термостимулированная люминесценция в коллоидных КТ Ag_2S	111
ГЛАВА 5. ОГРАНИЧЕНИЕ МОЩНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ АНСАМБЛЯМИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S В ЖЕЛАТИНЕ	121
5.1 Ограничение оптической мощности ансамблями коллоидных КТ Ag_2S в желатине	121
5.2 Механизмы оптических нелинейностей в коллоидных квантовых точках Ag_2S	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	133

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

КТ – квантовые точки

НК – нанокристалл

ПЭМ, ТЕМ – просвечивающая электронная микроскопия

HR ТЕМ – просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением

ФСВЛ – фотостимулированная вспышка люминесценции

ТСЛ – термостимулированная люминесценция

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ODE – октодецен

GSH – L-глутатион

МА – миристиновая кислота

ОА – олеиновая кислота

ТОРО – триоктилфосфин оксид

DMSA – димеркаптосуционовая кислота

ФЛ – фотолюминесценция

E_g – запрещенная зона массивного кристалла

E_g^{eff} – значения эффективной ширины запрещенной зоны для КТ

(D-h) – переход «донорная примесь – зона проводимости»

(e-A) – переход «валентная зона – акцепторная примесь»

(D-A) – донорно-акцепторные пары

R – радиус квантовой точки

ВВЕДЕНИЕ

Активные исследования последних лет, посвященные разработке приемов управления оптическими свойствами структур на основе полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ) различного состава (CdS, ZnS, CdSe, CdTe, InP, PbS, Ag₂S и др.), обусловлены широким диапазоном приложений, в которых получаемые закономерности могут быть использованы. Среди них фотовольтаика и фотокатализ [1-20], люминесцентное биомаркирование и сенсорика [21-41], лазерные среды и системы управления параметрами оптического излучения [42-45] и пр.

Ключевую роль во всех этих задачах играют методики и технологии создания ансамблей коллоидных КТ с заданными оптическими свойствами. Выбор технологий синтеза во многом определяет фотофизические и фотохимические процессы, происходящие в коллоидных КТ [11,12,17, 46-60]. Они зависят не только от материала полупроводника, но и состояния интерфейсов КТ, концентрации и типа дефектов, их энергетических и оптических свойств, наличия пассивирующих оболочек, стабилизирующих полимеров и т.д. [3-8,12,14-18,20,24-40]. Перечисленные факторы, в свою очередь, оказывают определяющую роль на длительность существования электронного возбуждения, квантовый выход люминесценции КТ, наличие нелинейно-оптических свойств. Фундаментальной проблемой при этом оказываются механизмы фотопроцессов, протекающих с участием уровней структурно-примесных дефектов в КТ, которые неизбежно формируются на стадии синтеза и могут выступать, как в роли центров люминесценции, так и безызлучательной рекомбинации и др. [1,4,7,9-13,22,29,40,46-50]. Варьирование условий синтеза обеспечивает управление не только типом и концентрацией возникающих центров, но и местом их преимущественной локализации [9,13,14,22,24,28,29]. Так, применение высокотемпературных методик синтеза с использованием высококипящих растворителей (например, триоктилфосфиноксид, ТОРО) обеспечивает их диффузию из

объема КТ к интерфейсам [60,61]. Пассивация интерфейсов КТ ПАВ или слоем из более широкозонного полупроводника резко снижает эффективность безызлучательной рекомбинации на уровнях поверхностных дефектов и увеличивает квантовый выход экситонной люминесценции [4,8,11,15,20,22,24,46,58,62]. Золь-гель синтез КТ, как правило, обеспечивает слабую экситонную и заметную рекомбинационную люминесценцию. В отдельных случаях тщательная оптимизация технологии синтеза обеспечивает высокий квантовый выход рекомбинационной люминесценции (до 90 %), сохраняя при этом преимущество стабилизации КТ в низкотоксичных, полярных средах [24].

Таким образом, актуально решение задач контроля структуры локализованных состояний и исследования их свойств. Важную роль в исследовании структуры локализованных состояний играет подбор высокочувствительных и информативных методик детектирования низких концентраций структурно-примесных дефектов в КТ. Имеющиеся исследования локализованных состояний к настоящему времени сосредоточены в большей степени на изучении оптических свойств уровней дефектов, выступающих в роли центров люминесценции и процессов, обеспечивающих рекомбинационную компоненту в люминесценции КТ [13,24,20,63]. Свойства локализованных состояний, участвующих преимущественно в безызлучательных процессах, остаются исследованными в существенно меньшей степени [10,64,65].

В свою очередь, ряд переходов между состояниями, резонансных с падающим лазерным излучением, может обеспечивать снижение порога, при котором возникают оптические нелинейности, приводящие к ограничению оптической мощности за счет нелинейной рефракции, обратного насыщающегося поглощения, нелинейного рассеяния и т.п. [42-44]. При этом роль локализованных состояний в КТ для подобных процессов остается малоисследованной. Данные о свойствах локализованных состояний необходимы для установления природы мерцания люминесценции

одинокных квантовых точек [66-68].

Таким образом, **актуальны** исследования в области оптической спектроскопии локализованных состояний в полупроводниковых коллоидных КТ, а также механизмов фотофизических процессов и нелинейно-оптических эффектов с их участием.

Данная работа посвящена восполнению имеющихся пробелов в данной области и имеет своей **целью** спектроскопическое исследование энергетической структуры локализованных состояний в коллоидных КТ Ag_2S и CdS , а также установление закономерностей фотофизических процессов с их участием.

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

1. Разработка и обоснование методик водного синтеза диспергированных в желатине коллоидных КТ Ag_2S и CdS с размерно-зависимыми оптическими свойствами.

2. Анализ спектральных проявлений локализованных состояний коллоидных КТ Ag_2S и CdS в абсорбционных и люминесцентных свойствах.

3. Исследование энергетической структуры локализованных состояний в коллоидных КТ Ag_2S и CdS методами фото- и термостимулированной люминесценции.

4. Исследование процессов ограничения оптической мощности при резонансном возбуждении локализованных состояний коллоидных КТ Ag_2S и CdS .

Объектами исследований служили коллоидные КТ Ag_2S (1.8 – 2.5 нм) и КТ CdS (2.2 – 4.5 нм), приготовленные водным синтезом в желатиновой матрице. Выбранные составы коллоидных КТ являются типичными представителями нестехиометрических полупроводниковых соединений [69-71], имеющих различающиеся размерно-зависимые оптические свойства и обладающих заметной концентрацией дефектов, часть из которых выступает в роли центров люминесценции [6,7,12-18,24-60]. Для коллоидных КТ Ag_2S

также характерно отсутствие однозначных данных о размерных эффектах в оптическом поглощении и фотолюминесценции, а также оптических свойствах локализованных состояний. Исследование КТ CdS вызвано отсутствием полноты данных о структуре локализованных состояний в КТ CdS и их природе.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Разработаны оригинальные методики синтеза коллоидных КТ Ag₂S средним размером 1.8 – 2.5 нм и КТ CdS средним размером 2.2 – 4.5 нм в желатине с размерно-зависимыми оптическими свойствами.

2. Установлены новые люминесцентные свойства коллоидных КТ Ag₂S в желатине, заключающиеся в слабой размерной зависимости положения максимума ИК люминесценции и возможности прямого возбуждения соответствующих центров рекомбинации.

3. В условиях водного синтеза коллоидных КТ Ag₂S в желатине обнаружено формирование моноклинной кристаллической фазы размером кристаллитов 1.8-2.5 нм и оболочек из желатинатов серебра, обуславливающих несоответствие между размерами и оптическими свойствами.

4. Для коллоидных КТ CdS и Ag₂S в желатине методом термостимулированной люминесценции найдены мелкие локализованные состояния глубиной 0.04 – 0.20 эВ, связанные с структурно-примесными дефектами.

5. Обнаружен эффект фотостимулированной вспышки люминесценции в коллоидных КТ CdS средним размером 2.2 – 4.5 нм в области квантов энергий 0.6 – 2.0 эВ.

6. Для ансамблей коллоидных КТ Ag₂S, диспергированных в желатине, установлено ограничение мощности оптического излучения на длине волны 660 нм с длительностью импульсов 10 мс и порогом срабатывания 2.2 – 3.1 мДж/см², возникающее за счет обратного насыщающегося поглощения.

Практическая ценность работы

Результаты фундаментальных исследований фотофизических процессов с участием локализованных состояний в коллоидных КТ Ag_2S и CdS открывают возможности:

- разработки приемов управления квантовым выходом люминесценции коллоидных КТ, которые обеспечат создание эффективных низкотоксичных люминесцентных маркеров;

- разработки систем управления параметрами оптического излучения и пассивных ограничителей мощности оптического излучения на основе коллоидных КТ Ag_2S для защиты глаз человека, а также приборов и систем регистрации оптического излучения, выравнивания интенсивности световых потоков в волоконно-оптических системах передачи и обработки информации и т. п.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Размерный эффект в оптическом поглощении квантовых точек Ag_2S определяется преимущественно формирующимися в рамках синтеза кристаллическими ядрами Ag_2S (1.8 – 2.5 нм) и не подвержен влиянию сформированных на ядрах оболочек из желатинатов серебра, что объясняет наблюдаемые различия в оптических и морфологических свойствах.

2. Свойства прямого возбуждения центров фотолюминесценции излучением с энергиями квантов 2.1 – 1.2 эВ, а также слабой размерной зависимости положения соответствующего максимума (1200-1240 нм) в коллоидных КТ Ag_2S , определяющиеся излучательной рекомбинацией электронов, локализованных на уровнях структурно-примесных дефектов со свободными дырками.

3. Механизм излучательной рекомбинации на донорно-акцепторных парах для полос фотолюминесценции коллоидных КТ CdS с максимумами, положение которых изменяется от 2.48 до 1.83 эВ по мере увеличения размера от 2.2 до 4.5 нм, проявляющийся в их длинноволновом смещении по мере затухания люминесценции во временном интервале $0.3 - 4 \cdot 10^3$ нс.

4. Данные о локализованных состояниях в коллоидных КТ Ag_2S и CdS , установленные методом термостимулированной люминесценции, а также методом фотостимулированной вспышки люминесценции.

5. В ансамблях коллоидных КТ Ag_2S методом z-сканирования в схеме с открытой апертурой установлено обратное насыщающееся поглощение, возникающее при двухквантовых оптических переходах с участием уровней центров фотолюминесценции.

Личный вклад автора

Настоящая работа выполнена на кафедре оптики и спектроскопии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» и проводилась в соответствии с планом ее НИР (Госзадание Минобрнауки РФ на 2014-2016 г (проект №1230)), а также поддержана грантами РФФИ (№11-02-00698-а, №14-02-31278-мол_а, №14-02-31646-мол_а, №15-52-04078-Бел_мол_а, №15-02-04280-а) и ФЦП (мероприятие 1.2.1, соглашение №14В37.21.1071). Определение задач исследования и анализ полученных экспериментальных данных осуществлялись под руководством заведующего кафедрой оптики и спектроскопии, доктора физико-математических наук, профессора Овчинникова Олега Владимировича, которому автор выражает глубокую благодарность.

Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлено обоснование выбора методов исследования 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 и Международных конференциях различного уровня: «Фундаментальные проблемы оптики – 2012»: VII Международная конференция г. Санкт-Петербург, IV научно-практическая конференция

«Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», 8th International Conference on Quantum Dots Pisa, Italy, VI Международная школа-конференция «Современные проблемы физики – 2014» г. Минск, 1-я междисциплинарная конференция «Современные решения для исследования природных, синтетических и биологических материалов», г. Санкт-Петербург, Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина» (НАНО-2014), XVII Международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» Ульяновск, XXVII симпозиум «Современная химическая физика», IX международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2015» г. Санкт-Петербург, Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» «INTERMATIC – 2015», 3 rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, “Saint Peterburg OPEN 2016”, 5-я Международная научно-техническая конференция «Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике», г. Зеленоград.

Публикации

По результатам диссертации опубликовано 28 работ, в том числе: статьи в изданиях, рекомендованных ВАК – 6; статьи в зарубежных журналах, индексируемых Web of Science – 1; патенты – 3.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка, 12 таблиц. Список литературы включает 190 наименований.

ГЛАВА 1. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И СЕРЕБРА: АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

К настоящему времени в значительной степени выполнены исследования спектров оптического поглощения и фотолюминесценции, а также их размерных зависимостей для полупроводниковых коллоидных квантовых точек (quantum dots, КТ) разнообразных составов (CdS, ZnS, CdSe, CdTe, ZnSe, InP, TiO₂, PbS, Ag₂S и др.), приготовленных с помощью различных методик [1-65]. Большинство авторов приходят к заключению об участии структурно-примесных дефектов в фотофизических процессах, включая формирование и распад экситонов в КТ. Однако весьма малочисленны исследования, посвященные установлению структуры локализованных состояний и их роли в фотофизических процессах, происходящих в КТ. В данной главе рассмотрены основные результаты исследований оптических свойств коллоидных КТ Ag₂S и CdS, являющихся основными объектами исследования данной работы, а также роли локализованных состояний в фотофизических процессах разнообразной природы.

1.1 Оптические свойства коллоидных квантовых точек CdS и Ag₂S и их размерные зависимости

1.1.1 Размерный эффект в оптических свойствах полупроводниковых квантовых точек

Первые экспериментальные наблюдения эффекта размерного квантования в оптических свойствах полупроводниковых нанокристаллов размером несколько нанометров опубликованы в начале 1980-х годов российскими физиками [72-74]. В работе А.И. Екимова и А.А. Онущенко [74]

впервые обнаружен значительный (~ 0.8 эВ) коротковолновый сдвиг края собственного поглощения и осцилляции в спектре межзонного поглощения для нанокристаллов CdS размером от ~ 3 нм, стабилизированных в стеклах (рисунок 1.1). В теоретической работе Ал. Л. Эфроса и А. Л. Эфроса [77] показано, что осцилляции обусловлены размерным квантованием энергетических состояний электронов и дырок вследствие ограничения их движения границами нанокристалла. В последствии этот эффект многократно воспроизведен и для других составов (CdSe, ZnSe, ZnTe, CdTe, ZnS, AgI, PbS, InP и пр.) [1-60].

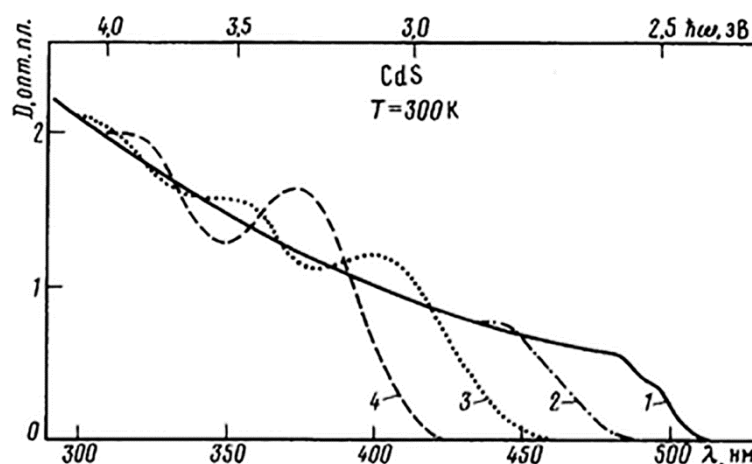


Рисунок 1.1 – Спектры поглощения образцов, содержащих нанокристаллы CdS различного среднего радиуса: 1 – 38 нм, 2 – 3.2 нм, 3 – 1.9 нм, 4 – 1.4 нм, полученные в работе [74].

В работе [75], по-видимому, впервые введено понятие «Quantum Dot» для квазимолекулярных сферических кристаллических структур, радиус R которых удовлетворяет условию $d < R < \lambda_D$ (d – постоянная решетки, λ_D – дебройлевская длина волны электрона в полупроводниковом монокристалле). Итак, полупроводниковыми квантовыми точками принято называть элементарные (квазиульмерные) кристаллические структуры, пространственно ограниченные во всех трех направлениях, размеры которых сопоставимы с длиной волны де Бройля для электрона (a_e) и дырки (a_h) или (и) с их боровскими радиусами экситона Ванье-Мотта в данном материале [75]. В силу принятого коллоидного синтеза КТ такие объекты чаще всего называют коллоидными КТ (colloidal quantum dots).

Следует отметить, что к настоящему времени в литературе отсутствует единая терминология для обозначения таких структур, наиболее применимыми для них являются понятия «нанокристалл» (НК) или наночастица. Однако кристаллы размерами 20-100 нм не проявляют размерных зависимостей в оптических и транспортных свойствах, но также могут называться нанокристаллами.

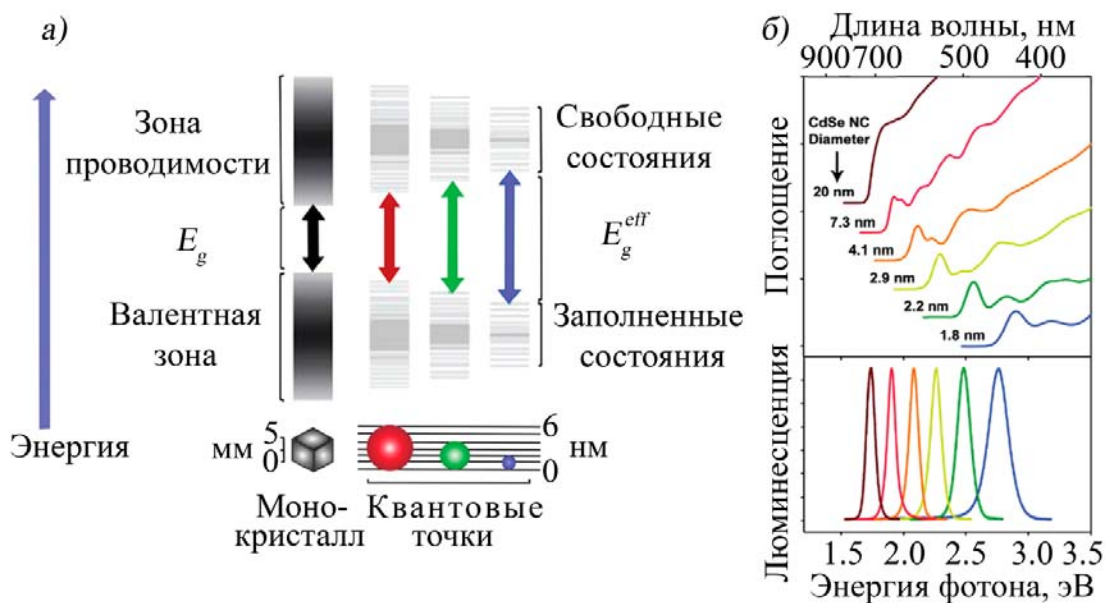


Рисунок 1.2 – Схема трансформации энергетической структуры полупроводникового кристалла при уменьшении размера (а) и размерная зависимость в спектрах поглощения и люминесценции КТ CdSe. Рисунок частично заимствован из работ [22,76].

Для КТ характерен эффект размерного квантования энергетических состояний, который заключается в том, что при размерах кристалла порядка боровского радиуса электрона и дырки в данном материале (рисунок 1.2) энергетический спектр носителей заряда в КТ становится дискретным в отличие от спектра массивного кристалла. В результате этого изменение размера частиц при одинаковом химическом составе позволяет управлять положением максимумов в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции КТ. При этом область таких изменений простирается от ближней ИК области до УФ диапазона. В результате появляется возможность «настройки» оптических свойств КТ за счет размерного эффекта [77-81].

В работе Ал. Л. Эфроса и А. Л. Эфроса [77] впервые теоретически рассмотрено влияние размерного квантования на межзонное поглощение электронов и дырок в полупроводниковом шаре. Данное рассмотрение было выполнено на основе решения квантово-механической задачи для электрона (дырки), а также экситона Ванье-Мотта в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками. Наиболее часто применимым для проведения теоретических оценок является случай сильного конфайнмента ($R \ll a_h, a_e$), в котором расстояния между уровнями размерного квантования для электронов и дырок $\sim \hbar^2/m_{e-(h+)}^*R^2$, где \hbar – постоянная Планка, $m_{e-(h+)}^*$ – эффективная масса электрона (дырки), R – радиус кристалла. Выражение для уровней энергии электронов и дырок имеет вид:

$$E_{n,l}^{e^-,h^+} = \frac{\hbar^2 k_{l,n}^2}{2m_{e^-,h^+}^*}, \quad (1.1)$$

где \hbar – постоянная Планка, $k_{l,n}$ – волновое число, n – главное квантовое число, l – орбитальное квантовое число, $m_{e-(h+)}^*$ – эффективная масса электрона (дырки).

При этом выражение для порога поглощения (для случая $l=0$, s -состояние) в приближении сильного конфайнмента имеет аналитический вид:

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

где E_g – ширина запрещенной зоны массивного кристалла; $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ – приведенная масса. Если орбитальное квантовое число $l \neq 0$ аналитический вид для волнового числа $k_{l,n}$ отсутствует, возможно только численное решение.

Схожий подход был предложен в работах L.E. Brus [78,79], посвященных модельному описанию электронных состояний в полупроводниковых кристаллах. Данный подход представляет собой случай

сильного конфайнмента, описанного в работе Ал. Л. Эфроса и А. Л. Эфроса, (третье слагаемое в выражении (1.3)). В общем случае выражение для энергии наиболее вероятного перехода с учетом кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой выглядит следующим образом:

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

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, e – заряд электрона.

Впоследствии данная формула была уточнена в работах Кауанима [80,81]. В результате, помимо вклада от кулоновского взаимодействия в энергию электронного перехода, были учтены корреляционные эффекты, отражающие вклад запутанности электронных и дырочных состояний (4-е слагаемое (1.4)):

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

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

Кроме теоретических подходов существуют работы Х. Peng et al. [например, 50], посвященные составлению эмпирических формул для анализа размерной зависимости спектров оптического поглощения и ФЛ КТ различного состава (CdS, CdSe, CdTe). Для случая КТ CdS данная эмпирическая зависимость имеет вид:

$$D = (-6.6521 \cdot 10^{-8}) \lambda^3 + (1.9557 \cdot 10^{-4}) \lambda^2 - (9.2352 \cdot 10^{-2}) \lambda + 13.29 \quad (1.5)$$

Перечисленные подходы позволяют с достаточной степенью точности проводить оценки размеров экспериментальных образцов КТ. В дальнейшем выражение (1.4) будет использовано для оценки средних размеров КТ Ag₂S и CdS.

1.1.2 Размерный эффект в оптических свойствах коллоидных квантовых точек CdS

Сульфид кадмия (CdS) является полупроводниковым кристаллом, относящимся к группе $A^{II}B^{VI}$, обладающим ионно-ковалентной связью между атомами (доля ионной составляющей порядка 45-60%) [15,16]. CdS обладает двумя кристаллическими модификациями: вюрцит (W-фаза, две ГПУ-подрешетки) и сфалерит (S-фаза, две ГЦК-подрешетки) [82]. Основные параметры данных модификаций приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные параметры кристаллических модификаций CdS.

Тип кристаллической решетки, пространственная группа	Период решетки, Å (300 К) и число ат. в эл. яч. (Z)	Плотность, г/см ³ (300 К)	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Энергия запрещенной зоны, эВ (300 К)
Кубическая (сфалерит), $F\bar{4}3m$	$a=5.832$ [82]	4.85	5.5[90] 9.3[83]	2.36[83,84]
Гексагональная (вюрцит), $R\bar{6}mc$	$a = 4.1368,$ $c = 6.716,$ $Z = 20$ [82]			2.52-2.58 [85,86]

Для протяженного кристалла CdS характерна как α модификация с гексагональной кристаллической структурой, тогда как β модификация с кубической структурой характерна преимущественно для тонких пленок [82]. При размерах меньше 4,5 нм наночастицы CdS из структуры типа вюрцита переходят в структуру цинковой обманки (сфалерита) [87]. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению доли числа поверхностных молекул, возрастает поверхностное натяжение и внешнее гидравлическое давление. Это приводит к структурной трансформации, и упаковка кристалла меняется в сторону более плотной структуры цинковой обманки с изменением постоянных кристаллической решетки. Согласно литературным данным

подобное изменение объясняется уменьшением энергии кристаллического поля [16].

Согласно данным исследованиям [84,85,88,89] кристаллы CdS с гексагональной и кубической кристаллической структурой являются прямозонными. Согласно теоретическим оценкам значение эффективной массы электрона в гексагональном CdS составляет $m_e^*=(0.2\div 0.22)m_0$ [82,90]. В свою очередь, значения эффективных масс для легких и тяжелых дырок в гексагональном CdS равны $m_{hl}^*=0.7m_0$, $m_{hh}^*=5m_0$, соответственно [82,90]. В случае кубической модификации CdS наблюдаются различия в значениях эффективной массы для электронов $m_e^*=(0.18\div 0.205)m_0$ [79,83,85], а также легких и тяжелых дырок $m_{hl}^*=(0.2\div 0.5)m_0$, $m_{hh}^*=(0.9\div 1.6)m_0$ [85,89,91]. Абсорбционные свойства моно- и микрокристаллов CdS обусловлены прямыми оптическими переходами [73,78,84,92-94].

Анализ спектров оптического поглощения тонких пленок кубического CdS, приготовленных методом металлоорганической газовой эпитаксии выполнен в работах [83,84]. Он позволил установить значения ширины запрещенной зоны $E_g=2.36$ эВ для CdS с кубической кристаллической решеткой.

В настоящее время разработано большое количество приемов синтеза коллоидных КТ CdS [12-15,25,46,47,85,93-102], которые можно разделить на три группы: высокотемпературные методики синтеза с использованием высококипящих растворителей [12-14, 102], метод обратных мицелл [15,46], методики золь-гель и в том числе водного синтеза, реализуемые при температуре не выше 90 °С [7,25,47,51,85,93,94,97,99]. Данные методики обеспечивают получение коллоидных КТ CdS средним размером 1 – 12 нм с дисперсией 15-20% [12-14,102], характерной для высокотемпературного синтеза и 25-40%, которую обеспечивают низкотемпературные методики. Кроме того, существует ряд работ, в которых КТ CdS синтезированы в оксидных, либо боратных стеклах [73,74,98], а также полимерах [49,96].

Как уже отмечалось, первые эксперименты, в которых описано проявление эффекта размерного квантования в CdS, представлены в [74]. Так, в работе [74] впервые обнаружен значительный (~ 0.8 эВ) коротковолновый сдвиг края собственного поглощения и осцилляции в спектрах поглощения нанокристаллов. Увеличение эффективной ширины запрещенной зоны в нанокристаллах CdS самого малого выращенного радиуса (1.4 нм) достигал величины ~ 0.8 эВ. Результаты более поздних работ подтвердили описанные наблюдения [13,94].

Сопоставление литературных данных [7,12-15,25,46,47,85,93-101] о размерной зависимости в спектрах оптического поглощения коллоидных КТ CdS (рисунок 1.3), полученных различными методиками синтеза, показал, что энергия наиболее вероятного $1S_{3/2}-1S_e$ (экситонного) перехода в поглощении имеет гиперболическую зависимость от диаметра КТ. Качественно она совпадает с размерной зависимостью, полученной по формуле (1.4) вне зависимости от способа синтеза КТ. Наиболее сильно эффект размерного квантования проявляется для КТ CdS средним размером менее 3 нм. При достижении размеров КТ CdS ~ 6 нм теоретическая зависимость приобретает асимптотический характер [49,94,96]. Отклонение от теоретической кривой может быть вызвано влиянием стабилизатора или погрешностью в определении размеров частиц. Важно отметить, что в рамках используемых приближений не учитывается непараболичность зон, что приводит к завышению теоретически рассчитанных размеров. Стоит отметить, что в абсорбционных свойствах влияние технологии синтеза коллоидных КТ сводится к параметрам ансамбля синтезированных КТ (размер и дисперсия). В случае моодисперсных образцов (5-20%) [13,16,18,60,84,85,93,97], полученных, как правило, с помощью методик высокотемпературного синтеза, форма спектра поглощения совпадает с описанной в работе [88] (рис. 1.4а). Если размерная дисперсия превышает 25% (рис. 1.4б), то на месте отчетливого максимума для $1S_{3/2}-1S_e$ перехода наблюдают лишь особенность. При этом осцилляции, вызванные размерным

квантованием электронных и дырочных состояний, не наблюдаются [46,93,101].

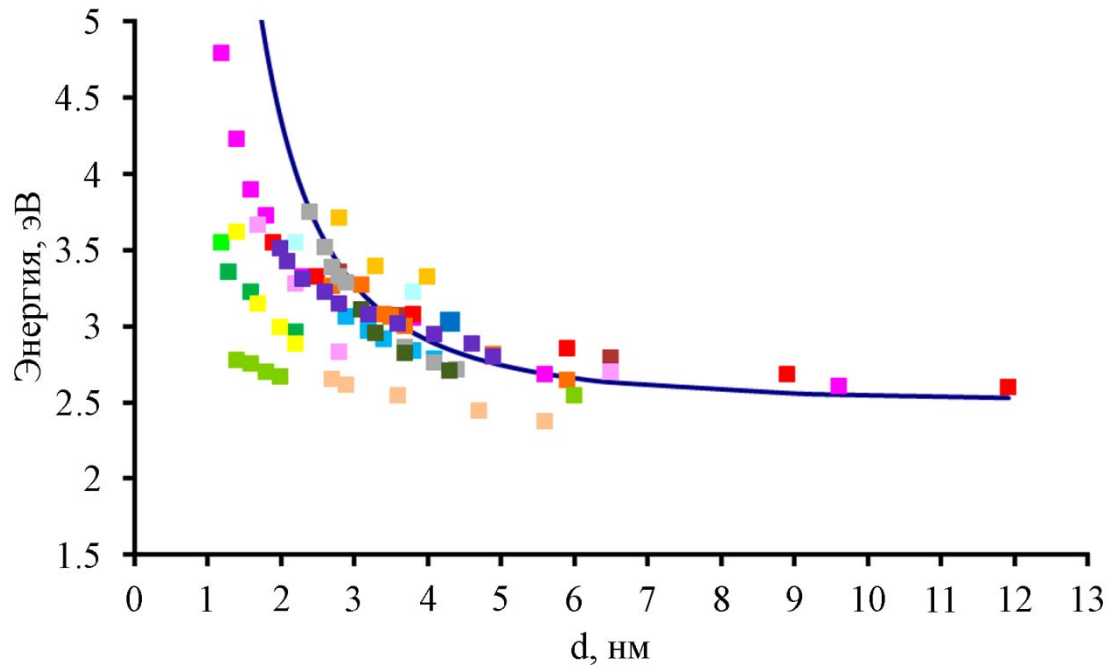


Рисунок 1.3 – Зависимость энергии экситонного перехода в спектрах оптического поглощения от диаметра КТ CdS, согласно данным работ: ■ – [7]; ■ – [12]; ■ – [13]; ■ – [14]; ■ – [15]; ■ – [25]; ■ – [46]; ■ – [47]; ■ – [49]; ■ – [85]; ■ – [93]; ■ – [94]; ■ – [95]; ■ – [96]; ■ – [97]; ■ – [98]; ■ – [99]. Сплошная кривая – результат теоретического моделирования по формуле (1.4), при значениях эффективной массы $m_e^* = 0.205m_0$ и $m_{hl}^* = 1.6m_0$.

В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) КТ CdS, полученных различными методиками коллоидной химии, наблюдают полосы свечения, расположенные преимущественно в видимой области спектра [12-15,25,47,49,97-100]. Сложность интерпретации таких спектров связана с тем, что структура спектра зависит от размера нанокристаллов, дисперсии по размерам, способа их синтеза, концентрации неустраняемых примесей в компонентах синтеза и окружения КТ. Из-за этого характер полос трудно интерпретировать, даже на основании данных для массивных кристаллов CdS.

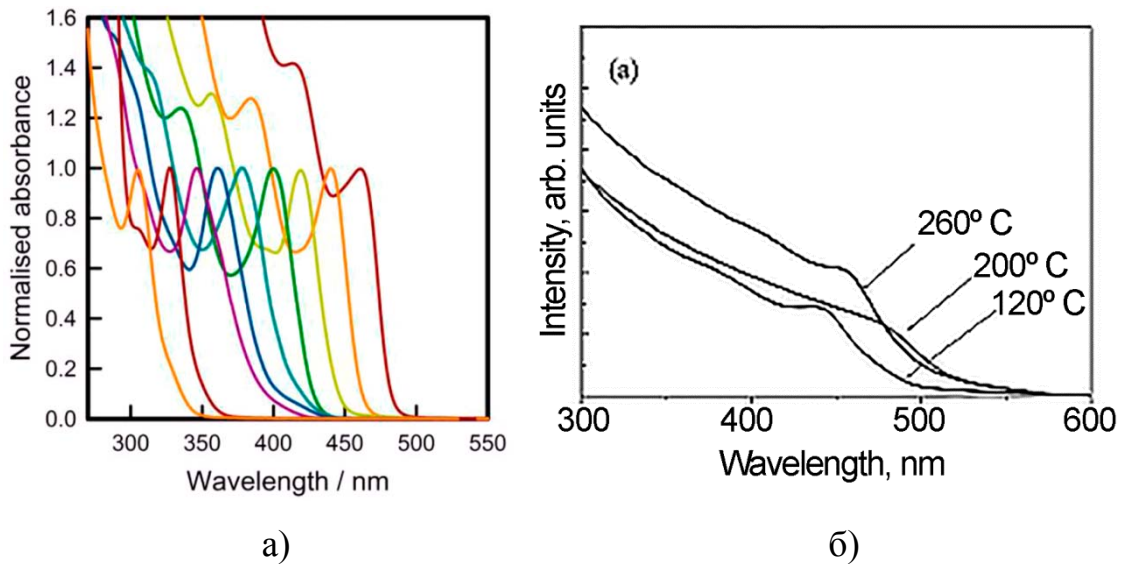


Рисунок 1.4 – Спектры оптического поглощения КТ CdS различного размера, полученные в работах [13] (а) и [101] (б).

Важным параметром при анализе природы фотолюминесценции КТ CdS, полученных различными методиками, является анализ полуширины наблюдаемой полосы ФЛ и стоксова сдвига максимума полосы ФЛ относительно положения $1S_{3/2}-1S_e$ перехода в спектрах оптического поглощения, размерная зависимость которого, составленная на основе литературных данных [12-15,25,47,49,97,102] приведена на рисунке 1.5.

Анализ литературных данных показывает, что для экситонной полосы ФЛ КТ CdS характерен стоксов сдвиг в пределах 0.01 – 0.15 эВ [13,14,47,102] (рисунок 1.7). В свою очередь, для рекомбинационной люминесценции стоксов сдвиг более значителен и для разного типа полос варьируется от 0.2 до 1.2 эВ при полуширине полос ФЛ от 0.5 до 1.0 эВ [13-15,47,49,102] (рисунок 1.6). Согласно литературным данным [13,14,47,102], максимум экситонной полосы лежит в пределах 350 – 480 нм для КТ CdS средним размером 1.5 – 5.0 нм. Приведенная в работе [102] размерная зависимость показывает, что при уменьшении среднего размера КТ CdS с 1.0 нм до 2.0 нм резонансный стоксов сдвиг уменьшается с 0.07 эВ до 0.02 эВ.

В работе [98] показана трансформация спектра ФЛ микрокристаллов CdS, диспергированных в оксидное стекло, при уменьшении среднего размера с 140 нм до 3 нм. При среднем радиусе частиц 70 нм наблюдается спектр ФЛ (рисунок 1.6 а), содержащий разнообразный ряд полос различной природы, схема возникновения которых приведена на рисунке 1.6 б. Данные полосы возникают в результате переходов зона-зона, зона-примесь (e-A, D-h) и донорно-акцепторной рекомбинации (D-A₁, D-A₂). Полосы с участием примесных состояний отличаются большей полушириной и значительным Stokes'овым сдвигом от края собственного поглощения кристалла. Наиболее значительный Stokes'ов сдвиг наблюдается для полосы (D-A₁).

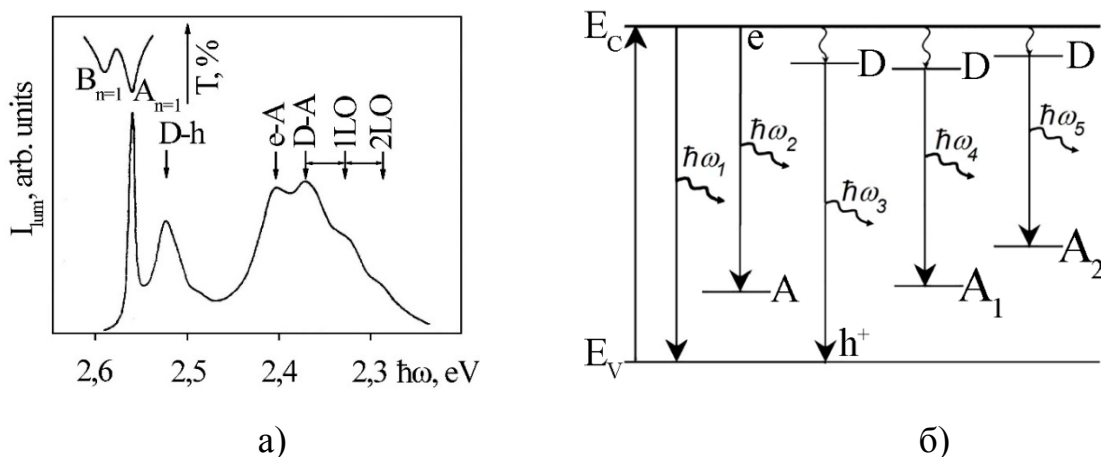


Рисунок 1.6 – Структура спектра фотолюминесценции, микрокристаллов CdS средним радиусом 140 нм (а), полученная в работе [98], и схема излучательных переходов в кристаллах CdS (б).

При уменьшении размеров частиц ниже 70 нм наблюдается увеличение интенсивности примесных полос ФЛ и смещение их максимумов в область больших энергий (рис. 1.7). При этом интенсивность коротковолновой полосы убывает быстрее и при достижении среднего размера частиц 8 нм и ниже, (D-h) – полоса не видна. Спектр люминесценции образца с самым маленьким доступным размером ~ 3 нм, доминируют переходы между самыми глубокими донорами и акцепторами (D-A₂) [98].

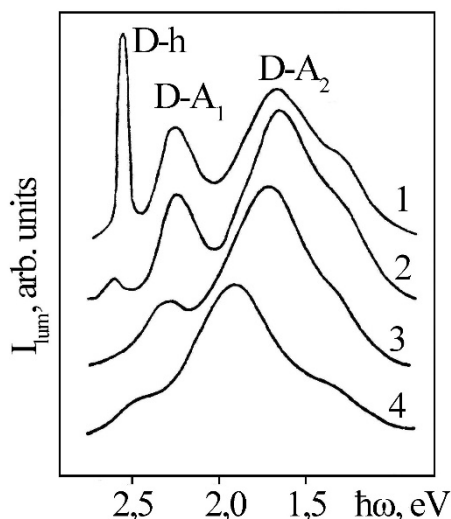


Рисунок 1.7 – Спектры стационарной люминесценции наночастиц CdS разного размера: (1) $R = 2.8$ нм; (2) $R = 7.4$ нм; (3) $R = 3.3$ нм; (4) $R = 1.5$ нм. По данным работы [98].

Анализ литературных данных [12,13,25,47,49] показывает, что в случае КТ CdS рекомбинационная люминесценция объясняется различными механизмами излучательных переходов с участием уровней структурно-примесных дефектов. При этом рекомбинационная компонента люминесценции чаще всего доминирует над излучательной аннигиляцией экситона. Данный эффект, по-видимому, обусловлен быстрым захватом носителей на уровни структурно-примесных дефектов, содержащихся в наночастицах. Более подробно природа и роль локализованных состояний в излучательной рекомбинации в КТ CdS будет рассмотрена в разделе 1.3.

1.1.3 Размерный эффект в оптических свойствах коллоидных квантовых точек Ag_2S

Согласно литературным данным сульфид серебра (Ag_2S) является полупроводниковым кристаллом, относящимся к группе $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$. Ag_2S обладает тремя стабильными кристаллическими модификациями: акантит (моноклинная), аргентит (кубическая ОЦК) и маккинстриит (кубическая ГЦК). Фазовый переход из моноклинной модификации в кубическую ОЦК происходит при температуре 176 °С. Дальнейший фазовый переход из ОЦК

модификации в ГЦК возможен при температуре более 600 °С. Следует отметить, что температуры превращения фаз могут отличаться от указанных, вследствие зависимости температуры перехода от концентрации халькогена [103]. Основные параметры кристаллических модификаций Ag_2S приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Основные параметры кристаллических модификаций Ag_2S .

Тип кристаллической решетки, пространственная группа	Период решетки, Å (300 К) и число ат. в эл. яч. (Z)	Плотность, г/см ³ (300К)	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Энергия запрещенной зоны, эВ (300 К)
Моноклинная (акантит) $P2_1/C$	$a=4.231$; $b=6.930$; $c=9.526$; $\beta=125.48^\circ$; $Z=8[104]$	7.326	5.95[26] 8.36[51,105]	0.92 (непрямые переходы) [107] 1.0 (прямые переходы) [107]
Кубическая ОЦК (аргентит), $I m \bar{3} m (O_h^5)$	$a = 4.864$ $Z = 2[103]$	7.317		1.3 [103]
Кубическая ГЦК (маккинстриит), $F \bar{4}3m (T_d^2)$	$a = 6.269$ $Z = 4[103]$	6.661		0.75[106]

Сульфид серебра относится к соединениям класса халькогенидных фаз s-металлов. Изолированный атом халькогена имеет конфигурацию валентных электронов s^2p^4 , а изолированный атом металла – конфигурацию $d^{10}s^1$. При формировании соединения два s-электрона металла переходят к атомам халькогена, и оболочка последних становится стабильной s^2p^6 . Образуется высокая статистическая масса двух стабильных конфигураций (d^{10} и s^2p^6) с малой концентрацией коллективизированных электронов, что и обеспечивает полупроводниковые свойства. В ряде случаев возможна и передача электронов атомам металла с образованием квазистабильной sp^3

конфигурации и проявления ковалентного характера связи [103]. Степень ионности химической связи в Ag_2S называется в пределах 0.58-0.77. При этом в работе [103] используются представления о преимущественно ковалентном характере взаимодействия.

Зонная структура кристаллов Ag_2S различных модификаций исследована в работах [106-108]. Показано, что кристаллы Ag_2S с моноклинной кристаллической решеткой обладают непрямыми переходами в запрещенной зоне. Энергия непрямого оптического перехода в моноклинной модификации Ag_2S составляет по разным данным от 0.85 до 0.92 эВ [103,107], а энергия прямых оптических переходов по разным данным варьируется от 1.0 до 1.3 эВ [106,107]. Однако стоит отметить близкое по волновому вектору k расположение минимума зоны проводимости и потолка валентной зоны, в результате чего свойства Ag_2S близки к свойствам прямозонных полупроводников, на что указывалось в работах [103,107]. При переходе к кубической кристаллической модификации Ag_2S ширина запрещенной зоны уменьшается до 0.75 эВ [106]. Значения эффективной массы электрона для моноклинной модификации Ag_2S в литературе разнятся в диапазоне $m_e^*=(0.23\div 4.65)m_0$ [26,103,107,109,110]. Аналогичный разброс наблюдается и в значениях эффективной массы легких и тяжелых дырок в Ag_2S $m_{hl}^*=(0.23\div 0.81)m_0$, $m_{hh}^*=(1.096\div 7.8)m_0$ [26,51,103,107]. Значения эффективной массы электрона и дырки в случае кубической модификации Ag_2S исследованы в значительно меньшей степени, и согласно данным [106], составляют $m_e^*=(0.20\div 0.22)m_0$ и $m_h^*=(0.17\div 0.23)m_0$.

Отдельно стоит отметить, что для всех соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$, к которым относится Ag_2S , свойственна значительная нестехиометричность по атомам металла [69-71,103]. Нестехиометрия данного соединения приводит к исходно высокой концентрации дефектов кристаллической структуры. Так, согласно литературным данным [103], энергия активации вакансий для Ag_2S составляет 0.06–0.14 эВ. Малая энергия активации вакансий дает возможность изменения типа проводимости в Ag_2S . Так, преобладающее

образование вакансий серебра дает возможность получения *p*-типа проводимости. В случае, если в Ag_2S преобладающим типом дефектов являются междоузельные атомы серебра и внедренные на места серебра атомы серы с образованием вакансий серы, то возникнет *n*-тип проводимости [103]. Кроме того, для моноклинной модификации Ag_2S характерна аномально высокая подвижность атомов серебра, что приводит к возникновению ионной проводимости [103,111]. Ионная проводимость Ag_2S уникально высока ($\sigma=10^{-4}$ Ом⁻¹см⁻¹ (при 20°C)) и на 4 порядка, например, превышает ионную проводимость в AgBr , также относящимся к полупроводникам с ионным типом проводимости [103,112].

Анализ литературных данных [103,106,113] относительно оптических свойств моно-, микрокристаллов и тонких пленок Ag_2S показал, что исследования в данной области выполнены в основном методами спектров диффузного отражения и оптического поглощения. Целью большинства исследований являлось экспериментальное определение ширины запрещенной зоны Ag_2S [103,106,113]. Так, согласно данным [106] край собственного поглощения кристаллов Ag_2S с моноклинной кристаллической решеткой находится в районе 0.7 эВ при 300 К, а определенное на основе данных спектров значение ширины запрещенной зоны для непрямых переходов варьировалось в диапазоне 0.78-1.0 эВ. Измерения спектров поглощения при разных температурах позволили экспериментально установить величину температурного изменения ширины запрещенной зоны dE_g/dT моноклинной и кубической модификации Ag_2S , которая составила $1.5 \cdot 10^{-3}$ эВ/К и $3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, соответственно. В работе [113] продемонстрирован сдвиг края собственного поглощения поликристаллических тонких пленок Ag_2S в коротковолновую область с 1100 нм для толщины пленки 200.35 нм до <500 нм для пленки толщиной 46 нм, однако, природа данного смещения не обсуждалась. Можно предположить, что данное смещение является результатом проявления квантового размерного эффекта при уменьшении размера кристаллитов.

На сегодняшний день разработан ряд методов синтеза коллоидных КТ Ag_2S [26-33,35-39,41-45,51-55,107,114-116]. Наиболее распространенными способами синтеза являются техники с образованием зародыша на первой стадии синтеза [35,53,116], получение КТ Ag_2S с использованием различных органо-металлических прекурсоров (таких как, диэтилдитиокарбамат серебра ($\text{Ag}(\text{DDTC})$), ацетат серебра (AgAc)) [32,36], а также прямое сливание растворов, содержащих источники серебра и серы [26-31,37-39,51,107,114], либо воздействие на раствор AgNO_3 газа H_2S в присутствии различных стабилизаторов [52]. Кроме того, имеются работы, посвященные биосинтезу коллоидных КТ Ag_2S с использованием различных клеточных культур [38]. Как правило, все эти методы основаны на процессах зарождения и роста, когда пересыщение создается в результате химической реакции. Исходные реагенты или прекурсоры выбираются таким образом, чтобы при их химическом взаимодействии образовывалось то вещество, из которого потом образуется нанокристаллы.

Большинство работ посвящено исследованию свойств коллоидных КТ Ag_2S с целью их использования для различных биомедицинских приложений, в том числе люминесцентного мечения в ИК области за счет свойств люминесценции таких КТ [26-33,35-39,41-45,115,116]. К сожалению, в данных работах отсутствуют подробные исследования фотопроцессов в КТ Ag_2S , а исследования оптических свойств сводятся к получению их спектров оптического поглощения и фотолюминесценции.

Кроме того, имеются работы [51,107], посвященные теоретическим оценкам свойств КТ Ag_2S . Так в работе [51] рассчитан боровский радиус экситона в Ag_2S при значениях эффективной массы электрона и дырки $m_e^* = 0.286m_0$ и $m_h^* = 1.096m_0$. Полученное значение боровского радиуса a_0 составляет 2.2 нм. Это значит, что проявления квантового размерного эффекта в КТ Ag_2S будут наиболее заметны при сравнительно малых размерах нанокристаллов. Впоследствии данное заключение было подтверждено теоретическими оценками изменения ширины эффективной

запрещенной зоны для КТ Ag_2S обладающих моноклинной кристаллической решеткой, проведенными в работе [107], полученная в данной работе зависимость представлена на рисунке 1.8. Согласно результатам этих оценок при увеличении размеров КТ Ag_2S до 4.5 нм и более наблюдается слабое увеличение эффективной ширины запрещенной зоны (не более 0.5 эВ) по сравнению с шириной запрещенной зоны массивного кристалла.

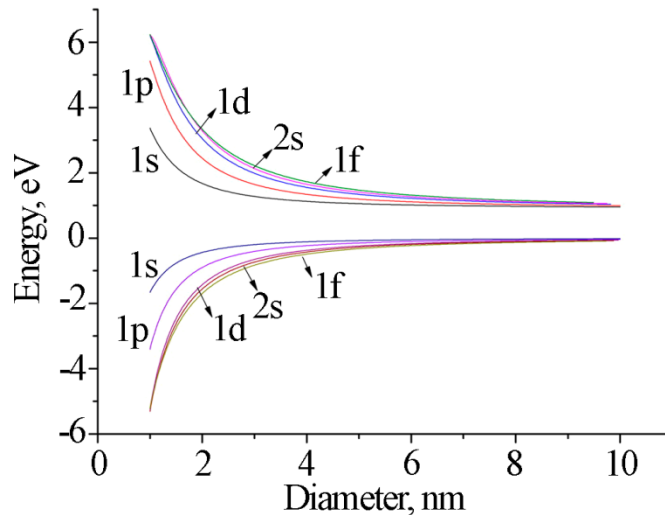


Рисунок 1.8 – Зависимость квантового размерного эффекта в КТ Ag_2S , полученная в работе [107].

Имеются работы [114], посвященные динамике генерации экситонов методами pump-probe. Согласно полученным данным, для КТ Ag_2S средним размером 9 нм характерна широкая полоса поглощения с отчетливым максимумом в районе 1010 нм (1.23 эВ), вызванная $1S_{3/2}-1S_e$ переходом. Кинетика распада электронного возбуждения в данных КТ носит мультиэкспоненциальный характер со временами $\tau_1 \sim 10$ пс и $\tau_2 \sim 150$ пс. По мнению этих же авторов, распад данного возбуждения происходит в результате $e-h$ рекомбинации. Однако результаты исследования ФЛ КТ Ag_2S в данной работе не приводятся.

Анализ литературных данных об абсорбционных свойствах коллоидных КТ Ag_2S показывает, что использование различных методик синтеза приводит в одних случаях [27-29] к значительному синему сдвигу относительно края поглощения массивного кристалла Ag_2S и наличию

характерной особенностью в спектрах, ассоциированной с $1S_{3/2}-1S_e$ (рисунок 1.9). В других случаях наблюдается размытая бесструктурная полоса (рисунок 1.10) [26,35-39,41].

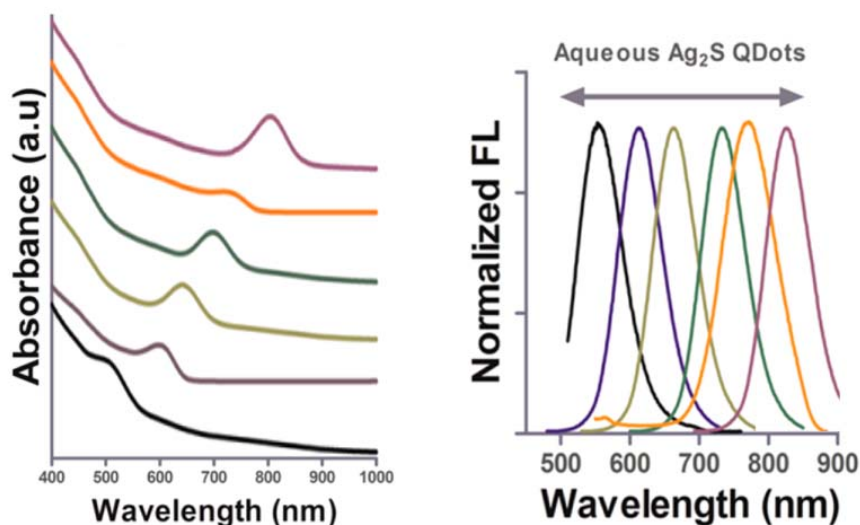


Рисунок 1.9 – Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции КТ Ag_2S средним размером 1.48 – 6.12 нм, полученные в работе [28].

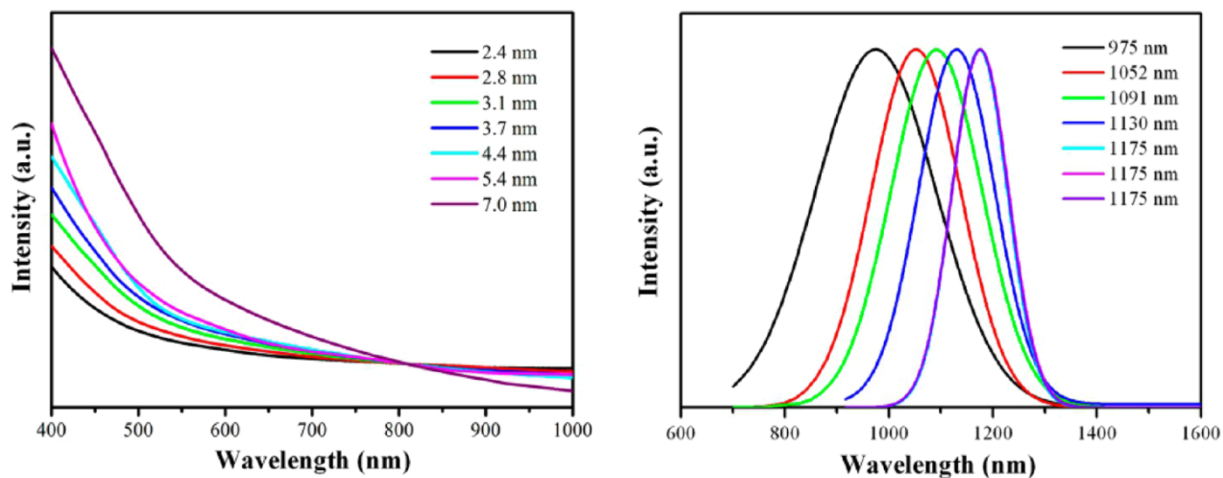


Рисунок 1.10 – Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции КТ Ag_2S средним размером 2.4 – 7.0 нм, полученные в работе [51].

Анализ литературных данных [26-33,35-39,41,51,107,114-116] в большинстве случаев демонстрирует значительные отклонения экспериментальных данных от расчетных и неоднозначность наблюдаемой размерной зависимости оптических свойств коллоидных КТ Ag_2S (рисунок 1.11). Из ее анализа вытекает ряд основных общих заключений.

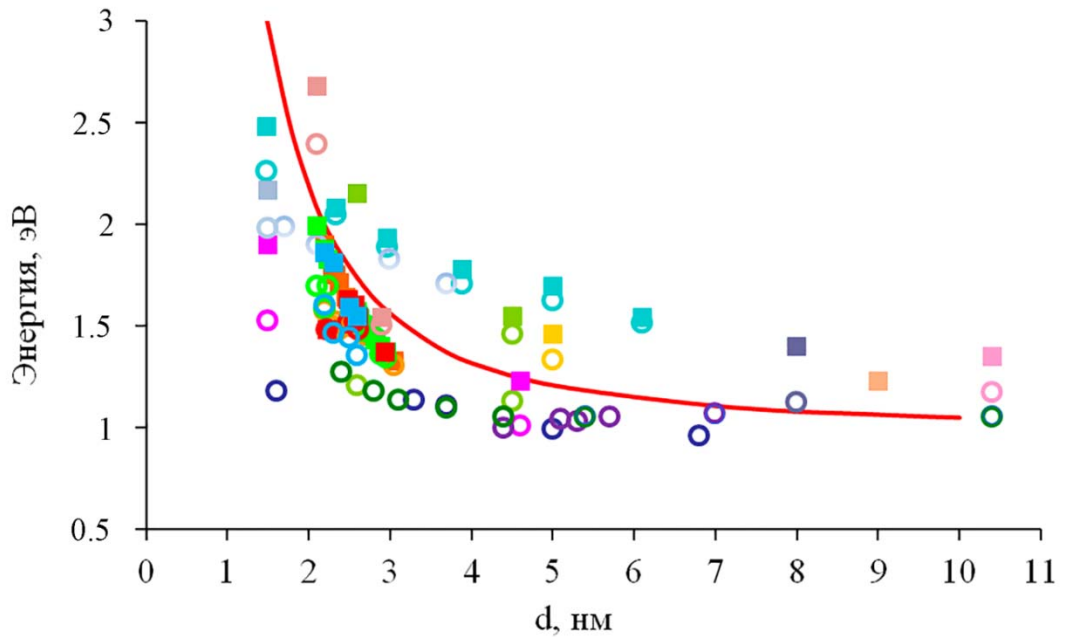


Рисунок 1.11 – Зависимость энергии экситонного перехода в спектрах оптического поглощения (■) и максимума полосы фотолюминесценции (○) от диаметра КТ Ag₂S, согласно данным работ: ■ – [26]; ■ – [27]; ■ – [28]; ■ – [29]; ■ – [30]; ■ – [31]; ■ – [32]; ■ – [33]; ■ – [35]; ■ – [37]; ■ – [38]; ■ – [39]; ■ – [41]; ■ – [51]; ■ – [107]; ■ – [114]; ■ – [115]; ■ – [116]. Сплошная кривая – результат теоретического моделирования зависимости энергии перехода 1S_{3/2}-1S_e от размера КТ в работе [107].

Во-первых, в настоящее время существует большое число различных методик получения коллоидных КТ Ag₂S, большинство используемых в них агентов низкотоксичны, широко используются в современных биотехнологиях и обеспечивают гидрофильность образующихся коллоидных растворов. Выбор технологий синтеза во многом определяют оптические свойства коллоидных КТ. Разработанные методики синтеза коллоидных КТ Ag₂S можно условно разделить на две группы:

1. Высокотемпературные методики синтеза с использованием токсичных растворителей [27-29], позволяющие получать КТ Ag₂S средним размером 1.5-5 нм и малой размерной дисперсией, обладающие, чаще всего, интенсивной экситонной фотолюминесценцией в диапазоне 400-850 нм. Максимум полосы зависит от размера КТ и обладает малым стоксовым сдвигом относительно положения максимума в спектре поглощения (<0.1 эВ) (рисунок 1.9).

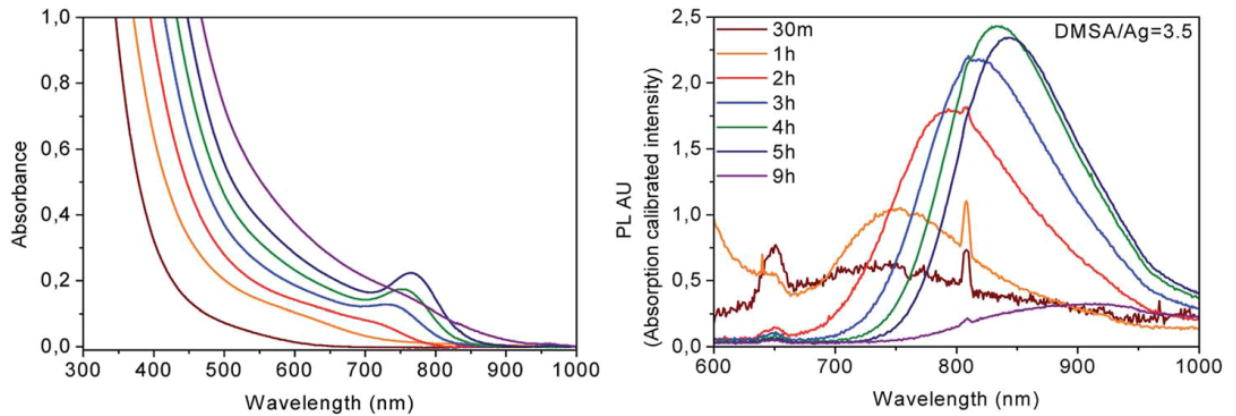


Рисунок 1.12 – Спектр оптического поглощения и фотолюминесценции КТ Ag_2S средним размером 2.2 – 2.95 нм, синтезированных в димеркаптосуционовой кислоте (DMSA). Заимствовано из работы [30].

2. Методики водного синтеза, обеспечивающие формирование КТ Ag_2S средним размером 1.5-10.0 нм, обладающие значительным разбросом по размеру и рекомбинационной фотолюминесценцией в ближней ИК области спектра. Максимум соответствующей полосы имеет значительный стоксов сдвиг (>0.1 эВ) относительно положения особенности в спектре поглощения слабую размерную зависимость [26,30-33,35-39,41] (рисунок 1.10, 1.12).

Во-вторых, значения средних размеров наночастиц, установленные по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции крайне редко сопоставляют с их оценками по спектрам оптического поглощения [26]. При этом смещенную в коротковолновую область полосу поглощения для наночастиц Ag_2S относительно ее положения у поли- и микрокристаллов анализируют по-разному. В одних случаях значение эффективной запрещенной зоны устанавливают по характерному для коллоидных КТ перегибу в спектрах поглощения [28,29,32,33,36]. В других – аппроксимируют края спектров степенными зависимостями, характерными для прямых и непрямых оптических переходов в протяженных кристаллах (моно- и поликристаллы, тонкие пленки) [33,35,36,52,54,55,107], что противоречит теоретическим представлениям об энергетической структуре КТ.

В-третьих, значения эффективной запрещенной зоны, установленные по краю поглощения зачастую не коррелируют с общей оценочной размерной зависимостью этого параметра [33,35,36]. Также наблюдаемые коротковолновые смещения пика поглощения для частиц большего размера оказываются превышающими аналогичные значения для частиц меньшего размера. Например, наночастицы Ag_2S средним размером 15–20 нм [36,56] обладают большим на 0.3–0.5 эВ синим сдвигом пика поглощения, чем наночастицы размерами 1.5–5.0 нм [27,33,36,56]. Кроме того, в большинстве из рассмотренных ситуаций спектр поглощения имеет протяженный длинноволновый «хвост» [26,27,32,33,35,36,51], однозначная интерпретация которого пока не выполнена.

В-четвертых, положения спектров фотолюминесценции ансамблей коллоидных КТ Ag_2S также имеют размерную зависимость [27-29,32,33,35-39,41]. В одних случаях наблюдают тесную связь положения пика люминесценции и характерного перегиба (или максимума) в спектре поглощения при незначительном стоксовом сдвиге (50–70 нм) [27-30,32]. Эти полосы, как правило, имеют незначительную полуширину и могут быть отнесены к излучательной аннигиляции экситонов. Для другой группы объектов наблюдают люминесценцию в ближнем ИК диапазоне, приходящимся на терапевтическое окно прозрачности биологических тканей, которая испытывает существенно более слабую размерную зависимость [26,35-39,51]. Исследований, в которых осуществлялись бы попытки установления природы центров люминесценции и механизмов излучательной рекомбинации на них в литературе пока крайне мало [29,145,170]. Так, по данным работы [170], изменение концентрации серебра в цеолите приводит к формированию нанокластеров Ag_4S_2 взамен нанокластеров Ag_2S . При этом наблюдается изменение положения максимума люминесценции с 490 нм до 610 нм и уменьшению времени жизни люминесценции. Данное свечение, по мнению авторов, возникает в результате перехода электронов с нижнего возбужденного (LUMO) на основное (HOMO) состояние, а изменение

положения полосы ФЛ происходит в результате уменьшения эффективной ширины запрещенной зоны в кластерах Ag_4S_2 . Наличие значительного стоксова сдвига относительно края поглощения нанокластеров объяснено в рамках перехода электронов в результате поглощения кванта свет на более высокие возбужденные состояния, а возможность существования излучательного перехода с участием структурно-примесных дефектов не обсуждается. В свою очередь в работе [29] наличие рекомбинационной полосы люминесценции в области 1000 нм является следствием существования локализованных состояний, обусловленных наличием структурно-примесных дефектов в КТ Ag_2S . Более подробно результаты исследований участия локализованных состояний в фотопроцессах, происходящих в КТ Ag_2S разного размера, полученные в работах [29,145] будут рассмотрены в разделе 1.4.

1.2 Локализованные состояния в полупроводниковых коллоидных квантовых точках

Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению оптических свойств коллоидных КТ различного и установлению размерных зависимостей, важным препятствием на пути прикладного использования КТ является наличие дефектов различной природы и установление их роли в фотофизических процессах, происходящих в КТ. Дефекты кристаллической структуры, возникающие на стадии синтеза КТ, могут сосредотачиваться как в «объеме», так и на поверхности КТ. При формировании КТ малого размера возрастает удельная доля поверхностных атомов, которые, как правило, имеют оборванные связи. Наличие нескомпенсированных связей приводит к формированию локализованных энергетических состояний в КТ. Эти локализованные состояния могут играть роль центров люминесценции [13,20,24,63], а также центров безызлучательной рекомбинации [117],

наличие которых приводит к снижению квантового выхода люминесценции и уменьшению времени жизни экситона.

Все это формирует устойчивую тенденцию для изучения структуры локализованных состояний и установления их роли в фотопроцессах, в том числе в динамике захвата носителей в коллоидных КТ различного состава [1,2,118-122]. Так, в работе [1] исследована структура локализованных состояний в планарных КТ PbS с помощью методов импедансной спектроскопии в диапазоне температур 33 – 293 К. Исследования показали наличие электронной ловушки с глубиной 0.34 эВ, существование которой приводит к ухудшению характеристик и наличию насыщения плотности темнового тока фотоэлемента в котором используются данные планарные КТ PbS. Природа данной ловушки в работе [1] не обсуждается, указывается лишь, что данные состояния предположительно локализованы на поверхности КТ. В свою очередь, в работе [118] дан обзор влияния поверхностных локализованных состояний на оптические свойства коллоидных КТ CdSe, CdTe и др., а также обсуждается возможность их залечивания с помощью различных пассиваторов поверхности (Triethylphosphin oxide (TOPO), hexadecylamine (HAD), а также при создании «core-shell» систем, используя в качестве оболочки различные полупроводники (CdSe/ZnS, CdTe/CdSe, CdTe/ZnSe). Наряду с исследованиями структуры локализованных состояний имеются как теоретические [123,124], так и практические работы [2,8,10,11,20,22,118], посвященные исследованию влияния различных пассиваторов поверхности и оболочек из более широкозонных полупроводников на свойства КТ. Так, в работе [123] предложена модель расчета взаимодействия пассиватора поверхности с КТ InGaAs, который заключается в использовании водородоподобных псевдоатомов для пассивации поверхности полупроводниковых КТ групп II-IV и III-V. Внесение фиктивного водородоподобного атома в модельную структуру КТ позволяет сделать ее электростатически нейтральной. Данная модель учитывает заряд атомного

ядра фиктивного атома и его валентность, что позволяет качественно описать взаимодействие молекулы пассиватора с поверхностью КТ. Математическое моделирование структуры КТ GaAs показывает наличие глубоких локализованных состояний, формирование которых связано с наличием оборванных связей поверхностных атомов. Пассивация данных оборванных связей с помощью внесения водородоподобных фиктивных атомов приводит к уменьшению плотности заряда на поверхности КТ и как следствие уменьшению плотности глубоких локализованных состояний.

Таким образом, для уменьшения концентрации дефектов кристаллической структуры, находящихся в объеме КТ, как правило используют высокотемпературные методики синтеза КТ [19,125,126], либо в случае методик водного синтеза применяется последующая термообработка полученных КТ [127]. Высокотемпературные условия синтеза обеспечивают эффективную диффузию объемных дефектов к поверхности КТ. При этом разработан ряд приемов для уменьшения концентрации дефектов, локализованных на поверхности КТ, которые заключаются либо в использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ) [57,58,128-130] для компенсации оборванных связей, либо оболочками из более широкозонных полупроводников (“core-shell”) [8,22,62] (рисунок 1.13). Отмечается, что последний подход должен основываться на тщательном расчете концентрации лигандов для пассивации оборванных связей. Расчеты, проведенные в работе [58] с использованием функционала матрицы плотности (DFT) для КТ PbS, показывают, что даже незначительный дисбаланс между числом лигандов и избыточных атомов свинца приводит к возникновению локализованных состояний в пределах «эффективной запрещенной зоны» КТ. Кроме того, использование подобных приемов оставляет КТ гидрофобными и высокотоксичными, что осложняет их сопряжение с активными (в фотохимическом, биологическом, медицинском и др. отношениях) центрами [47,131-133].

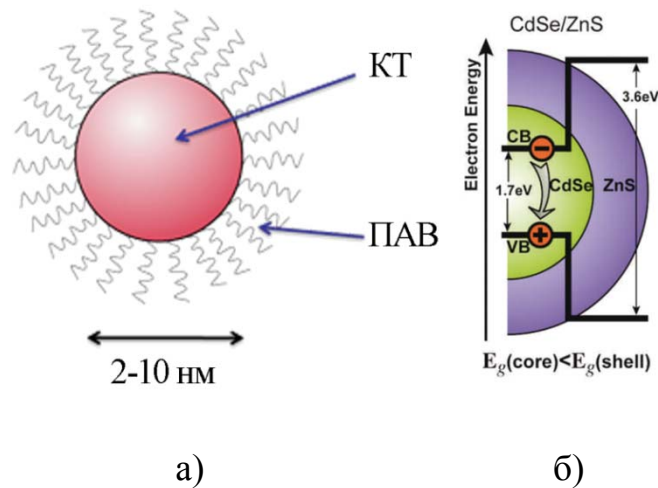


Рисунок 1.13 – Способы уменьшения концентрации поверхностных дефектов с использованием: а – ПАВ; б – создания “core-shell” систем. Схема частично заимствована из работы [22].

Для исследования локализованных состояний, не участвующих в процессе излучательной рекомбинации, в коллоидных КТ различного состава, требуется тщательный подбор высокочувствительных методик, обладающих низкой концентрационной чувствительностью. К числу таких методик относятся рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) [13,45], методы термо- и оптически- (фото-) стимулированной люминесценции [134-140]. Они особо выделяются по своей концентрационной чувствительности. Методы фотостимулированной люминесценции успешны при исследованиях глубоких локализованных состояний [136-140]. В свою очередь метод ТСЛ, хорош для изучения энергетических свойств мелких локализованных состояний [125,134,135]. Кроме того, исследование температурных зависимостей фотолюминесценции (ФЛ) позволяет получить значения энергии активации температурного тушения, возникающего в том числе из-за различных безызлучательных процессов в КТ [10,11,59,141]. Для таких объектов, как коллоидные КТ, энергетическая структура локализованных состояний, а также температурная зависимость ФЛ на сегодняшний день мало исследованы [10,11,59,134-141]. Для коллоидных КТ Ag_2S подобного рода исследования в литературе практически отсутствуют [59].

1.3 Фотофизические процессы с участием локализованных состояний в коллоидных квантовых точках CdS

Анализ литературных данных [13,15,20,24,45,63,122,125,142-144], наиболее изученными для КТ CdS являются локализованные состояния, участвующие в излучательной рекомбинации КТ различного состава. Так, согласно результатам исследования XPS для коллоидных КТ CdS, приведенным в работе [13], возникновение данных локализованных состояний связано с вакансиями серы на поверхности КТ. Наличие вакансий серы приводит к формированию незаполненных 3d орбиталей атомов Cd, играющих роль электронной ловушки. Эти состояния, локализованы на поверхности КТ и обладают большим временем жизни люминесценции, по сравнению с экситонной полосой [9,13].

Данные результаты согласуются с данными работы [45], в которой для детектирования поверхностных состояний также использовался метод XPS для исследования КТ CdS, диспергированных в поливинилпирролидоне средним размером 3.4 нм. В результате исследований обнаружено наличие на поверхности КТ состояний Cd 3d, S 2p, и O 1s. Согласно мнению авторов, наличие свободных атомных орбиталей может приводить к захвату носителей на данные состояния. Данные состояния могут выступать в качестве поверхностных ловушек носителей заряда, тем самым увеличивая вероятность безызлучательной рекомбинации, из-за перекрытия волновых функций электрона и дырки [45]. Каждый поверхностный ион формирует одну ловушку – атомы кадмия формируют электронные ловушки, которые находятся вблизи нижнего $1S_e$ электронного состояния, играющие роль донорных состояний, а атомы серы участвуют в формировании дырочных ловушек, которые локализованы вблизи дырочных уровней размерного квантования, образуя тем самым уровни акцепторов [45]. В результате наличие данных состояний играет ключевую роль в формировании

люминесценции КТ CdS, так как они лежат ближе к центру эффективной запрещенной зоны.

К схожим результатам относительно поверхностной природы донорно-акцепторной люминесценции КТ CdS пришли авторы работы [15]. В этой работе показано, что обработка поверхности КТ CdS, синтезированных методом обратных мицелл, с помощью раствора $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ и раствора NaOH для коррекции уровня pH, приводит к формированию на поверхности КТ оболочки $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и возрастанию узкой коротковолновой полосы люминесценции, по мнению авторов относящейся к экситонной, а также к снижению интенсивности рекомбинационной составляющей (рис. 1.14). Однако исследования стоксова сдвига данной полосы относительно положения $1S_{3/2} - 1S_e$ перехода в спектрах оптического поглощения, с учетом данных работы [92], свидетельствуют о D-h рекомбинации (рекомбинация электрона, локализованного на донорном состоянии со свободной дыркой), приводящей к формированию данной полосы, как указывалось в разделе 1.1.2. То есть использованная методика пассивации поверхности позволяет эффективно залечивать оборванные связи атомов S, находящихся на поверхности КТ CdS и, согласно данным работ [13,45], играющих роль акцептора.

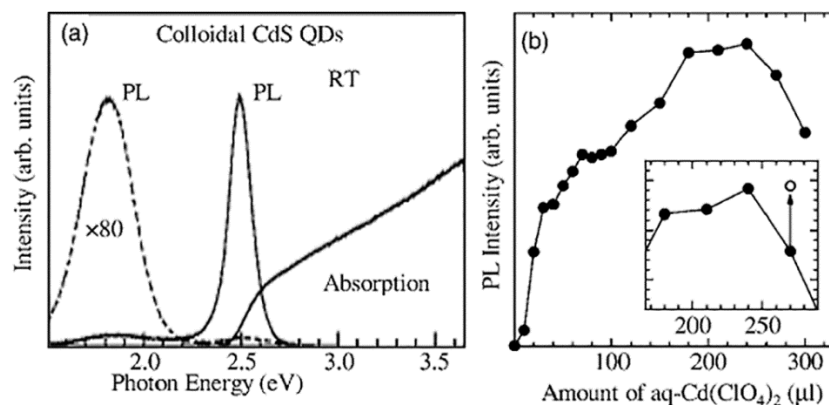


Рисунок 1.14 – Спектр фотолюминесценции КТ CdS с модифицированной поверхностью (а) и зависимость интенсивности экситонной люминесценции от количества добавленного раствора $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ (б). Заимствовано из работы [15].

В работе [125] исследованы дефекты в КТ CdS, пассивированных олеиновой кислотой, средним размером 4.4 нм, участвующие в формировании полос ФЛ. Авторами показано, что при охлаждении образца до температуры 10 К в спектре фотолюминесценции помимо экситонного свечения с максимумом в районе 2.66 эВ наблюдаются еще три рекомбинационных полосы с максимумами 2.15 эВ, 1.76 эВ и 1.37 эВ (рисунок 1.15 а). Схема излучательных переходов, обуславливающих формирование данных полос, приведена на рисунке 1.15 б. Для нее составлена и рассчитана кинетическая модель. На основе данной модели рассчитаны глубины донорных состояний (0.4 эВ и 0.13 эВ) и энергия активации захвата носителей заряда (18.2 мэВ и 8.6 мэВ) для полосы А и В, соответственно. По мнению авторов, данные состояния имеют поверхностную природу.

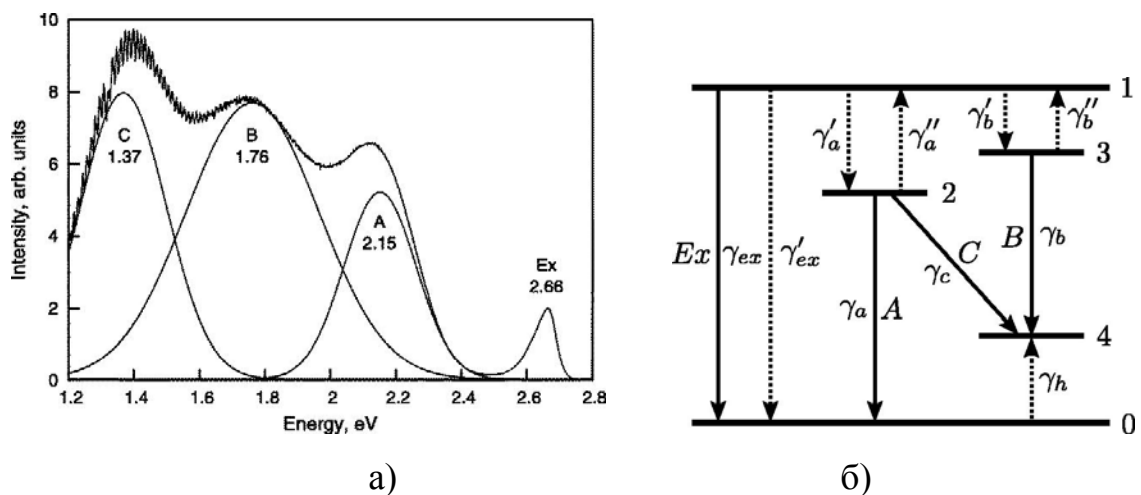


Рисунок 1.15 – Спектр люминесценции КТ CdS средним размером 4,4 нм при температуре 10К (а) и схема излучательных переходов (б), полученные в работе [125].

Существуют отдельные работы [144], посвященные исследованиям локализованных состояний различной глубины, участвующих в безызлучательной рекомбинации и играющих роль электронных и дырочных ловушек. Малое число таких работ связано с низкой концентрацией дефектов в ансамблях КТ. Так, авторы работы [144] пришли к выводу о наличии мелких электронных ловушек в КТ CdS с глубиной ~ 0.2 эВ. Данный вывод

сделан на основе результатов эксперимента по обработке поверхности КТ с помощью метилвиологена и нитрометана, обеспечивающих пассивацию мелких электронных состояний с глубиной менее 0.3 эВ. Залечивание данных состояний приводило к ускорению кинетики люминесценции.

Помимо экспериментальных исследований локализованных состояний различной природы в литературе имеются теоретические работы, посвященные исследованию структуры и спектра локализованных состояний в КТ [142,143]. Так, в работе [142] рассмотрен спектр макроскопических локализованных состояний, находящихся в объеме КТ и имеющих электродинамическую природу. Возникновение данных локализованных состояний происходит за счет скачка диэлектрической проницаемости на границе раздела квантовая точка – окружающая матрица.

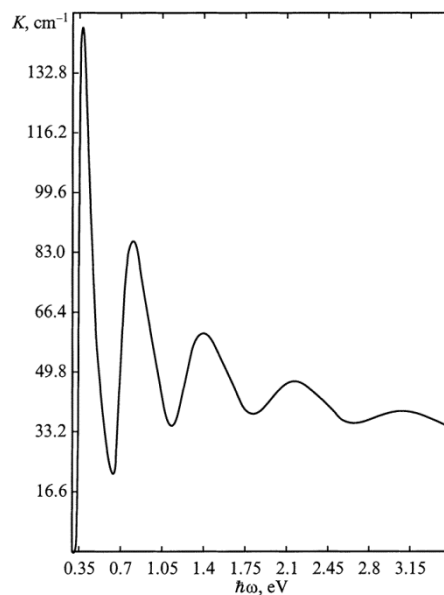


Рисунок 1.16 – Спектральная зависимость коэффициента примесного поглощения света КТ CdS, диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице, при $E_i = 0.14$ эВ и $\bar{R}_0 = 4.5$ нм [143].

В работе [143] проведено рассмотрение локализованного состояния на короткодействующем потенциале в КТ. Продемонстрирована динамика формирования локализованного состояния примесного центра суперпозицией состояний НК с различными l . Учет дисперсии размеров КТ существенно изменяет характер спектральной зависимости коэффициента

примесного поглощения света. В случае КТ CdS ($a_d \approx 3$ нм, $E_d \approx 0.035$ эВ) изменение среднего радиуса от 4.5 до 3 нм сопровождается сдвигом края полосы примесного поглощения в коротковолновую область спектра примерно на 0.18 эВ. Необходимо отметить, что зависимость энергий оптических переходов от размера КТ дает возможность "настройки" рассматриваемой гетерофазной системы на длину волны того или иного источника излучения. При этом длина волны последнего должна быть такой, чтобы сработал "эффект окна" в массивном кристалле. Наличие комплексов КТ – примесный центр дает еще одну степень свободы для такой "настройки" – зависимость положения примесного уровня от координат примесного центра и параметров КТ [143]. Отдельно стоит отметить осциллирующий вид спектральной зависимости коэффициента поглощения, представленный на рисунке 1.16.

1.4 Фотофизические процессы с участием локализованных состояний в коллоидных квантовых точках Ag₂S

Несмотря на высокую концентрацию дефектов кристаллической структуры в столь нестехиометричном соединении, как Ag₂S, в литературе отсутствуют систематические исследования участия локализованных состояний в фотофизических процессах, протекающих в коллоидных КТ Ag₂S. Имеются лишь в отдельные работы, в которых обсуждается роль уровней дефектов [29,145].

Согласно данным работы [145], в которой исследовалась динамика наведенного поглощения в коллоидных КТ Ag₂S средним размером 9 нм, локализованные состояния различной глубины участвуют в процессе распада электронных возбуждений. Авторами данной статьи предложена модель, схема которой приведена на рисунке 1.17. В результате возбуждения КТ Ag₂S излучением с длиной волны 390 нм электроны заселяют «зону проводимости» за время <150 фс с последующей термализацией на дне зоны

[145]. В тоже время данное возбуждение приводит к фотообесцвечиванию «валентной зоны». Пробный импульс может быть поглощен электронами, находящимися в разных состояниях в зависимости от их сечения поглощения на пробной длине волны. При этом сигнал наведенного поглощения возникает за счет электронов, находящихся в «зоне проводимости», а также локализованных на ловушках. Вклад от локализованных состояний становится более существенным на более длительных временах в результате релаксации электронов из зоны проводимости на уровнях ловушек. Распад электронных возбуждений, согласно данной модели, может происходить двумя путями в результате излучательной аннигиляции экситонов и излучательной рекомбинации электрона локализованного на глубокой ловушке (DT) со свободной дыркой [145].

К схожему заключению относительно возможных механизмов излучательной рекомбинации пришли авторы работы [29]. Согласно данным их исследований наиболее вероятными механизмами релаксации электронных возбуждений, в зависимости от условий синтеза, являются излучательная аннигиляция экситона, либо излучательная рекомбинация электрона, локализованного на уровнях дефектов, со свободной дыркой. При этом авторы указывают на возможность прямого возбуждения уровней дефектов в результате поглощения излучения, энергия квантов которого лежит за пределами собственного поглощения КТ Ag_2S .

Кроме того, в работе [29] указывается на возможность возникновения двухквантовых переходов с участием данных уровней, результатом которых является формирование оптических нелинейностей за счет обратного насыщающегося поглощения. Данный процесс приводит к возникновению эффекта ограничения мощности оптического излучения (рисунок 1.17), описанного в работах [42-44,114]. В большинстве из них исследовали эффекты оптического ограничения для лазерных импульсов с длиной волны 532 нм с длительностью импульсов 5 – 15 нс при плотностях энергии $6.5 - 1.8 \cdot 10^3$ мДж/см².

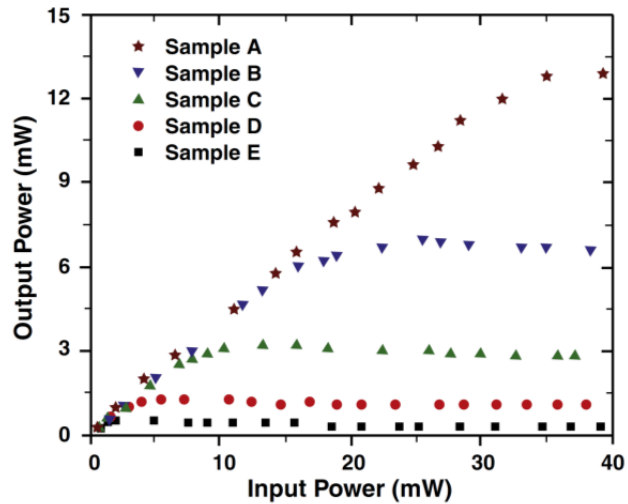


Рисунок 1.17 – Кривые ограничения оптической мощности КТ Ag_2S . Заимствовано из работы [42].

Однако, эффект ограничения мощности оптического излучения в случае КТ Ag_2S может быть обусловлен одновременно рядом оптических нелинейностей (поглощение свободными носителями заряда [114]; нелинейная рефракция; нелинейное рассеяние; двухфотонное поглощение [44], а также термоиндуцированная динамическая линза [42]). При этом следует обратить внимание на то, что в большинстве работ, связанных с изучением ограничения мощности в ансамблях КТ Ag_2S [42,44,114], роль локализованных состояний в возникновении данного эффекта в коллоидных КТ Ag_2S не обсуждается.

Выводы по Главе 1:

Анализ научной литературы свидетельствует о большом интересе к исследованию размерных зависимостей и фотофизических процессов с участием локализованных состояний в полупроводниковых коллоидных квантовых точках CdS и Ag₂S. Интерес к данным структурам обусловлен возможностью их использования в устройствах оптоэлектроники и биомедицинских приложениях. При этом успешное развитие большинства приложений с применением коллоидных КТ сдерживается отсутствием однозначных данных о:

- структуре локализованных состояний различной глубины, возникновение которых связано с наличием структурно-примесных дефектов кристаллической структуры коллоидных КТ CdS и Ag₂S возникающих на стадии их синтеза;
- различных механизмах фотопроцессов в КТ, полученных методами водного синтеза и обладающих рекомбинационной люминесценцией с участием;
- подробных исследованиях размерной зависимости в абсорбционных и люминесцентных свойствах КТ Ag₂S и роли локализованных состояний в формировании указанных свойств.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА

2.1 Методики синтеза экспериментальных образцов коллоидных квантовых точек, [147-149]

В данной работе разработаны новые методики синтеза коллоидных КТ Ag_2S и CdS , в основе которого лежит технология получения фотографических эмульсий [146]. При этом сохранен прием стабилизации формирующихся нанокристаллов в желатиновой матрице. Способы синтеза разработаны при непосредственном участии автора диссертации и защищены Патентами РФ на изобретения [147-149].

В рамках данного подхода управление размером коллоидных КТ осуществляли вариацией температурой (от 25 °С до 70 °С) и количества вводимых реагентов, которое рассчитывалось, исходя из плотности получаемых КТ в желатине ($\rho = m_{КТ}/m_{жел.}$ в массовых долях, далее м.д.). Кристаллизацию проводили в соответствии со следующими химическими реакциями:

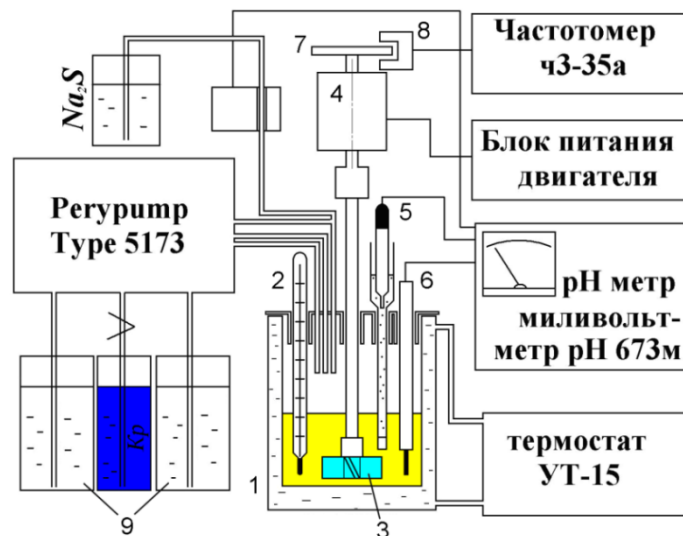
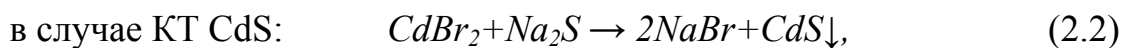
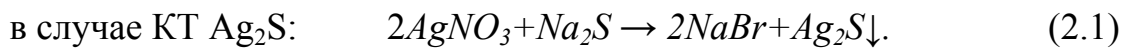


Рисунок 2.1 – Установка золь-гель синтеза в водном растворе желатины коллоидных КТ.

Блок-схема установки для синтеза коллоидных КТ приведена на рис. 2.1. Данная установка разработана на кафедре оптики и спектроскопии, а ее устройство защищено Патентом РФ на полезную модель [147]. В состав установки для синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов с помощью золь-гель метода. В состав установки входят термостатируемый реактор (1), жидкостный термостат (УТ-15), перистальтический насос (Регулимп Туре 5173), мешалка (3), электродвигатель (4) и блок питания электродвигателя, отличающееся тем, что содержит рН-метр (рН-метр милливольтметр рН 673м), частотомер (чЗ-35а). Термостатируемый реактор емкостного типа (1), представляющий собой цилиндрический сосуд из коррозионно-стойкой стали с двойными стенками и штуцерами для подключения жидкостного термостата в верхней части корпуса. Для подачи реагентов из химических стаканов (9) используется перистальтический насос, а крышка реактора имеет окно для визуального контроля и технологические отверстия для введения реагентов, электродов рН-метра (5,6), мешалки (3), термометра (2). Контроль числа оборотов мешалки осуществляли с помощью вращающегося диска (7) и оптопары (8), подключенной к частотомеру чЗ-35а.

Используемые в данной работе методики синтеза с помощью золь-гель техники позволяют получать коллоидные КТ CdS размером 2-4.5 нм и КТ Ag₂S размером 1.8-2.5 нм с размерно-зависимыми оптическими свойствами (ширина запрещенной зоны, максимум люминесценции и др.) [148,149].

Диспергированные в желатине КТ Ag₂S (CdS) синтезировали посредством двухструйного сливания водных растворов солей в 1% (2 %) растворе щелочной инертной фотографической желатины. Водные растворы источников ионов серебра (AgNO₃) (кадмия (CdBr₂)) и серы (Na₂S) с помощью перистальтического насоса (Регулимп Туре 5173) сливали в реактор, содержащий 200 мл раствора фотографического желатина. Использование перистальтического насоса позволяло контролировать скорость и количество поступающих реагентов. Лимитирования стадии роста

КТ достигали обрыванием химической реакции путем прекращения поступления растворов реагирующих солей в область реакции. По завершении реакции полученный золь охлаждали до застывания желатины, измельчали и промывали от продуктов реакции и избытка реагентов. Затем промытый золь расплавляли при 40°C и наносили на кварцевые или стеклянные пластины размером 2×2 см² и высушивали [148,149].

Для изменения размера КТ CdS в диапазоне от 3.0 до 4.5 нм приготовленный золь образца №3 КТ CdS выдерживали при температуре 95°C в течение от 10 минут до 10 часов, отбор проб с термообработкой производили через 10 мин, 20 мин, 60 мин, 3 часа и 10 часов.

В ходе каждого синтеза контролировали и необходимым образом подбирали уровень pH (с помощью pH-метра милливольтметра pH 673м) для выравнивания показателя катионов применяли титровальный раствор. Если значение pH отклонялось в сторону высокого значения (щелочная среда), то в реактор вводили 0.1М раствор HCl, если в сторону меньших значений (кислотная среда) 0.1М раствор NaOH. Подачу титровального раствора в реактор осуществляли с помощью электромагнитного клапана, управляемого блоком автоматического титрования БАТ. Детали синтеза КТ CdS и КТ Ag₂S представлены в табл. 2.1 и табл. 2.2, соответственно.

Таблица 2.1 – Условия синтеза коллоидных КТ CdS различного размера и систем ядро/оболочка CdS/ZnS

№ образца	Образец дисперг. в желатине КТ	Кол-во CdBr ₂	Кол-во Na ₂ S	Содерж. Желатин ы	Доп. условия	T, °C	pH
1.	CdS ($\rho=2.5 \cdot 10^{-2}$)	0.448 г 50мл H ₂ O	0.313 г 50мл H ₂ O	2.5%		40	7
2.	CdS ($\rho=5 \cdot 10^{-2}$)	0.896 г 50мл H ₂ O	0.625 г 50мл H ₂ O	2.5%		60	7
3.	CdS ($\rho=0.1$)	1.790 г 50мл	1.25 г 50мл	2.5%		60	7

		H ₂ O	H ₂ O				
4.	CdS ($\rho=0.1$)	1.790 г 50мл H ₂ O	1.25 г 50мл H ₂ O	2.5%	Термооб- работка при 90 °С в течение 10 мин	60	7
5.	CdS ($\rho=0.1$)	1.790 г 50мл H ₂ O	1.25 г 50мл H ₂ O	2.5%	Термооб- работка при 90 °С в течение 20 мин	60	7
6.	CdS ($\rho=0.1$)	1.790 г 50мл H ₂ O	1.25 г 50мл H ₂ O	2.5%	Термооб- работка при 90 °С в течение 60 мин	60	7
7.	CdS ($\rho=0.1$)	1.790 г 50мл H ₂ O	1.25 г 50мл H ₂ O	2.5%	Термооб- работка при 90 °С в течение 180 мин	60	7
8.	CdS ($\rho=0.2$)	3.578г 50мл H ₂ O	2.496г 50мл H ₂ O	2.5%		60	7
9.	CdS ($\rho=0.1$)	1.790 г 50мл H ₂ O	1.25 г 50мл H ₂ O	2.5%	Термообра ботка при 90 °С в течение 600 мин	60	7
10.	CdS/ZnS ($\rho=0.1$) 1 слой	1.790 г 50мл H ₂ O	1.25 г 50мл H ₂ O	2.5%	1.13 г Zn(ClO ₄) ₂ в 23 мл H ₂ O и 0.73 г Na ₂ S в 23 мл H ₂ O	80	7
11.	CdS/ZnS ($\rho=0.1$) 2 слоя	1.790 г 50мл H ₂ O	1.25 г 50мл H ₂ O	2.5%	2.38 г Zn(ClO ₄) ₂ в 49 мл H ₂ O и 1.53 г Na ₂ S в 49 мл H ₂ O	80	7
12.	CdS/ZnS	1.790 г	1.25 г	2.5%	4.87 г	80	7

	($\rho=0.1$) 4 слоя	50мл H ₂ O	50мл H ₂ O		Zn(ClO ₄) ₂ в 100 мл H ₂ O и 3.14 г Na ₂ S в 100 мл H ₂ O		
--	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--	--	--	--

Таблица 2.2 – Условия синтеза коллоидных КТ Ag₂S различного размера

№ образца	Образец дисперг. в желатине КТ	Кол-во AgNO ₃	Кол-во Na ₂ S	Содерж. Желатин ы	Доп. Условия	Т, °С	pH
1.	Ag ₂ S ($\rho=2.1 \cdot 10^{-2}$)	0.262 г в 100 мл H ₂ O	0.18 г в 100 мл H ₂ O	2%		70	5
2.	Ag ₂ S ($\rho=3.8 \cdot 10^{-2}$)	0.262 г в 100 мл H ₂ O	0.18 г в 100 мл H ₂ O	2%		70	7
3.	Ag ₂ S ($\rho=10^{-2}$)	0.069 г в 100 мл H ₂ O	0.048 г в 100 мл H ₂ O	2%		70	7
4.	Ag ₂ S ($\rho=9.3 \cdot 10^{-1}$)	0.382 г в 100 мл H ₂ O	0.27 г в 100 мл H ₂ O	1%	кислотная желатина	70	7
5.	Ag ₂ S ($\rho=3.8 \cdot 10^{-2}$)	0.262 г в 100 мл H ₂ O	0.18 г в 100 мл H ₂ O	2%		40	7
6.	Ag ₂ S ($\rho=3.8 \cdot 10^{-1}$)	0.156 г в 100 мл H ₂ O	0.103 г в 100 мл H ₂ O	1%	кислотная желатина, вводится на завершаю- щей стадии роста	40	7
7.	Ag ₂ S ($\rho=1.1 \cdot 10^{-1}$)	0.452 г в 100 мл H ₂ O	0.319 г в 100 мл H ₂ O	1%	желатина вводится на завершаю- щей стадии роста	70	7

Кроме того, разрабатывалась методика наращивания полупроводниковых оболочек из ZnS на люминесцирующие ядра CdS в рамках предложенного синтеза. Как следует из научной и патентной литературы минимизации влияния оборванных связей на интерфейсе КТ на излучательные и безызлучательные процессы в них достигают путем пассивации интерфейса органическими веществами (ПАВ, комплексообразователи и др.), либо с помощью наращивания оболочки из более широкозонного, чем сам материал КТ полупроводника (например, ZnSe/ZnS, CdTe/ZnS, CdS/ZnS и т.п. [8,22,62]).

Методики наращивания оболочки заимствованы из литературных данных [8,22,62], а оптимальное значение толщины брали из расчета 2-4 монослоя, поскольку известно о разламывании оболочек большей толщины вследствие рассогласования периода решеток [8,22,62].

Пассивацию коллоидных КТ CdS слоем нетоксичного широкозонного полупроводника ZnS осуществляли следующим образом. Промытый золь, содержащий КТ CdS, загружали повторно в реактор и расплавляли при температуре 60 °С. Для роста оболочки использовали $Zn(ClO_4)_2$, растворенный в 50 мл дистиллированной воды и Na_2S , также растворенный в 50 мл дистиллированной воды. Количества вводимых реагентов рассчитывали с учетом получения 1-4 слойных покрытий интерфейса КТ (табл. 2.1). Далее в реактор покапельно вводили указанные растворы в течение 40 мин. Количество введенных в реактор реагентов контролировали по времени сливания растворов.

2.2 Структурные свойства коллоидных квантовых точек Ag_2S и CdS

Данные о структурных свойствах синтезированных образцов и свойства формирующихся ансамблей КТ получены методами просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии. Для идентификации синтезированных образцов

коллоидных КТ CdS и КТ Ag₂S использовали просвечивающий электронный микроскоп Libra 120 (CarlZeiss, ФРГ) с ускоряющим напряжением 120 кВ (ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУ»). Рентгеноструктурный анализ образцов выполнен на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) (ЦКП ФГБОУ ВО «ВГУ»).

2.2.1 Структурные свойства коллоидных квантовых точек CdS, [148,151,152,156,157]

Основные результаты ПЭМ для коллоидных КТ CdS и core/shell систем CdS/ZnS приведены на рисунке 2.2. Гистограммы, полученные на основе попиксельного анализа ПЭМ изображений, свидетельствуют о формировании КТ CdS средним размером 2.2±0.5 нм, 2.5±0.8 нм, 3.1±1.2 нм, 3.2±1.2 нм, 3.3±1.2 нм, 3.5±1.2 нм, 3.8±1.2 нм, 4.2±2.0 нм и 4.5±2.0 нм (далее образцы №1 – 9) в зависимости от количества исходных реагентов и наличия последующей термообработки. Разброс по размеру составлял ~25–35% от преимущественного размера КТ. В случае увеличения среднего размера КТ CdS до 4.5 нм разброс по размеру возрастал до 40–45% (рис. 2.2).

Наращивание оболочки из ZnS смещало максимум распределения в сторону больших размеров (рис. 2.3). Оно составило около 1 нм при формировании монослойной оболочки из ZnS, что близко к значениям нескольких постоянных ее решетки. Дальнейшее увеличение количества сульфида цинка в образце приводило к заметному росту среднего размера и формированию крыла слева от исходной гистограммы распределения КТ CdS для размеров менее 3 нм (рис. 2.3, 3). Такое изменение распределения КТ по размерам может отнесено к кристаллизации ZnS в виде отдельных наночастиц.

Рентгеноструктурный анализ полученных КТ CdS свидетельствует о формировании кристаллитов, обладающих кубической кристаллической решеткой (рис. 2.4). Наличие максимумов для углов 2θ в районе 27°, 44° и 52° соответствуют кристаллографическим плоскостям (111), (220) и (311)

кубической ($F\bar{4}3m$) модификации сульфида кадмия. Значительное уширение рефлексов, обусловленное размерным эффектом, особенно для углов вблизи 27° , затрудняют однозначную идентификацию кристаллической структуры. Для гексагональной кристаллической модификации CdS характерны рефлексы 24.9919° , 26.5864° и 28.4006° , расположенные в этой же области [159]. Однако рефлекс 26.5864° имеет малую интенсивность, по сравнению с 24.9919° и 28.4006° , которые в случае гексагональной структуры должны чётко выделяться.

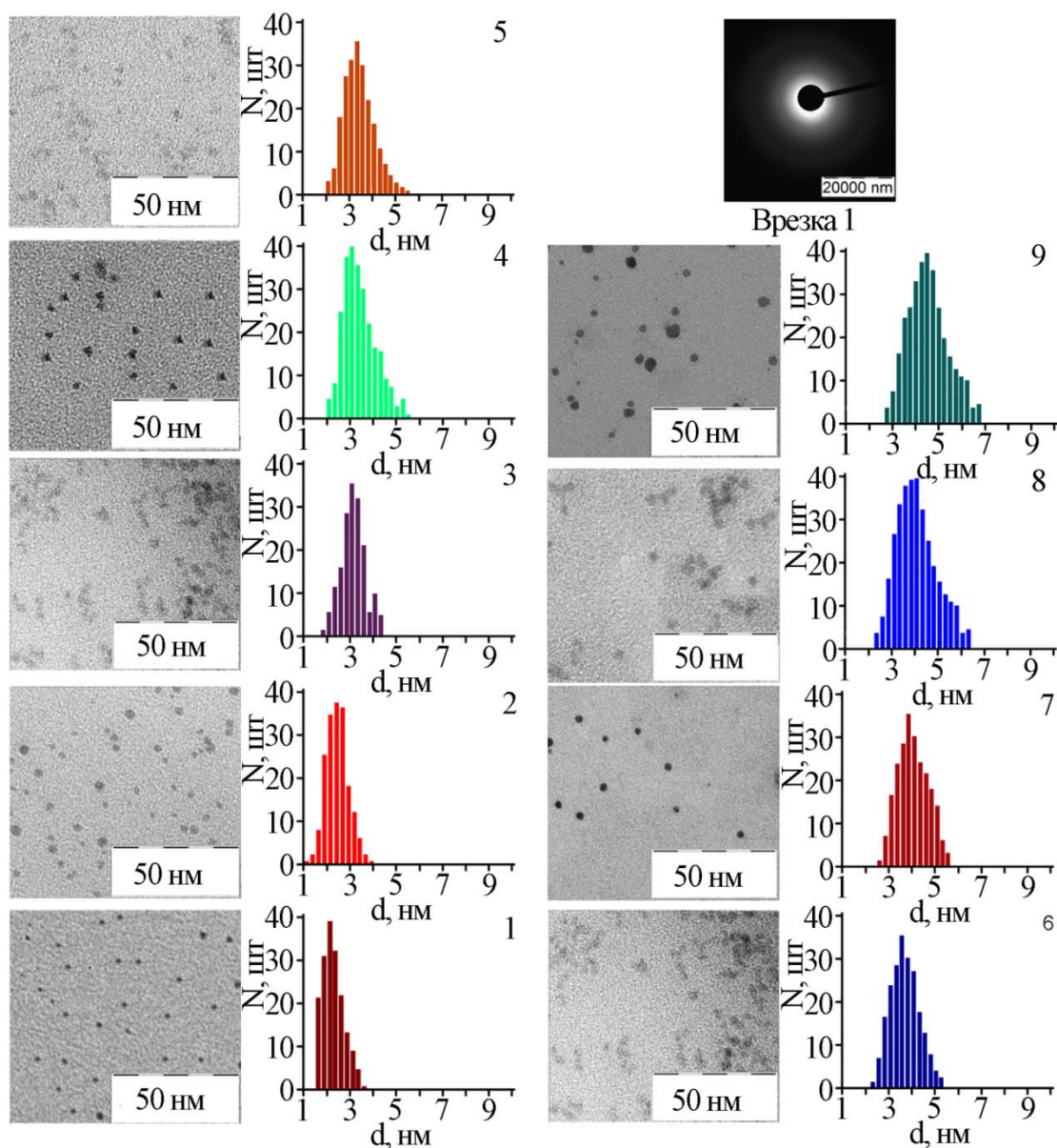


Рисунок 2.2 – ПЭМ - изображения и гистограммы распределения по размеру для диспергированных в желатину коллоидных КТ CdS разного размера. На врезке представлено изображение обратного электронного рассеяния для КТ CdS.

Отсутствие гексагональной модификации также подтверждается отсутствием рефлекса 47.8337° , свободного от наложения с рефлексами кубической кристаллической модификации.

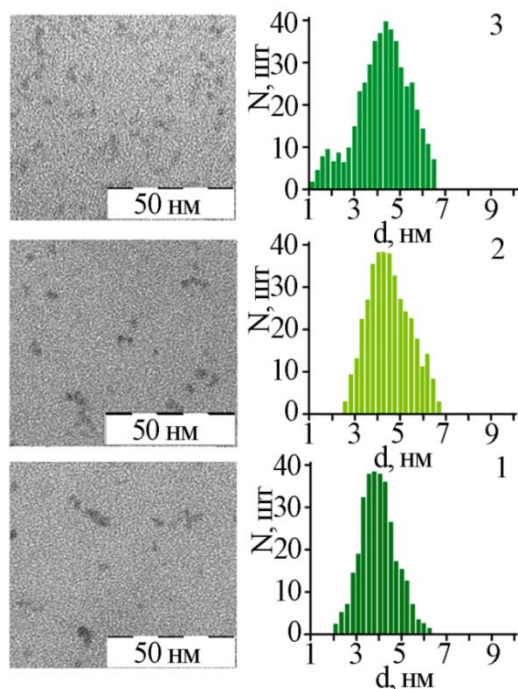


Рисунок 2.3 – ПЭМ – изображения гистограммы распределения по размеру для диспергированных в желатину систем «ядро-оболочка» КТ CdS/ZnS с разной толщиной оболочки ZnS.

Уширение рефлексов вследствие размерного эффекта позволяет сделать оценки средних размеров КТ, используя формулу Дебая-Шеррера:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta_B}, \quad (2.3)$$

где d – средний диаметр наночастиц, λ – длина волны $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (1.54056 \AA) излучения, β (в радианах) – полуширина пика, и θ_B – Брэгговский угол рефлексов рентгеновской дифракции. Проведенные оценки подтверждают, что кристаллиты имеют размер порядка нескольких нанометров (Табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Результаты оценок средних размеров КТ CdS из анализа ПЭМ изображений и рентгеновской дифракции

№ Образца	Образец	d по данным ПЭМ, нм	d по данным рентгеновской дифракции, нм
1.	CdS ($\rho=2.5 \cdot 10^{-2}$)	2.2 ± 0.5	2.0 ± 0.5

2.	CdS ($\rho=5 \cdot 10^{-2}$)	2.5 ± 0.8	2.5 ± 0.5
3.	CdS ($\rho=0.1$)	3.1 ± 1.2	3.1 ± 0.5
4.	CdS ($\rho=0.1$)	3.2 ± 1.2	3.2 ± 0.5
5.	CdS ($\rho=0.1$)	3.3 ± 1.2	3.1 ± 0.5
6.	CdS ($\rho=0.1$)	3.5 ± 1.2	3.1 ± 0.5
7.	CdS ($\rho=0.1$)	3.8 ± 1.2	3.1 ± 0.5
8.	CdS ($\rho=0.2$)	4.2 ± 2.0	4.2 ± 0.5
9.	CdS ($\rho=0.1$)	4.5 ± 1.2	4.5 ± 0.5
10.	CdS/ZnS ($\rho=0.1$) 1 слой	4.2 ± 1.2	
11.	CdS/ZnS ($\rho=0.1$) 2 слоя	4.8 ± 2.0	
12.	CdS/ZnS ($\rho=0.1$) 4 слоя	1.8 ± 0.5 4.8 ± 2.0	

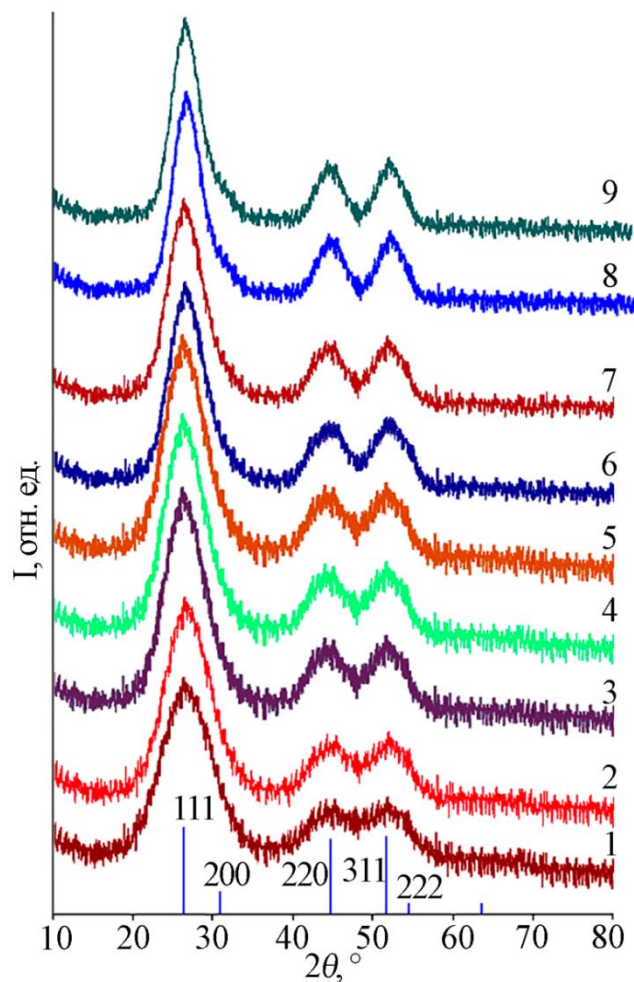


Рисунок 2.4 – Рентгеновская дифракция от ансамблей коллоидных КТ CdS.

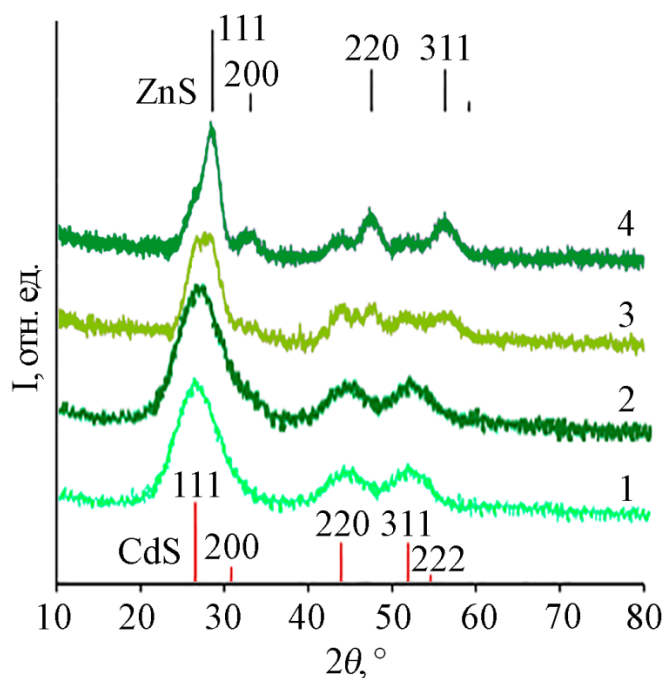


Рисунок 2.5 – Рентгеновская дифракция от систем «core-shell» КТ CdS/ZnS: 1 – КТ CdS (3.2 нм), 2 – КТ CdS(3.2 нм)/ZnS(1 монослой), 3 – КТ CdS(3.2 нм)/ZnS (2 монослоя), 4 – КТ CdS(3.2 нм)/ZnS (4 монослоя).

Формирование оболочки ZnS приводит к возникновению дополнительных рефлексов на рентгенограммах, соответствующих кристаллической структуре ZnS (рис. 2.5). При формировании 1 монослоя оболочки ZnS на поверхности КТ CdS происходит трансформация ее рентгенограммы – возникают особенности в районе 28.5° , 33.1° , 47.4° , 56.3° , соответствующие кристаллографическим плоскостям ZnS (111), (200), (220), (311). Дальнейшее наращивание оболочки ZnS до 2-4 монослоев приводит к увеличению интенсивности рефлексов, ассоциированных с данными кристаллографическими плоскостями ZnS. Подобное поведение, наблюдалось авторами работ [159-161] при формировании core/shell систем CdS/ZnS и ZnS/CdS.

2.2.2 Структурные свойства коллоидных квантовых точек Ag₂S, [149,153,154]

Приготовленные образцы охарактеризованы методами ПЭМ (рис. 2.6) и рентгеновской дифракции (рис. 2.7). На рис. 2.6 представлены ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам исследованных

образцов КТ Ag_2S , представляющих собой ансамбли коллоидных КТ средним размером 1.8 ± 0.5 нм, 2.5 ± 0.7 нм, 2.2 ± 0.9 нм, 5.3 ± 2.0 нм, 3.5 ± 1.1 нм, 3.2 ± 1.6 нм и 2.5 ± 1.1 нм (далее образцы №1 – 7). Имеющийся разброс по размерам, достигающий 25–50%, обусловлен избранным подходом к синтезу КТ Ag_2S в водном растворе полимера, который включает в себя три этапа: образование зародышей (нуклеация), их рост и стадию созревания Освальда [127].

Анализ ПЭМ изображений с высоким разрешением (HR TEM) (рисунок 2.6, врезка 1), полученные для КТ Ag_2S , показал формирование кристаллитов с межплоскостным расстоянием 0.218 ± 0.005 нм, соответствующим кристаллографической плоскости (031) моноклинной кристаллической решетки Ag_2S .

Отдельно стоит обратить внимание на неоднородную структуру изображения коллоидных КТ Ag_2S , формируемых в желатине. Для наночастиц максимальных размеров (рис. 2.6) отчетливо наблюдали темное пятно в центре и светлое кольцо вокруг. Анализ темнопольных изображений, тех же участков образца, для которых на рис. 2.6 представлены светлопольные изображения, позволил интерпретировать темное пятно как кристаллическое ядро Ag_2S . Отличающееся от него светлое кольцо – оболочка, состоящая, по-видимому, из желатины и ее комплексов с компонентами синтеза, например, желатинатов серебра. Следует заметить, что образование достаточно плотной оболочки толщиной 2.5-4.0 нм из желатины вокруг серебросодержащих полупроводниковых частиц известно. Подобные ситуации иногда возникают при синтезе AgHal – фотоэмульсий [146]. В нашем случае подобные ситуации возможны за счет взаимодействия нескольких полярных групп желатины с оборванными связями интерфейса КТ. Оболочки указанного типа будут препятствовать росту кристаллических ядер в решетке, типичной для нанокристаллов Ag_2S .

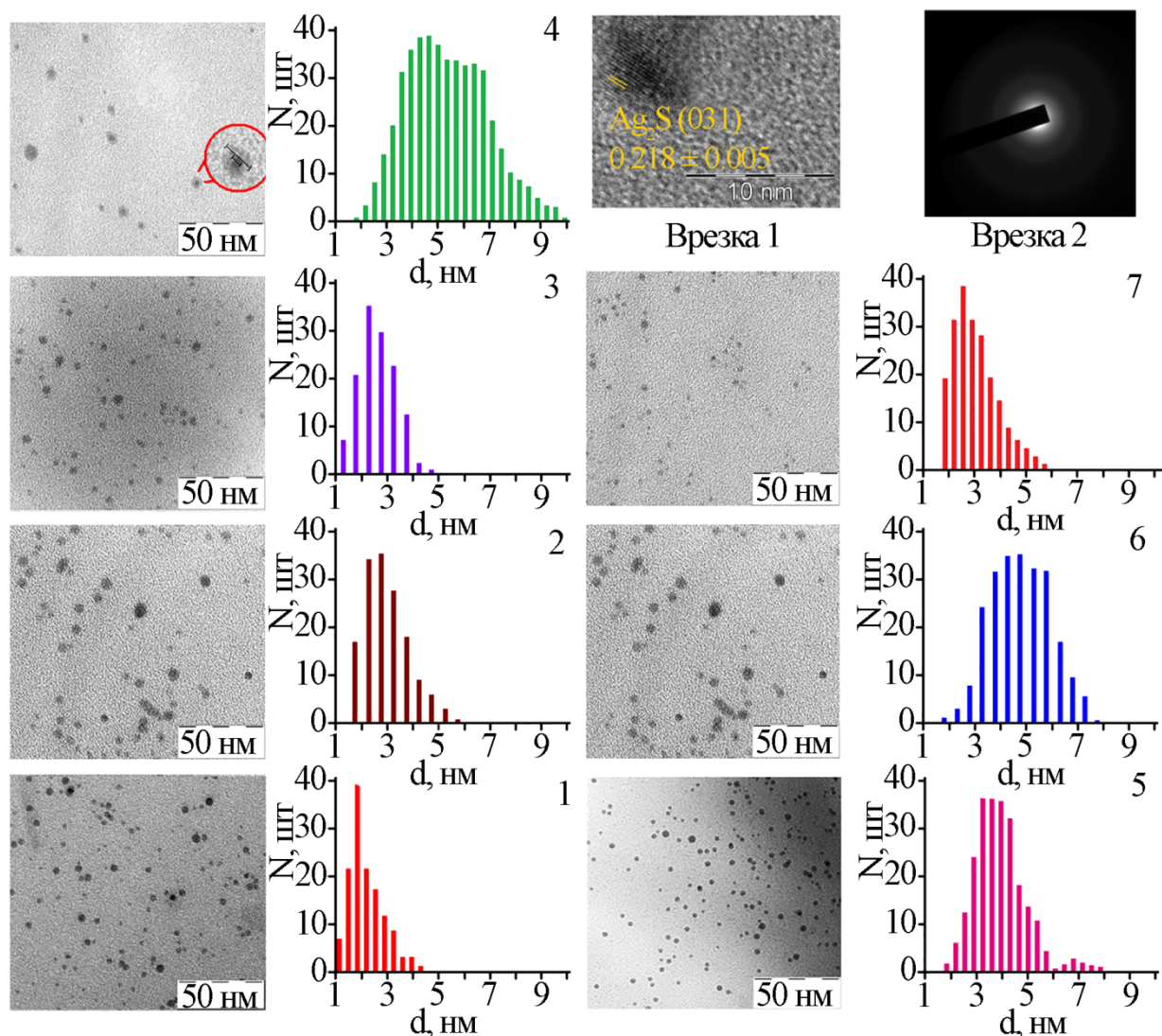


Рисунок 2.6 – ПЭМ-изображения и гистограммы распределения по размеру для диспергированных в желатину коллоидных КТ Ag_2S разного размера. На врезке 1 приведено ПЭМ изображение с высоким разрешением КТ Ag_2S (образец №6). На врезке 2 приведено обратное электронное рассеяние КТ Ag_2S .

Необходимо также отметить, что формирование структур core/shell явно выражено для всех образцов за исключением образцов №1 и 7. Для них, по-видимому, размер оболочки минимален, и на ПЭМ изображениях явно не проявляется. Тогда следует ожидать, что размеры ядер образцов №2-6 должны быть меньше, чем представлено на рисунке 2.6, или даже меньше чем для образца №1.

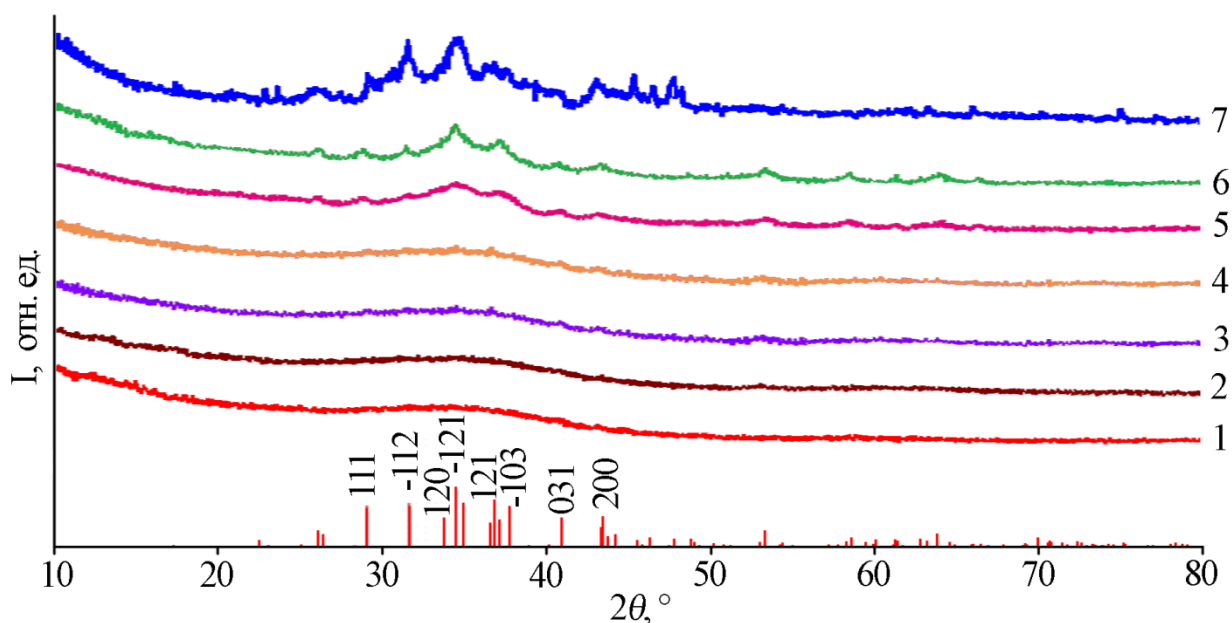


Рисунок 2.7 – Рентгеновская дифракция от ансамблей коллоидных КТ Ag_2S , охарактеризованных средними размерами: 1 – 1.8 ± 0.5 нм, 2 – 2.5 ± 0.7 нм, 3 – 2.2 ± 0.9 нм, 4 – 5.3 ± 2.0 нм, 5 – 3.5 ± 1.1 нм, 6 – 3.2 ± 1.6 нм и 7 – 2.5 ± 1.1 нм.

По данным рентгеновской дифракции установлена кристаллическая структура, синтезированных КТ Ag_2S (рис. 2.7). Кривые 5-7 представляет собой уширенные рефлексы, соответствующие моноклинной ($P2_1/C$) кристаллической решетке Ag_2S . Внизу рисунка приведены рефлексы, характерные для моноклинных кристаллов сернистого серебра, что подтверждает выводы, сделанные из анализа HR TEM изображений (рис. 2.6, врезка 1). По мере уменьшения размеров КТ наблюдали усиление уширения рефлексов вплоть до расплывания дифрактограммы в одну широкую полосу (кривые 1-4), которое происходит из-за большого числа близкорасположенных интенсивных рефлексов, соответствующих кристаллографическим плоскостям моноклинной модификации Ag_2S . Уширение рефлексов рентгеновской дифракции вызвано малым размером частиц в исследуемых ансамблях. Схожее поведение данных рентгеновской дифракции для КТ Ag_2S средним размером менее 4 нм было описано в работах [51,115,116]. Расчет размеров кристаллитов для кривых 5-7 для рефлекса 31.51° , соответствующего кристаллографической плоскости (-112), выполненный по выражению Дебая-Шеррера (2.3) показывает, что

кристаллиты имеют размер 2.1 ± 0.5 нм, 2.3 ± 0.5 нм и 2.4 ± 0.5 нм. Для кривых 1-4 рефлексы уширены настолько, что аналогичный прием неинформативен. Однако можно сделать качественное заключение, о том, что их размер менее 2 нм. Таким образом, размеры коллоидных КТ Ag_2S , определённые из ПЭМ изображений оказываются несколько завышенными по сравнению с их значениями, оцененными по формуле Дебая-Шеррера. В свою очередь, наличие широкого гало в области малых углов рентгеновской дифракции указывает на наличие неупорядоченной аморфной структуры в исследуемых образцах, что является косвенным подтверждением заключения о формировании наночастиц типа core/shell.

Таблица 2.4 – Результаты оценок средних размеров КТ Ag_2S из анализа ПЭМ изображений и рентгеновской дифракции

№ Образца	Образец	d по данным ПЭМ, нм	d по данным рентгеновской дифракции, нм
1	Ag_2S ($\rho=2.1 \cdot 10^{-2}$)	1.8 ± 0.5	-
2	Ag_2S ($\rho=3.8 \cdot 10^{-2}$)	2.5 ± 0.7	-
3	Ag_2S ($\rho=10^{-2}$)	2.2 ± 0.5	-
4	Ag_2S ($\rho=9.3 \cdot 10^{-1}$)	5.3 ± 2.0	-
5	Ag_2S ($\rho=3.8 \cdot 10^{-2}$)	3.5 ± 1.1	2.1 ± 0.5
6	Ag_2S ($\rho=3.8 \cdot 10^{-1}$)	3.2 ± 1.6	2.3 ± 0.5
7	Ag_2S ($\rho=1.1 \cdot 10^{-1}$)	2.5 ± 1.1	2.4 ± 0.5

2.3 Абсорбционные методики исследования полупроводниковых квантовых точек

2.3.1 Техника измерения спектров оптического поглощения коллоидных квантовых точек CdS и Ag₂S

Энергетический спектр коллоидных КТ принципиально отличается от объемного полупроводника вследствие проявления размерных эффектов [5,22,73-77]. Уменьшение размера ведет к ограничению движения носителей заряда во всех направлениях [77]. В результате вместо зон имеется набор стационарных уровней энергии для электронов и дырок, отстоящих друг от друга на расстояние больше kT (рис. 1.2). Положение каждого уровня определяется собственными значениями энергии, получаемыми из стационарного уравнения Шрёдингера для КТ, решаемого в работах [77-81].

Аналитически найти энергетический спектр КТ в общем случае невозможно. Поэтому используются приближения, в рамках которых можно получить аналитические выражения. Большинство расчетов выполняется в рамках достаточно грубой модели – электрона (дырки) в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками в приближении эффективной массы [77]. Причем аналитические выражения получены для орбитального квантового числа $l=0$, т.е. для s-состояний. В приближении сильного конфаймента, когда радиус полупроводниковой КТ много меньше боровских радиусов электрона и дырки, для s-состояний энергетического спектра электрона (дырки) аналитическая формула может быть дана выражением 1.1.

Правила отбора для оптических переходов между уровнями размерного квантования электрона и дырки также оказались совершенно иными, чем в случае массивного монокристалла [77]. В той же модели для КТ оптические переходы являются разрешенными между уровнями с одинаковыми квантовыми числами:

$$\alpha \propto \int \psi_{c,n,l,m}^* \psi_{c',n',l',m'} d\vec{r} = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,-m'} \quad (2.4)$$

Таким образом, для КТ имеют место оптические переходы между размерными уровнями, разрешенные правилами отбора (2.4).

В работе размерную зависимость энергии электронного перехода в КТ вычисляли, используя формулу (1.4) [81].

Таким образом, при межзонном оптическом поглощении в КТ следует ожидать серию дискретных линий. Более того, разрешенными и, соответственно, наиболее интенсивными, являются переходы между уровнями с одинаковыми квантовыми числами. Наиболее интенсивным в спектре поглощения будет пик, соответствующий поглощению в области первого наиболее вероятного оптического перехода ($1S_{3/2}-1S_e$). Используя сдвиг этого пика относительно ширины запрещенной зоны (ΔE), в работе оценивали средние размеры КТ из спектров поглощения по выражению (1.4).

В случае реальных образцов, представляющих собой ансамбль частиц разного размера, возникновение которого обусловлено дисперсией КТ по размеру экспериментальный спектр поглощения, по сути, представляет собой суперпозицию спектров поглощения частиц различного размера, сдвинутых друг относительно друга по шкале длин волн. Положение характерной особенности $\hbar\omega$ в спектре поглощения ансамбля КТ определяли по минимуму второй производной спектра поглощения по энергии $d^2D/d(\hbar\omega)^2$.

Экспериментально оптические спектры поглощения получали с помощью многоканального оптического анализатора – спектрометра USB2000 (OceanOptics, USA), принципиальная схема которого представлена на рис. 2.8 а. В качестве источника излучения использовался комбинированный источник USB-DT, в котором используется дейтериевая и вольфрамовая лампы, обеспечивающие непрерывное излучение в диапазоне 200-1000 нм. Излучение от источника с помощью оптоволоконного кабеля через вмонтированный в держатель коллиматор фокусируется на кювету с образцом. Прошедшее через образец излучение с помощью выходного коллиматора и оптический разъем вводится в оптоволоконный кабель, который подключен к спектрометру USB2000, оптическая схема которого представлена на рис. 2.8 б.

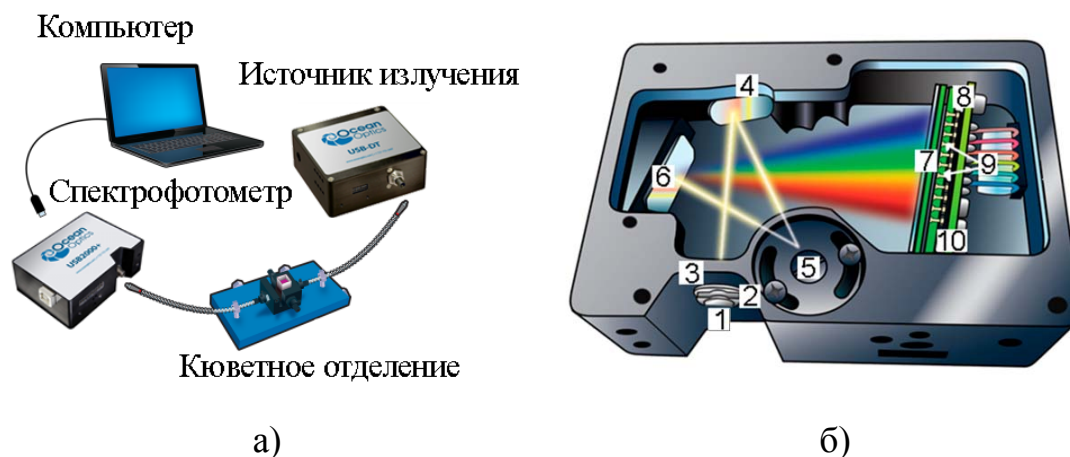


Рисунок 2.8 – Принципиальная схема установки для измерения спектров поглощения (а) и оптическая схема волоконно-оптического спектрометра USB2000: 1 – оптический разъем SMA 905; 2 – щель; 3 – фильтр; 4 – коллимирующее зеркало; 5 – дифракционная решётка; 6 – фокусирующее зеркало; 7 – собирающая линза; 8 – детектор; 9 – линейные перестраиваемые фильтры.

Излучение попадает на входную щель шириной 200 мкм, затем проходит через фильтр, ограничивающий оптическое излучение до заранее определённых длин волн, и попадает на коллимирующее зеркало, которое фокусирует его на дифракционную решётку (600 штр./мм). Далее дифрагированное излучение отражается от фокусирующего зеркала, которое фокусирует излучение в первом порядке дифракции на ПЗС-приемник, перед которым установлена собирающая линза и возможна установка перестраиваемого фильтра. ПЗС-приемник с помощью АЦП (2 МГц) передает цифровой сигнал через скоростной интерфейс USB 2.0 на ПК. Эта комбинация компонентов обеспечивает высокую скорость работы и разрешение до 0.035 нм (FWHM). Спектрометр при подключении к порту USB 2.0 способен передавать полный спектр в память компьютера каждую миллисекунду (1000 полных спектров за секунду).

Для отображения спектров и управления волоконно-оптическим комплексом на базе USB2000 с помощью ПК использовали пакет ПО SpectraSuite, позволяющий управлять и регистрировать сигнал спектрометра USB2000, а также управлять комбинированным источником излучения USB-

DT. Область спектральной чувствительности прибора составляет 200 – 1000 нм, оптическое разрешение 1.5 нм FWHM.

2.4 Люминесцентные методики исследования

Люминесцентные свойства разработанных образцов коллоидных квантовых точек исследовали преимущественно по спектрам люминесценции, ее возбуждения и кривым ее затухания. Измерительная аппаратура для измерения спектров фотолюминесценции чаще всего не ограничивается стандартными спектрофлуориметрами. Основными их недостатками являются низкая чувствительность фотодетектора, и недостаточно широкий температурный интервал измерений свечения образцов, а также ограниченность чаще всего спектрального диапазона работы длинами волн 900 – 1100 нм. Поскольку для достижения основных целей диссертации необходимы исследования как в видимой области (400–900 нм), так и в ближней ИК области (900–1500 нм), а также измерения спектров возбуждения люминесценции исследуемых образцов, в том числе при температуре 77 К, эксперименты проводили с помощью автоматического спектрально-люминесцентного комплекса [151-154].

2.4.1 Аппаратура для измерения спектров фотолюминесценции коллоидных квантовых точек

Установка для измерения спектров фотолюминесценции в видимой и ближней ИК области оптического спектра представляет собой автоматизированный спектральный комплекс для измерения слабых световых потоков люминесценции, управление которым осуществляется с помощью персонального компьютера через блок сопряжения. Блок-схема данной установки представлена на рисунке 2.9. Измерения в области 400-850 нм осуществляли в режиме счета фотонов, в качестве детектора излучения

использовали высокочувствительный фотометр на основе ФЭУ 928Р (Hamamatsu, Japan). Регистрация сигнала в области 850-1800 нм осуществлялась с помощью высокостабильного малошумящего фотодиода PDF10С/М со встроенным усилителем (Thorlabs Inc., USA). Возбуждение люминесценции осуществляли различными источниками (1) в зависимости от решаемой задачи. Спектры люминесценции КТ CdS получали при возбуждении излучением с максимумами на длинах волн $\lambda_{ex1}^{(1)} = 380$ нм и $\lambda_{ex2}^{(1)} = 405$ нм. Для возбуждения люминесценции КТ Ag₂S использовали источники излучения с максимумами на длинах волн $\lambda_{ex1}^{(2)} = 405$ нм, $\lambda_{ex2}^{(2)} = 445$ нм, $\lambda_{ex3}^{(2)} = 660$ нм. Данные источники обеспечивают возбуждение фотолюминесценции КТ CdS и Ag₂S различного размера. Возбуждение в УФ области осуществляли с помощью светодиодного модуля HPL-H77GV1BT-V1 (380 нм) с плотностью светового потока 10^{15} квант/см²·сек и полупроводникового лазера Nichia NDV7375 (405 нм) мощностью 600 мВт и плотностью потока 10^{18} квант/см²·сек. Для возбуждения в более длинноволновой области использовали лазерные модули Osram LD PL-TB450 (445 нм) мощностью 440 мВт и Mitsubishi LPC-836 (660 нм) мощностью 250 мВт.

Излучение люминесцирующего образца фокусируется с помощью зеркального конденсора, позволяющего эффективно собирать излучение люминесценции КТ CdS (400-800 нм), КТ Ag₂S (850-1400 нм) благодаря отсутствию хроматических аберраций – свойственных линзовым конденсорам, на входную щель дифракционного монохроматора МДР-4, на которую устанавливаются светофильтры, отсекающие рассеянное излучение от источника возбуждения. Для детектирования люминесценции в области 400-800 нм, возбуждаемой источниками УФ излучения использовали светофильтры ЖС-4 и ОС-13.

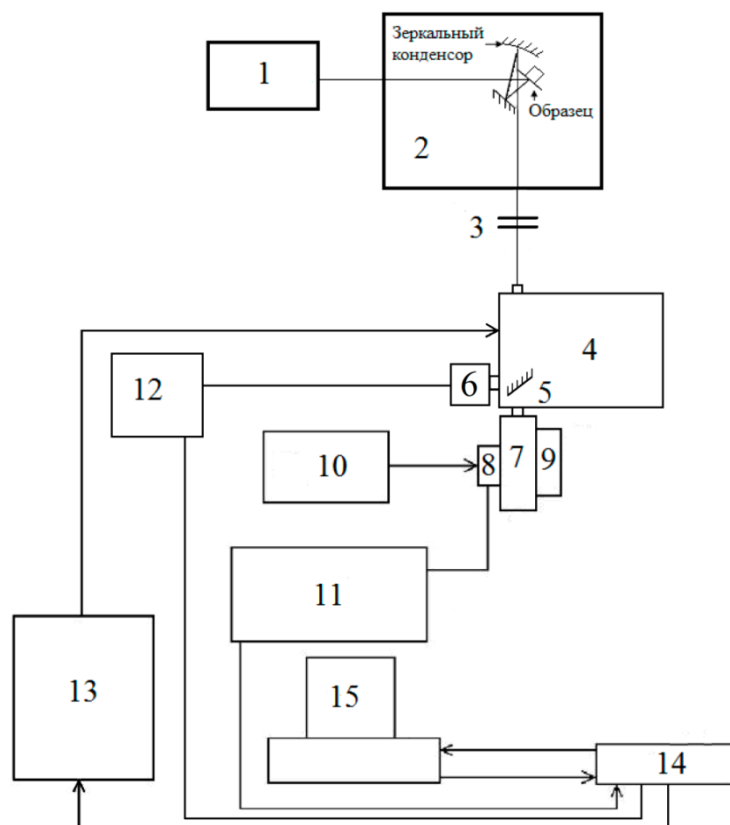


Рисунок 2.9 – Блок-схема автоматического спектрально-люминесцентного комплекса: 1 – Источник излучения, 2 – зеркальный конденсор с держателем образца, 3 – светофильтры, 4 – дифракционный монохроматор МДР-4, 5 – поворотное зеркало, 6 – ИК детектор (фотодиод PDF-10C/M, Thorlabs Inc., USA), 7 – детектор для видимой области (ФЭУ Hamamatsu R928P, Japan), 8 – дискриминатор, 9 – водяное охлаждение ФЭУ, 10 – блок питания дискриминатора, 11 – частотомер ЧЗ-35, 12 – АЦП, 13 – блок питания шагового двигателя монохроматора, 14 – блок сопряжения, 15 – компьютер.

Для регистрации люминесценции в ближней ИК области 850-1400 нм использовали светофильтры FEL-700 и FEL-750 (Thorlabs Inc., США). На выходе монохроматора установлены детекторы (6 или 7), переключение между которыми осуществляется с помощью поворотного зеркала (5). ФЭУ R928P функционирует в режиме счета фотонов, стабилизация температуры осуществляется с помощью водяного охлаждения (9). Полученный с ФЭУ сигнал преобразуется, усиливается с помощью дискриминатора (8) и подается на вход частотомера ЧЗ-35 (11), а оттуда через блок сопряжения (14) на компьютер (15). В ближней ИК области после регистрации фотодиодом PDF10C/M (6) сигнал через аналогово-цифровой

преобразователь (12) также поступает на блок сопряжения (14) откуда подается на компьютер (15). Управление экспериментальным комплексом осуществлялось с помощью компьютера на базе процессора Intel Pentium через параллельный порт LPT-1 и устройство сопряжения. Используемый автоматизированный комплекс позволяет эффективно детектировать слабые световые потоки люминесценции в спектральной области 400-1700 нм.

Таким образом, использованная аппаратура позволяет регистрировать спектры фотолюминесценции в диапазоне 400-1700 нм с точностью $\sim 4\%$.

2.4.2 Метод фотостимулированной вспышки люминесценции

Для получения информации о глубоких локализованных состояниях использовалась методика вспышки люминесценции, фотостимуляция которой проводилась после полного затухания стационарного свечения [158]. На первом этапе исследуемый образец возбуждали УФ излучением (рис. 2.10), создающим неравновесные электронно-дырочные пары, аннигилирующие как в результате прямой рекомбинации, так и через центры люминесценции. Часть из неравновесных носителей захватывается на ловушки различной природы и уровни центров люминесценции. Далее образец выдерживался в темноте для того, чтобы произошла релаксация мелких уровней, и облучался длинноволновым, по отношению к спектру стационарной люминесценции, излучением. Как правило, при наличии свечения в области спектра 400-600 нм спектральный диапазон стимулирующих квантов заключен в пределах 0.6–2.0 эВ. Этим излучением осуществлялась фотоионизация предварительно заполненных под действием УФ фотовозбуждения локальных электронных состояний. Последующая диффузия освобожденных носителей к центрам люминесценции, на которые захвачены неравновесные носители противоположного знака, обеспечивала излучательную рекомбинацию. Так возникает вспышка люминесценции,

затухающая по мере высвечивания стимулирующим излучением ловушек, заполненных при фотовозбуждении кристалла.

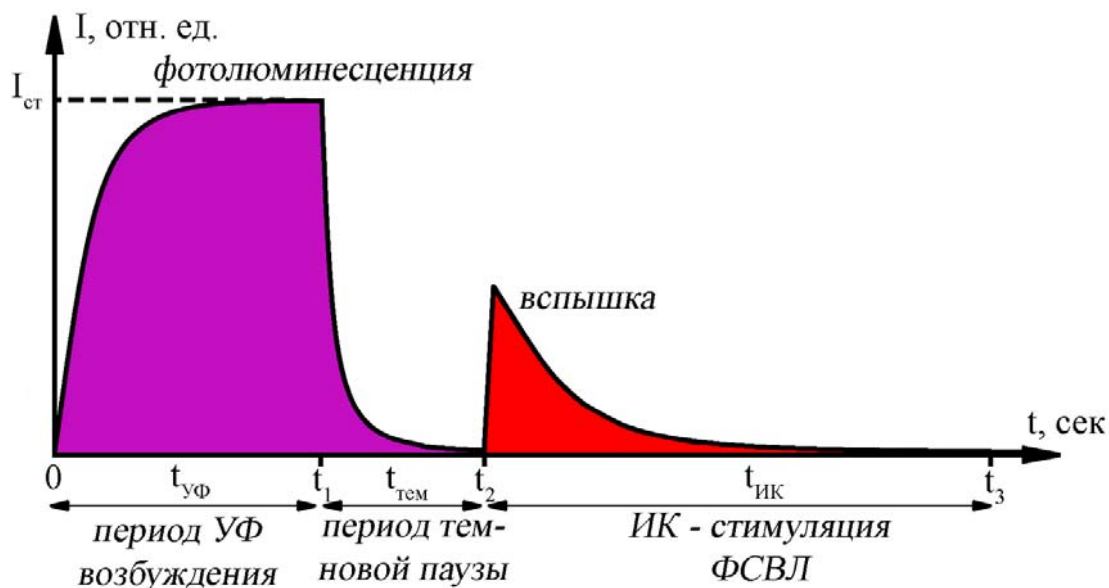


Рисунок 2.10 – Временные зависимости для интенсивности люминесценции кристалла и ее ФСВЛ, после затухания СФЛ.

Стимуляция вспышки люминесценции после затухания люминесценции создает ситуацию, когда фоном является лишь шум фотоприемника, который охлаждением можно свести практически к нулю. Поэтому чувствительность такой модификации метода ФСВЛ оказывается существенно выше, чем в случае одновременного действия фотовозбуждающих люминесценцию УФ квантов и стимулирующего вспышку инфракрасного излучения [158]. Светосумма ФСВЛ S пропорциональна концентрации носителей, освобождаемых с локальных состояний длинноволновым излучением. При достаточно полном заполнении ловушек неравновесными носителями S пропорциональна концентрации участвующих во вспышке локализованных состояний [158].

2.4.4 Метод термостимулированной люминесценции

Для получения информации о структуре и влиянии сравнительно мелких локализованных состояний использовалась методика измерения

температурной зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции КТ Ag_2S [155] и КТ CdS [156,157]. Для этого образец помещался в азотный криостат и охлаждался с 300 до 80 К с постоянной скоростью $\beta=0.70\pm 0.01$ К/с (рис. 2.11, стадия $0-t_1$). В процессе охлаждения образец непрерывно возбуждался лазерным излучением с длиной волны 405 (445) нм, а интегральная интенсивность фотолюминесценции регистрировалась для каждой температуры. По достижении температуры 80 К образец выдерживали в течение некоторого времени для лучшего заполнения локализованных состояний (рис. 2.11, стадия t_1-t_2). Затем образец отогревали до 300 К, средняя скорость нагрева составляла $\beta=0.50\pm 0.01$ К/с (рис. 2.11, стадия t_2-t_3). В результате носители заряда, захваченные на ловушки на первом этапе эксперимента, начинали освобождаться, что обеспечивало увеличение интенсивности фотолюминесценции по сравнению с процессом охлаждения коллоидных КТ. Далее анализировали разность интенсивностей люминесценции для процесса нагревания и охлаждения, обусловленную освобождением носителей заряда под действием температуры [59,134,135]. Стандартная методика регистрации ТСЛ малопригодна для исследования коллоидных КТ Ag_2S из-за слабой интенсивности сигнала [134,135].

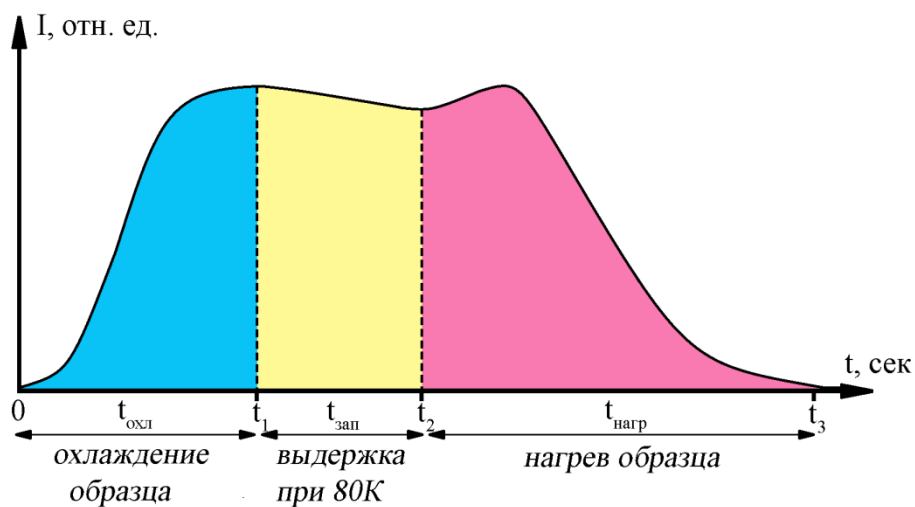


Рисунок 2.11 – Временные зависимости для интенсивности люминесценции КТ при постоянном фотовозбуждении при измерении термостимулированной люминесценции.

2.5 Методика исследования нелинейно-оптических свойств коллоидных квантовых точек. Техника Z-сканирования

Для исследования оптических нелинейностей полученных образцов использовали метод Z-сканирования [42-44,153,164-167], в рамках которого измеряли зависимость нормализованного пропускания образца, расположенного после собирающей линзы от расстояния между фокальной плоскостью линзы и образцом (далее Z-скан). Измерение такой зависимости позволяет установить преимущественный механизм оптической нелинейности [42-44,167] (рис. 2.12). Так, при двухфотонном поглощении или обратном насыщающемся поглощении в образце Z-скан симметричен относительно фокальной плоскости (рис. 2.12, кривая 3). Если же в образце меняется показатель преломления (нелинейная рефракция), в нем возникает собирающая (рис. 2.12, кривая 2) или рассеивающая (рис. 2.12, кривая 1) динамическая линза, то кривая Z-сканирования несимметрична и имеет минимум перед фокальной плоскостью и максимум за ней, или, наоборот, в зависимости от знака изменения показателя преломления [42-44,167].

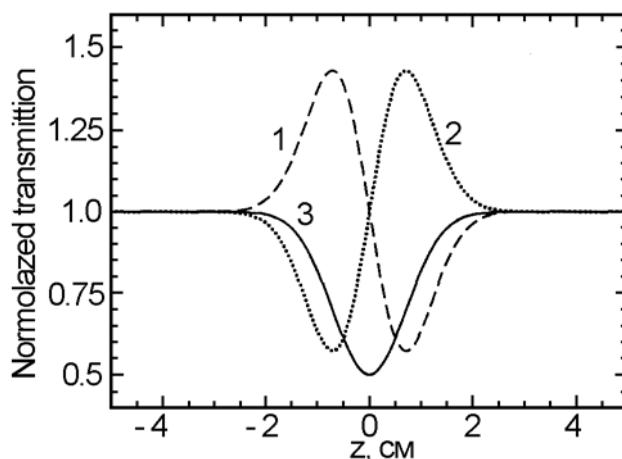


Рисунок 2.12 – Зависимость нормированного пропускания образца с диафрагмой от координаты z : 1 – самодефокусировка; 2 – самофокусировка; 3 – обратное насыщение поглощения [167].

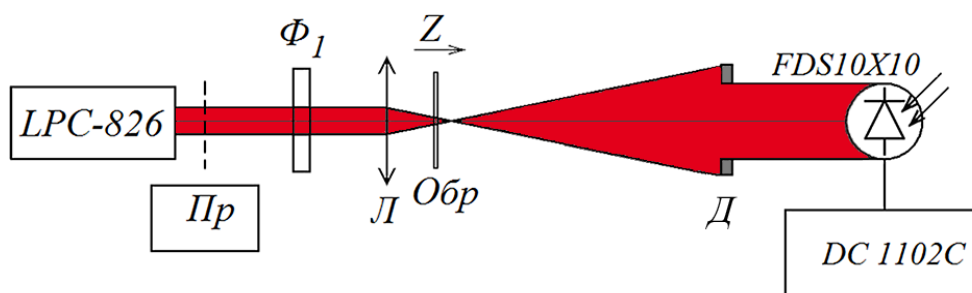


Рисунок 2.13 – Принципиальная схема установки для исследования по методу Z-сканирования.

Анализ эффекта ограничения мощности и физических механизмов оптических нелинейностей выполняли на экспериментальной установке Z-сканирования в варианте как с закрытой апертурой, схема которой представлена на рисунке 2.13, так и с открытой апертурой [154]. Источником излучения служил лазерный диод LPC-826 с длиной волны 660 нм, мощностью 230 мВт. С помощью вращающегося прерывателя (Пр) создавали импульсы длительностью 10 мс и периодом в 720 мс. Свет, проходя через линзу (Л) с фокусным расстоянием 15 см фокусировался на образец, закрепленный на держателе. Перетяжка лазерного пучка составляла в фокусе 22 мкм. Излучение, прошедшее через образец, регистрировали кремниевым фотодиодом FDS10X10 (Thorlabs, США), расположенным за ограничивающей диафрагмой (Д) на расстоянии 50 см от фокуса линзы, и работающим в режиме измерения фототока – схема с закрытой апертурой. При варианте исследований с открытой апертурой из схемы установки удаляли диафрагму (Д), и фотодиод устанавливали на расстоянии 10 см от фокуса линзы. В таком случае всё прошедшее через образец излучение попадало на фотоприёмник. Для установления эффекта ограничения мощности оптического излучения держатель с образцом помещали в фокусе линзы (Л). Линейную зависимость фототока, возникающего в фотодиоде от интенсивности падающего излучения, проверяли с помощью нейтральных светофильтров НС-6 ÷ НС-12. Регистрацию сигналов осуществляли с помощью запоминающего осциллографа DC1102C (Rigol, China).

Выводы ко второй главе.

1. Разработаны методики получения ансамблей коллоидных КТ CdS и Ag₂S, а также систем ядро/оболочка CdS/ZnS средним диаметром 2-5 нм в виде желатиновых золей.

2. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что синтезируемые КТ CdS кристаллизуются в кубической модификации, а КТ Ag₂S формируются в моноклинной модификации. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлены средние значения размеров и распределения по размерам в ансамбле.

3. Для КТ Ag₂S из анализа ПЭМ изображений установлено формирование систем типа кристаллическое ядро / оболочка из желатинатов серебра (аморфная фаза). Наличие аморфной фазы в КТ Ag₂S подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии.

ГЛАВА 3. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В АНСАМБЛЯХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag₂S и CdS

Анализ литературных данных, приведенный в главе 1, показывает индивидуальность проявления размерного эффекта в коллоидных КТ одного состава, но синтезированных в различных условиях. Настоящая глава посвящена установлению проявлений и особенностей размерного эффекта в абсорбционных и люминесцентных свойствах полупроводниковых коллоидных КТ Ag₂S и CdS, синтезированных в водном растворе желатины. Образцами служили ансамбли коллоидных КТ Ag₂S, средним размером 1.8 – 2.5 нм, и КТ CdS, средним размером 2.2 – 4.5 нм, а также core/shell системы CdS/ZnS, приготовленные по методу, описанному в Главе 2.

3.1 Спектральные проявления размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек CdS, [151,152,156,157]

На рис. 3.1 представлены спектры оптического поглощения коллоидных КТ CdS различного размера, синтезированных в желатине. Для КТ CdS различного среднего размера наблюдаются широкие полосы оптического поглощения с характерной особенностью в районе 3.47 ± 0.01 эВ, 3.20 ± 0.01 эВ, 3.08 ± 0.01 эВ, 2.99 ± 0.01 эВ, 2.98 ± 0.01 эВ, 2.88 ± 0.01 эВ, 2.83 ± 0.01 эВ, 2.74 ± 0.01 эВ и 2.70 ± 0.01 эВ в зависимости от средних размеров КТ CdS, составляющих 2.2 ± 0.5 нм, 2.5 ± 0.8 нм, 3.1 ± 1.2 нм, 3.2 ± 1.2 нм, 3.3 ± 1.2 нм, 3.5 ± 1.2 нм, 3.8 ± 1.2 нм, 4.2 ± 2.0 нм и 4.5 ± 2.0 нм, соответственно (табл. 3.1). Изменение положения характерной особенности для образцов КТ CdS №1-3, №8 обеспечивается изменением количества вводимых реагентов (см. раздел 2.1). Формирование КТ CdS с характерными особенностями в районе 2.99 ± 0.01 эВ, 2.98 ± 0.01 эВ, 2.88 ± 0.01 эВ, 2.83 ± 0.01 эВ и 2.70 ± 0.01 эВ (образец №4-6, №9) достигалось за счет дополнительного выдерживания образца №3 при 90 °С в течение 10 мин (термообработка), 20 мин, 60 мин, 3

часов и 10 часов. Формирование данной особенности является результатом вклада в поглощение наиболее вероятного экситонного перехода. Для исследованных полидисперсных ансамблей КТ, характеризующихся разбросом по размерам от 30 до 45%, наблюдаемый спектр поглощения представлял собой сумму спектров поглощения КТ разного размера, сдвинутых друг относительно друга по шкале длин волн. Поэтому возникает уширение суммарного спектра и появляется перегиб на месте отчетливого экситонного максимума поглощения для монодисперсных КТ.

Для синтезированных образцов коллоидных КТ значения эффективной ширины запрещенной зоны всех рассматриваемых размеров значительно превышали ширину запрещенной зоны кубического монокристалла CdS, составляющую 2.36 эВ [83,84], что является проявлением квантово-размерного эффекта.

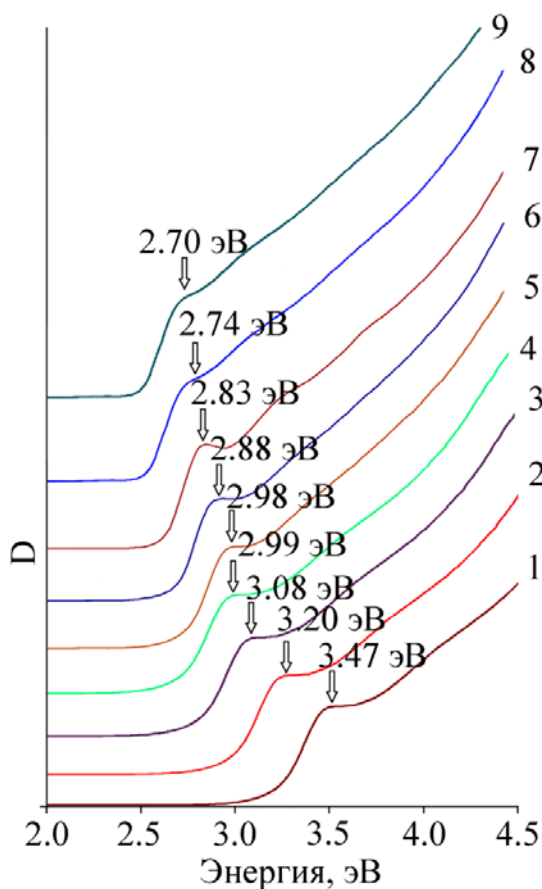


Рисунок 3.1 – Спектры оптического поглощения ансамблей коллоидных КТ CdS: КТ CdS (2.2 нм) – 1, CdS (2.5 нм) – 2, КТ CdS (3.1 нм) – 3, CdS (3.2 нм) – 4, CdS (3.3 нм) – 5, CdS (3.5 нм) – 6, CdS (3.8 нм) – 7, CdS (4.2 нм) – 8, CdS (4.5 нм) – 9. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Положение характерной особенности определяли по минимуму второй производной спектра поглощения по энергии d^2D/dE^2 . Полученные данные приведены в таблице 3.2.

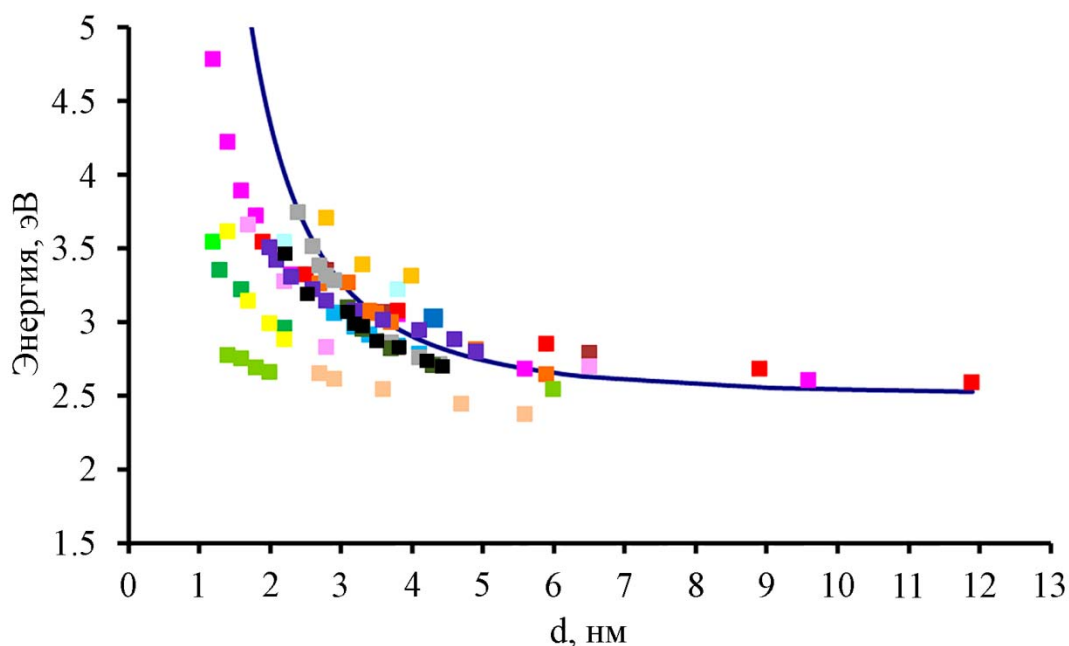


Рисунок 3.2 – Зависимость энергии экситонного перехода в спектрах оптического поглощения от диаметра КТ CdS, согласно данным работ: ■ – [7]; ■ – [12]; ■ – [13]; ■ – [14]; ■ – [15]; ■ – [25]; ■ – [46]; ■ – [47]; ■ – [49]; ■ – [85]; ■ – [93]; ■ – [94]; ■ – [95]; ■ – [96]; ■ – [97]; ■ – [98]; ■ – [99]; ■ – наши данные. Сплошная кривая – результат теоретического моделирования по формуле (1.4).

Сравнение полученных спектральных свойств с эмпирической зависимостью, полученной из литературных данных касемо размерной зависимости в спектрах оптического поглощения [7,12-15,25,46,47,85,93-101], (рисунок 3.2) показывает их удовлетворительное согласие. Экспериментальные точки лежат вблизи теоретической кривой, построенной по формуле (1.4) [80,81]. Для оценок использовали следующие значения параметров массивного кристалла CdS с моноклинной кристаллической решеткой: $E_g^{mass}=2.36$ эВ [83,84]; $\varepsilon=9.3$; $m_e^*=0.205m_0$; $m_h^*=1.6m_0$ [85,89,91]. Наблюдаемый разброс экспериментальных данных не превышает отклонения от набора эмпирических данных других авторов из работ [7,12-15,25,46,47,85,93-101] и свидетельствует о связи размера КТ с энергией $1S_{3/2} - 1S_e$ перехода в спектрах оптического поглощения КТ CdS. Данный факт

указывает на о формирование в рамках избранной методики синтеза КТ CdS с размерно-зависимыми оптическими свойствами.

Таблица 3.1 – Спектральные характеристики КТ CdS и систем CdS/ZnS

Тип образца	№ образца	Диаметр d , нм		E_g^{eff} , эВ	$E_{люм}^{max}$, эВ	$\lambda_{люм}^{max}$, нм
		Полученные из спектров поглощения	По данным ПЭМ			
КТ CdS	1	2.4±0.1	2.2±0.5	3.47±0.01	2.48±0.04	500±3
	2	2.8±0.1	2.5±0.8	3.20±0.01	2.28±0.04	545±3
	3	3.0±0.1	3.1±1.2	3.08±0.01	2.16±0.04	575±3
	4	3.2±0.1	3.2±1.2	2.99±0.01	2.11±0.04	586±3
	5	3.2±0.1	3.3±1.2	2.98±0.01	2.06±0.04	600±3
	6	3.5±0.1	3.5±1.2	2.88±0.01	1.98±0.04	625±3
	7	3.6±0.1	3.8±1.2	2.83±0.01	1.95±0.04	635±3
	8	4.0±0.2	4.2±2.0	2.74±0.01	1.90±0.04	650±3
	9	4.2±0.1	4.5±1.2	2.70±0.01	1.83±0.04	675±3
КТ CdS/ZnS	5	4.2±1.2 (1 монослой)		2.90±0.02	2.21±0.04	560±3
	6	4.8±2.0 (2 моносля)		2.90±0.02	2.13±0.04	581±3
	7	1.8±0.5 4.8±2.0 (4 моносля)		2.89±0.02	2.09±0.04	594±3

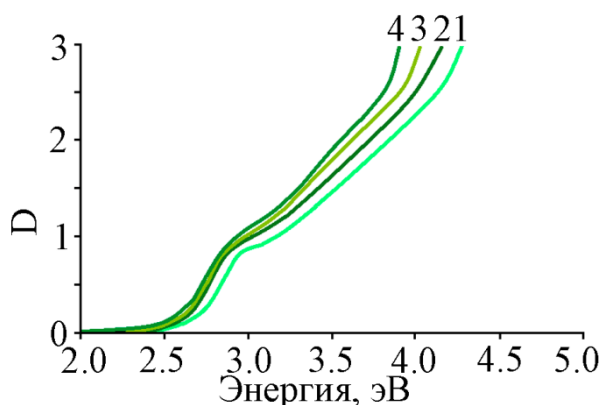


Рисунок 3.3 – Спектры оптического поглощения ансамблей колодных систем «core-shell»: открытое ядро CdS (3.2 нм) – 1, CdS(3.2 нм)/ZnS (1 монослой) – 2, CdS(3.2 нм)/ZnS (2 моносля) – 3, CdS(3.2 нм)/ZnS (4 моносля) – 4.

При наращивании оболочки из ZnS спектры поглощения КТ «core-shell» CdS/ZnS претерпевают, кроме проявления размерного эффекта для ядра CdS отчетливый длинноволновый сдвиг по мере увеличения ее толщины (рис. 3.3). Так, при формировании одного моносля ZnS (кривая 2

на рис. 3.3) наблюдали смещение перегиба в спектре оптического поглощения от 2.98 эВ до 2.90 эВ. Такое поведение спектров поглощения, согласно [62] характерно для наращивания ZnS – оболочки на КТ CdS, и обусловлено частичным проникновением неравновесных носителей заряда в оболочку.

Перейдём теперь к рассмотрению люминесцентных данных. Для всех образцов коллоидных КТ CdS, как открытых, так и с оболочкой из ZnS, при $T=300$ К наблюдали одну широкую полосу, характеризующуюся значительным длинноволновым сдвигом максимума люминесценции относительно края поглощения (рисунок 3.4). Максимумы полос люминесценции КТ CdS наблюдали на длинах волн 500 ± 3 нм, 545 ± 3 нм, 575 ± 3 нм, 586 ± 3 нм, 600 ± 3 нм, 625 ± 3 нм, 635 ± 3 нм, 650 ± 3 нм и 675 ± 3 нм для КТ CdS средними размерами 2.2 ± 0.5 нм, 2.5 ± 0.8 нм, 3.1 ± 1.2 нм, 3.2 ± 1.2 нм, 3.3 ± 1.2 нм, 3.5 ± 1.2 нм, 3.8 ± 1.2 нм, 4.2 ± 2.0 нм и 4.5 ± 2.0 нм, соответственно (табл. 3.2). Величина стоксова сдвига относительно положения экситонного перехода в спектрах оптического поглощения с увеличением размера КТ уменьшалась от 0.99 эВ до 0.84 эВ, сравнительное положение полос и размеров КТ CdS приведено в табл. 3.1. Наибольшей интенсивностью люминесценции обладали КТ CdS средним размером 2.2 нм. Одновременно с ростом среднего размера значительно снижалась пиковая интенсивность люминесценции. Схожие зависимости наблюдали и в других работах, например в [92]. Заметная полуширина спектра свечения и величина стоксова сдвига указывают на рекомбинационный характер наблюдаемой люминесценции.

В спектрах люминесценции для образцов КТ CdS, подвергнутых термообработке (образцы №4-6, №9) с размерами 3.3-3.8 нм и 4.5 нм, кроме интенсивной рекомбинационной люминесценции с коротковолновой стороны в некоторых случаях наблюдали особенность, увеличивающуюся по интенсивности с ростом размера КТ. Данный эффект, вероятно, вызван уменьшением концентрации структурно-примесных дефектов, участвующих в излучательной рекомбинации, в результате термообработки. Для КТ CdS

диаметром 4.5 нм коротковолновая часть спектра люминесценции (рис. 3.4) содержала самостоятельную полосу, обладающую полушириной около 0.05 эВ и стоксовым сдвигом относительно полосы поглощения, равным 0.04 эВ. Таким образом, эту полосу люминесценции можно связать с излучательной аннигиляцией экситона в КТ. Подобное свечение в образцах №1-4 и №8 не наблюдали, по-видимому, в результате подавления этого механизма свечения в результате быстрого захвата фотоносителей уровнями структурно-примесных дефектов, конкурирующего с заполнением электронами низших экситонных состояний и связанными с этими состояниями излучательными переходами.

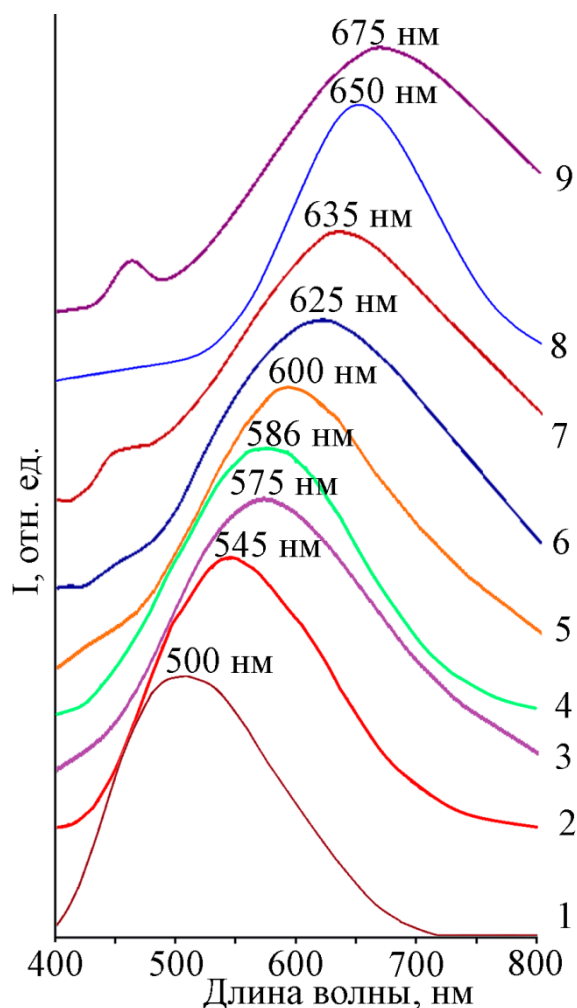


Рисунок 3.4 – Нормированные спектры люминесценции коллоидных КТ CdS: КТ CdS (2.2 нм) – 1, CdS (2.5 нм) – 2, КТ CdS (3.1 нм) – 3, CdS (3.2 нм) – 4, CdS (3.3 нм) – 5, CdS (3.5 нм) – 6, CdS (3.8 нм) – 7, CdS (4.2 нм) – 8, CdS (4.5 нм) – 9.

Заметная полуширина рекомбинационной полосы люминесценции, может определяться сразу несколькими обстоятельствами. С одной стороны, это следствие механизма рекомбинации. Например, в случае рекомбинации на донорно-акцепторных парах, расположенных на разных расстояниях друг от друга. С другой стороны, положение спектра люминесценции и его полуширину определяет дисперсия КТ по размеру. Кроме того, возможен также вклад в параметры наблюдаемых спектральных полос взаимодействия КТ в ансамбле при поглощении света и безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от центров люминесценции в КТ меньшего размера к центрам люминесценции КТ большего размера [13,121].

Дальнейшее выяснение механизма рекомбинации в исследуемых образцах выполняли по кинетике люминесценции. На рисунке 3.6 представлены результаты измерения затухания люминесценции КТ CdS диаметром 2.5 нм в полосе люминесценции с максимумом при 2.28 эВ на разных длинах волн регистрируемой люминесценции. Все кривые затухания люминесценции описываются сложным неэкспоненциальным законом. Осцилляции интенсивности люминесценции на последних стадиях затухания вызваны шумами регистрирующей аппаратуры, чем и ограничен динамический диапазон интенсивностей.

Это обстоятельство указывает на сложную картину квантовых переходов для диспергированных в желатине КТ CdS. Аналогичный неэкспоненциальный закон затухания люминесценции также был обнаружен рядом авторов для широкой полосы люминесценции, связанной с примесными состояниями [15,99,181,182].

Главной обнаруженной закономерностью является замедление затухания люминесценции с увеличением ее длины волны (уменьшении энергии кванта). В результате имеет место особая динамика нормированного мгновенного спектра свечения (врезка рис. 3.6). Она получена с привлечением данных стационарного спектра свечения и кривых затухания в

каждой его точке. Важно, что по мере затухания люминесценции положение максимума полосы смещается в длинноволновую сторону.

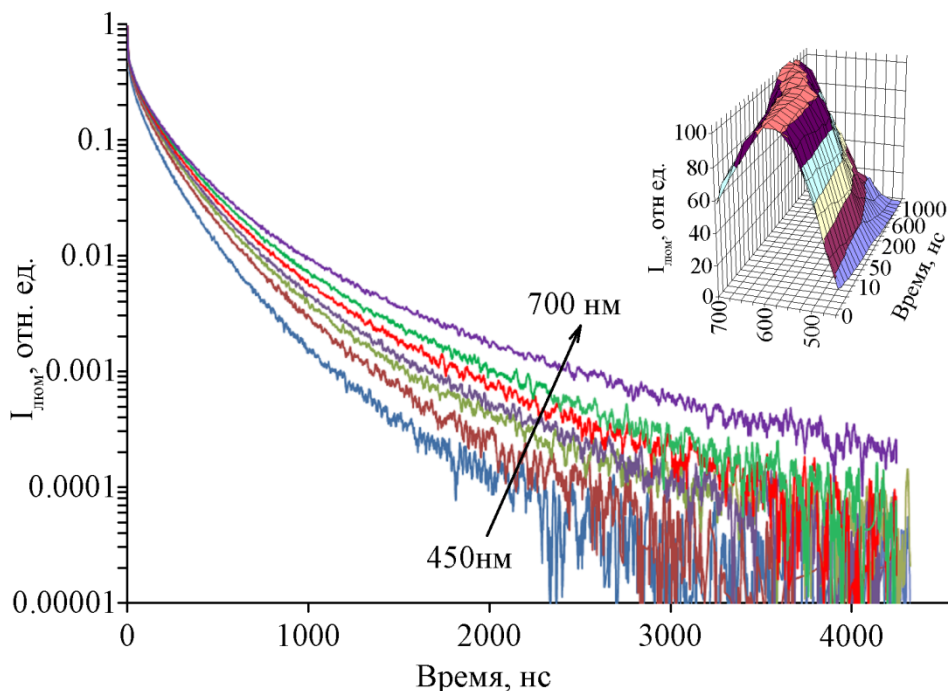


Рисунок 3.6 – Кинетика люминесценции при сканировании по полосе люминесценции в коллоидных КТ CdS средним размером 2.5 нм.

Определение времени жизни для рекомбинационной люминесценции представляет значительную трудность, связанную со сложным законом затухания, который в ряде работ описывают «stretched exponential function» [15,181]. Авторы работ [15,181] считают, что такой закон затухания определяется распределением по времени жизни в образце. К аналогичному выводу также приходят и авторы работ [182] в которых показано, что распределение по скоростям тушения, обусловленное наличием примесей–тушителей, приводит к неэкспоненциальной кинетике затухания люминесценции. Альтернативное описание кинетики затухания люминесценции заключается в представлении затухания в виде суммы экспонент (3.1) [12],

$$I = \sum_i a_i \exp(t / \tau_i) \quad (3.1)$$

среднее время жизни определяется выражением (3.2):

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i a_i \tau_i}{\sum_i a_i} \quad (3.2)$$

Экспериментальные данные и теоретические оценки среднего времени затухания люминесценции приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Оценка среднего времени затухания по разложению кинетики люминесценции при сканировании по спектру в сумму экспонент (3.1).

	500 нм (2.48 эВ)	550 нм (2.25 эВ)	575 нм (2.16 эВ)	600 нм (2.07 эВ)	625 нм (1.98 эВ)	650 нм (1.91 эВ)	700 нм (1.77 эВ)
$\langle \tau \rangle$, нс	25.4	39.7	44.9	51.9	52.0	59.4	63.5

Наблюдаемые временные закономерности указывают на донорно-акцепторный механизм излучательной рекомбинации. В пользу рекомбинации в донорно-акцепторных парах, прежде всего, свидетельствует наблюдаемое длинноволновое смещение спектра люминесценции по мере затухания люминесценции [95,99,177,178]. Как известно, энергия кванта люминесценции в (D-A) перехода определяется полуклассическим выражением

$$\hbar \omega_{lum} = E_g - E_d - E_a + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (3.3)$$

где E_g – ширина запрещённой зоны массивного кристалла, или энергия экситона для КТ, E_d и E_a энергии связи донора и акцептора, ϵ – диэлектрическая константа, r – расстояние между донором и акцептором [177-180]. Так как до испускания кванта на положительно заряженном доноре локализован электрон, и на отрицательно заряженном акцепторе локализована дырка, то донор и акцептор являются электрически нейтральными. После испускания кванта излучения донор будет положительно заряженным, а акцептор отрицательно и между ними возникает кулоновское взаимодействие. Энергетические уровни донора и акцептора сближаются на энергию кулоновского взаимодействия. Поэтому в выражении (3.3), которое представляет собой закон сохранения энергии,

перед кулоновским слагаемым стоит плюс. В таком случае, наибольшей энергией кванта люминесценции обладают (D-A) переходы КТ CdS, с наименьшими расстояниями между D и A. Для них вероятность рекомбинации выше, поскольку больше перекрытие соответствующих волновых функций, и они дают основное свечение на начальном этапе затухания. По мере затухания люминесценции остаются невысвеченными только удалённые (D-A), что и приводит к длинноволновому смещению полосы люминесценции при затухании.

Вместе с тем, следует оценить то обстоятельство, что замедление кинетики спада интенсивности свечения по всему временному диапазону, по мере продвижения к длинным волнам, возможно как вследствие (D-A) рекомбинации, так и вследствие обмена электронным возбуждением между центрами свечения КТ с передачей его от мелких к более крупным, т.е. с понижением энергии возбуждения [45-47]. Основным фактором, определяющим перенос между КТ при фиксированной матрице и фиксированном распределении КТ по размерам, является среднее расстояние между ними. Однако, при изменении среднего расстояния между КТ в результате разбавления раствора коллоидных КТ CdS в желатине в 3 и 10 раз кривые затухания люминесценции оказались идентичными. Поэтому взаимодействием между разными КТ при рассмотрении закона затухания люминесценции можно пренебречь. В этом случае закон затухания люминесценции КТ CdS определяется процессами, происходящими внутри КТ.

Таким образом, сопоставление размерной зависимости положения максимумов полос фотолюминесценции КТ CdS экспериментальных образцов с литературными данными показывает, что положение максимума полос фотолюминесценции находится в области 1.95 – 2.48 эВ, что соответствует размерной зависимости рекомбинационных полос монокристалла CdS (D-A₁) и (D-A₂) с $\lambda_{\max} = 570$ нм и $\lambda_{\max} = 720$ нм, соответственно. По данным работы [98] за возникновение данных полос

отвечают излучательные переходы с участием сравнительно мелких электронных (с глубиной порядка 0.1 эВ) и более глубоких дырочных ловушек. Установленный размерный эффект в положении максимума полосы рекомбинационной люминесценции КТ CdS, а также величины стокова сдвига наблюдали для КТ, пассивированных в N,N-диметилформамиде (DMF) и 2-меркаптоэтаноле [12], олеиламином [13], гидроксидом кадмия ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) [15], L-глутатионом (GSH), олеиновой кислотой (ОА), миристиновой кислотой (МА) [47] (рис. 3.5). В работах [16,99,175,176] на основании исследования температурной зависимости положения максимума и затухания люминесценции сделано заключение о донорно-акцепторном механизме рекомбинации [177,178]. При этом энергия связи донора менялась в пределах от 0.004 эВ до 0.285 эВ при различных температурах [175]. Реализация более последовательного подхода в работе [144], который заключался в пассивации локализованных состояний, отвечающих за возникновение рекомбинационной полосы люминесценции, с помощью метилвиологена и нитрометана. На основании данных о затухании люминесценции и электрохимическом потенциале тушителей был получен вывод, что центр люминесценции в КТ CdS состоит из мелкой электронной ловушки и глубокой дырочной, а люминесценция возникает в результате донорно-акцепторной рекомбинации.

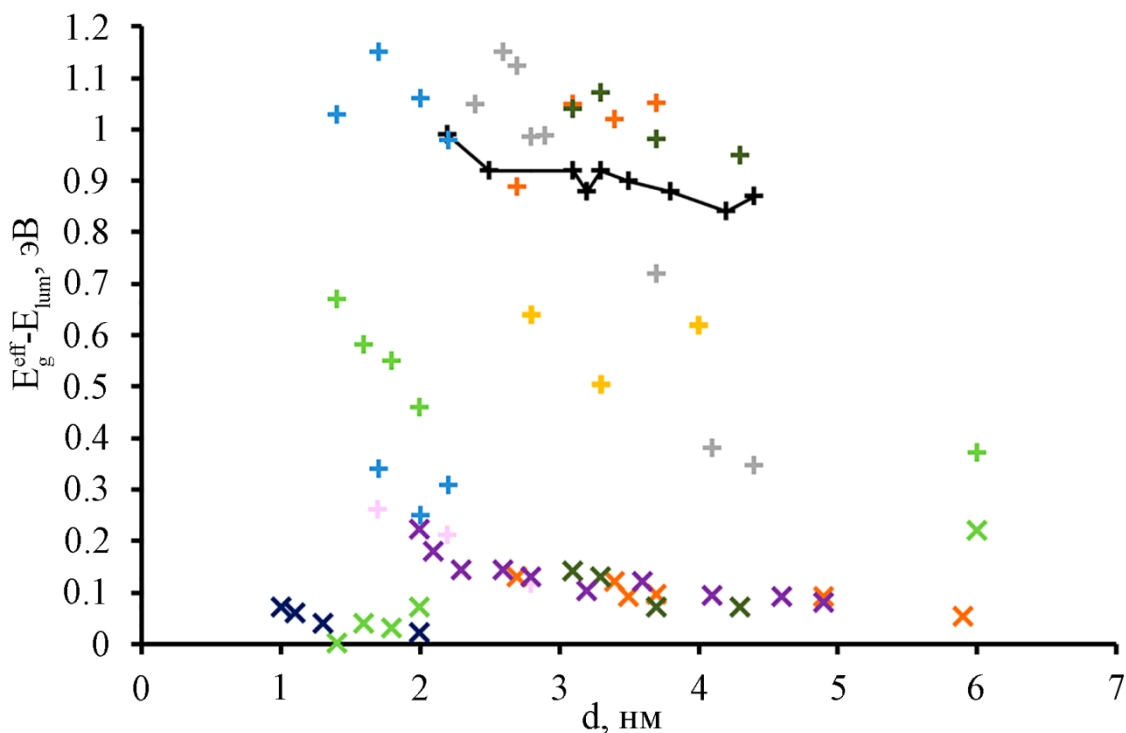


Рисунок 3.5 – Зависимость стоксова сдвига люминесценции КТ CdS от их диаметра, согласно данным работ: ■ – [12]; ■ – [13]; ■ – [14]; ■ – [15]; ■ – [25]; ■ – [47]; ■ – [49]; ■ – [97]; ■ – [102]; ■ – наши данные.

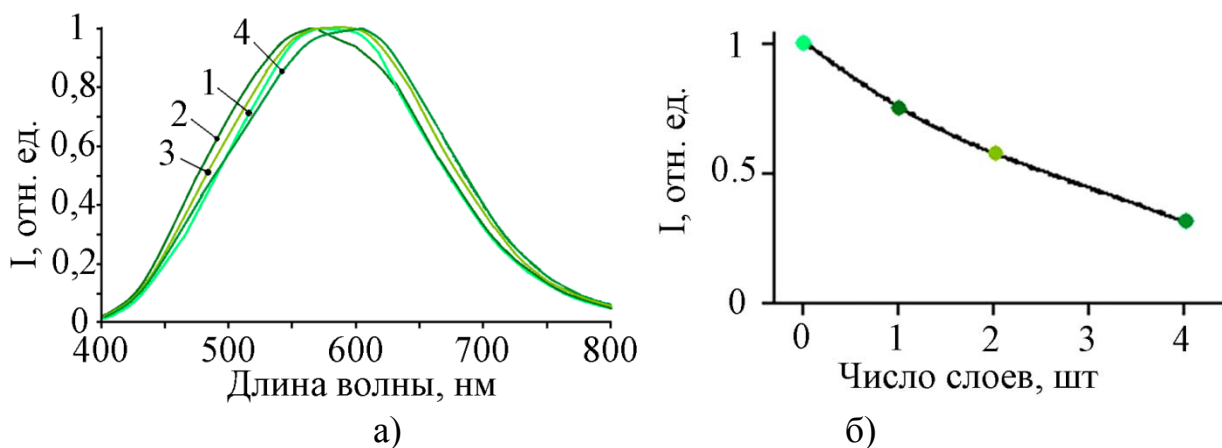


Рисунок 3.7 – Спектры фотолюминесценции систем «ядро-оболочка» CdS(3.2 нм)/ZnS (а): открытое ядро – 1, 1 монослой ZnS – 2, 2 монослоя ZnS – 3, 4 монослоя ZnS – 4 и зависимость интенсивности ФЛ от толщины оболочки ZnS (б).

Формирование на КТ CdS оболочки из ZnS также проявлялось в спектрах люминесценции. На рисунке 3.7 а приведены спектры свечения систем «ядро-оболочка» CdS/ZnS для ядра CdS со средним размером 3.2 нм. Наличие оболочки сравнительно слабо сказывалось на положении максимума полосы люминесценции и одновременно резко снижает ее

интенсивность (рисунок 3.7 б). Интересно, что наращивание однослойной оболочки ZnS приводит к синему сдвигу полосы люминесценции на 0.10 – 0.15 эВ (рис. 3.7 а (2)), тогда как край поглощения несколько сдвигается при этом в длинноволновую сторону.

Эта особенность может быть обусловлена следующими причинами. Во-первых, наблюдаемая рекомбинационная полоса люминесценции может формироваться за счет процессов, связанных с захватом фотоносителей разными дефектами, отличающимися положением энергетических уровней и частот излучательных переходов, например, между упомянутыми выше дефектами, расположенными непосредственно на поверхности и внутри нанокристаллов («поверхностными» и «внутренними» центрами) [13,45,121]. Тогда изменение соотношения концентраций таких дефектов, возникающее при наращивании оболочки, будет приводить к изменению вкладов этих процессов и трансформации спектральной картины люминесценции. Во-вторых, при наращивании оболочки возможно также возрастание вклада экситонной люминесценции, спектр которой смещен к краю полосы поглощения, т.е. в коротковолновую область. Данные выводы подтверждаются литературными данными [13,45,121]. Согласно которым, наличие рекомбинационной люминесценции в КТ CdS связано с существованием дырочных и электронных ловушек, природа которых рассмотрена в разделе 1.2.2.

При дальнейшем увеличении толщины оболочки до двух и четырех монослоев происходило монотонное длинноволновое смещение максимума полосы люминесценции одновременно со значительным падением интенсивности свечения этой полосы. Падение интенсивности донорно-акцепторной люминесценции может быть вызвано несколькими обстоятельствами. Во-первых, оно может являться результатом залечивания локализованных состояний, участвующих в возникновении донорно-акцепторной рекомбинации, при наращивании оболочки ZnS. Неполное падение интенсивности люминесценции в этом случае может быть связано, с

тем, что заметная часть центров люминесценции оказывается локализованной внутри КТ. Это, в свою очередь, объясняется менее эффективным вытеснением примесных атомов в процессе кристаллизации на поверхность КТ в процессе использованного водного синтеза [24]. Во-вторых, падение интенсивности люминесценции КТ CdS может являться следствием снижения квантового выхода люминесценции в результате увеличения концентрации локализованных состояний, вызванной возникновением разрывов оболочки и формированием отдельных кластеров ZnS на поверхности КТ CdS, связанном с несоответствием периодов кристаллической решетки ZnS и CdS.

3.2 Спектральные проявления размерного эффекта в спектрах оптического поглощения и люминесценции коллоидных квантовых точек Ag_2S , [153,154,155]

Спектры оптического поглощения коллоидных КТ Ag_2S , записанные в области 250–1000 нм, представлены на рисунке 3.8 а. Спектральные полосы всех исследованных образцов имеют большую ширину и обнаруживают характерную особенность в области 2.9–2.5 эВ (см. табл. 3.3). Появление данной особенности предположительно является результатом преобладания в поглощении экситонного перехода, характерного для КТ. Для синтезированных образцов коллоидных КТ Ag_2S характерно значительное размытие отчетливого экситонного максимума в спектре поглощения, что может быть вызвано дисперсией КТ по размеру, обусловленной подходом к синтезу. Анализ полученных данных свидетельствует о наличии размерного эффекта в спектрах оптического поглощения КТ Ag_2S , проявляющегося в виде значительного синего сдвига на 1.5–2.0 эВ относительно края поглощения массивного кристалла Ag_2S с моноклинной кристаллической решеткой (1.0 эВ) при уменьшении размера КТ.

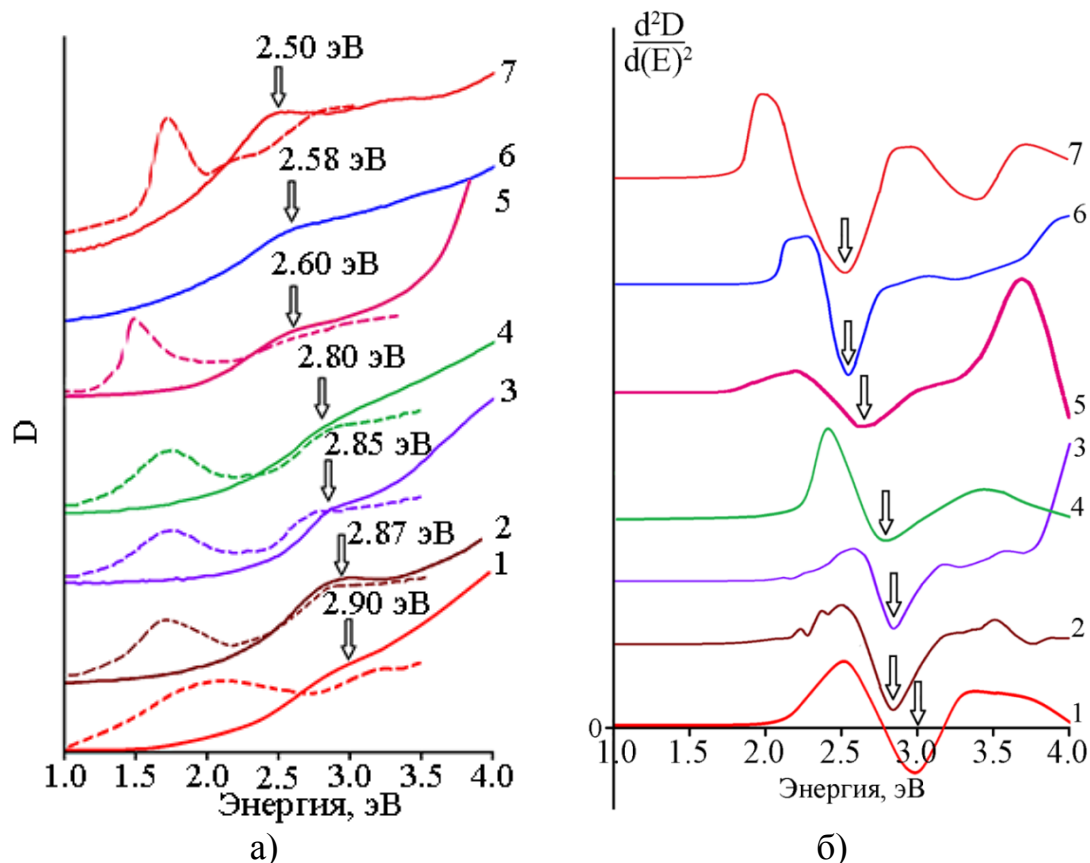


Рисунок 3.8 – Спектры оптического поглощения (а) и их вторая производная (б) коллоидных КТ Ag_2S различного размера. Пунктиром приведены спектры возбуждения фотолюминесценции тех же образцов. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

На основе сравнительного анализа данных о спектрах оптического поглощения КТ Ag_2S и сведений об их структурных свойствах, полученных во второй главе, можно сделать заключение о том, что синтезированные образцы коллоидных КТ Ag_2S обладают размерно-зависимыми абсорбционными свойствами.

Положение характерной особенности E_g^{eff} в каждом случае определяли по минимуму второй производной спектра поглощения по энергии d^2D/dE^2 (рисунок 3.8 б), как указывалось в Главе 2. На основе полученных данных о ширине эффективной запрещенной зоны (по положению экситонного перехода в спектрах поглощения) сделаны оценки средних размеров КТ Ag_2S , выполненные по формуле (1.4), которые приведены в табл. 3.3. Для оценок использовали следующие значения параметров монокристалла Ag_2S с

моноклинной кристаллической решеткой: $E_g^{mass}=1.0$ эВ [107]; $\varepsilon=5.95$ [26]; $m_e^*=0.23m_0$; $m_h^*=0.81m_0$ [26,107,111].

Таблица 3.3 – Спектральные характеристики КТ Ag_2S .

№ обр.	Диаметр d , нм		E_g^{eff} , эВ	$E_{люм}^{max}$, эВ		$\lambda_{люм}$, нм	
	Получен- ные из спектров погло- щения	По данным ПЭМ		$\lambda_{возб}^{440}$ 440 нм	$\lambda_{возб}^{660}$ 660 нм	$\lambda_{возб}^{440}$ 440 нм	$\lambda_{возб}^{660}$ 660 нм
1	1.82±0.02	1.8±0.5	2.90± 0.01	1.04±0.01	1.05±0.01	1190±1	1180±1
2	1.93±0.02	2.5±0.7	2.87± 0.01	0.99±0.01	1.01±0.01	1255±1	1225±1
3	1.94±0.02	2.2±0.9	2.85± 0.01	1.04±0.01	1.05±0.01	1190±1	1185±1
4	1.96±0.02	5.3±2.0	2.80± 0.01	1.02±0.01	1.02±0.01	1215±1	1210±1
5	2.06±0.02	3.5±1.1	2.60± 0.01	1.00±0.01	1.01±0.01	1240±1	1230±1
6	2.08±0.02	3.2±1.6	2.58± 0.01	-	1.02±0.01	-	1220±1
7	2.20±0.02	2.5±1.1	2.50± 0.01	1.14±0.01 1.01±0.01	1.11±0.01 0.98±0.01	1085±1 1230±1	1115±1 1270±1

Результаты оценок средних размеров исследуемых образцов ансамблей КТ Ag_2S приведены в табл. 3.3, а их сравнение с литературными данными [26-35,37-39,41,51,107,114-116] на рисунке 3.9. Сравнительный анализ приведенных данных показывает заметные расхождения значения средних размеров КТ, установленных из спектров поглощения и ПЭМ изображений. Все размеры, установленные методом из ПЭМ изображений, значительно превышают их значения, полученные из спектров оптического поглощения. Видно, что для образцов №1-4, средние размеры которых по данным ПЭМ различаются более чем в 2 раза, положения перегибов в спектрах поглощения практически одинаковы. Для образцов №2, 3, 7, наоборот, характерны практически одинаковые размеры, найденные из анализа ПЭМ изображений, и значительно различающиеся энергии экситонных переходов в спектрах

поглощения. Схожая картина наблюдается в случае образцов, синтезированных в работах [28,38,51,115], где при изменении размеров КТ от 2.33 нм до 3.89 нм наблюдается незначительное изменение ширины эффективной запрещенной зоны КТ ~ 0.3 эВ. Эти несоответствия вызывают значительные отклонения наших экспериментальных данных о размерной зависимости в оптическом поглощении КТ Ag_2S (рисунок 3.9).

Согласно полученным данным абсорбционные свойства КТ, синтезированных в желатине, в значительной степени определяются кристаллическими ядрами размером 1.5-2.1 нм, наличие которых продемонстрировано в главе 2. При этом структура спектра оптического поглощения не зависит от толщины оболочки на поверхности КТ, но зависит от условий синтеза, являющихся ключевыми для вариации средним размером кристаллических ядер. Изменение уровня pH до 5 позволяет получать КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм, обладающие характерной особенностью в районе 2.9 эВ (образец №1) без ярко выраженной оболочки из желатинатов серебра. Синтез КТ при pH=7 при аналогичных (близких) остальных условиях синтеза приводит к формированию КТ Ag_2S средним размером 1.9–2.0 нм (по данным ПЭМ) с характерной особенностью в области 2.87–2.80 эВ (образцы №2–4). Близость положения особенностей в спектрах оптического поглощения свидетельствует о близких значениях размеров кристаллических ядер (в районе 2.0 нм) и значительной толщине оболочки, препятствующей дальнейшему росту кристаллических ядер, что отмечалось в Главе 2. Снижение температуры синтеза с 70 °С до 40 °С и увеличение концентрации исходных компонентов приводит к формированию КТ средним размером ~ 2.0 нм с характерной особенностью в районе 2.6 эВ (образец №5). Внесение желатины в реактор на заключительной стадии синтеза приводит к формированию кристаллитов большего размера (2.1–2.5 нм) при меньшей толщине оболочки на поверхности КТ и положению особенности в поглощении в районе 2.58–2.50 эВ. Однако в таком случае возможен рост микрокристаллов и их выпадение в осадок до внесения желатины. Таким

образом, оболочка на поверхности КТ формируется при росте КТ Ag_2S за счет взаимодействия оборванных связей на поверхности КТ с желатиновой матрицей, при этом изменение концентрации вводимых реагентов без изменения температуры синтеза и стадии введения желатины в реактор не позволяет влиять на средний размер кристаллических ядер КТ Ag_2S в отличие от КТ CdS . Изменение скорости роста кристаллических ядер КТ за счет снижения температуры в реакторе и стадии внесения желатины позволяют варьировать средний размер кристаллитов и толщину оболочки из желатинатов серебра.

В свою очередь, влияние оболочки из желатинатов серебра на абсорбционные свойства КТ Ag_2S , в случае ее значительной толщины (0.5–3.0 нм) довольно мало. Установленные особенности абсорбционных и структурных свойств объясняют наблюдаемые в настоящий момент несоответствие теоретических оценок работы [107] и экспериментальных литературных данных [26-33,35-39,41,51,107,114-116], использующих методики водного синтеза КТ Ag_2S .

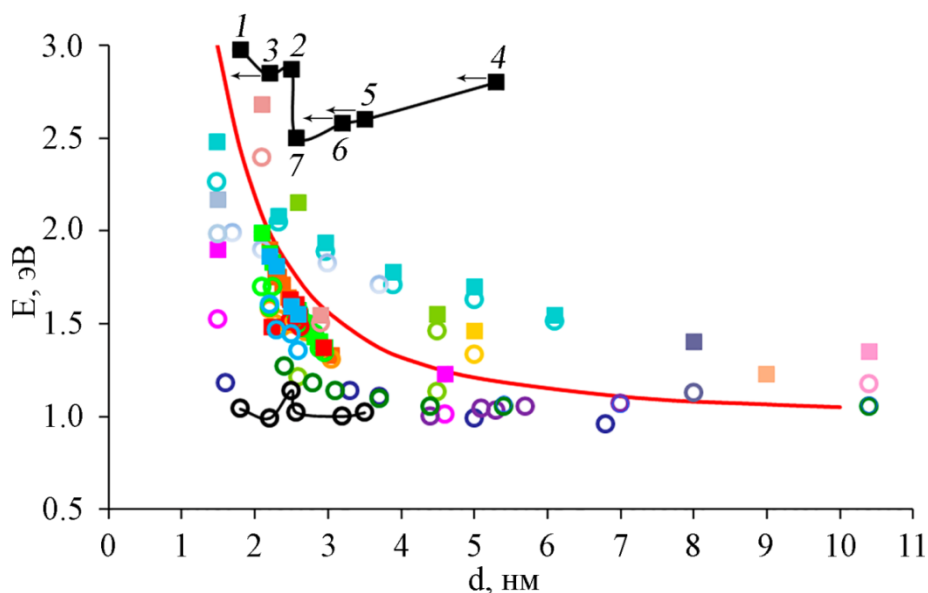


Рисунок 3.9 –Зависимость энергии экситонного перехода в спектрах оптического поглощения (■) и максимума фотолюминесценции (○) от диаметра КТ Ag_2S , согласно данным работ: ■ – [26]; ■ – [27]; ■ – [28]; ■ – [29]; ■ – [30]; ■ – [31]; ■ – [32]; ■ – [33]; ■ – [35]; ■ – [37]; ■ – [38]; ■ – [39]; ■ – [41]; ■ – [51]; ■ – [107]; ■ – [114]; ■ – [115]; ■ – [116]; ■ – наши данные. Сплошная кривая – результат теоретического моделирования зависимости энергии перехода $1S_{3/2}-1S_e$ от размера КТ в работе [107].

Перечисленные расхождения объяснимы на основе заключений о формировании core/shell КТ Ag_2S . В такой структуре электроны и дырки должны испытывать конфайнмент преимущественно в кристаллическом ядре, а его размеры должны определять энергетический и оптический спектры наночастиц. В свою очередь, при учете толщины оболочки КТ Ag_2S экспериментальные точки на рисунке 3.9 будут смещаться к теоретической кривой. Очевидно, именно это несоответствие приводит к аналогичным противоречиям между размерами и оптическими свойствами, наблюдаемым и другими авторами [27,28,38,51,114,115]. Таким образом, наличие оболочки из стабилизатора и компонентов синтеза на поверхности КТ Ag_2S приводит к значительному отклонению экспериментальных данных касательно эффективной ширины запрещенной зоны КТ Ag_2S от результатов теоретических расчетов.

Помимо полосы собственного поглощения КТ, в длинноволновой области спектра оптического поглощения для всех образцов наблюдали заметную оптическую плотность в области 1.2 – 2.2 эВ. Основными причинами, вероятно, являются размерная дисперсия КТ Ag_2S и поглощение света примесными состояниями, наличие которых вызвано дефектами кристаллической структуры КТ Ag_2S [29,145]. Существенное влияние нестехиометрии моноклинной фазы соединения Ag_2S (иногда Ag_{2-x}S) отражается в заметной концентрации дефектов кристаллической структуры, имеющих преимущественно серебряную природу [69-71,103,146]. Данные дефекты выступают в роли, локализованных состояний, часть которых являются центрами излучательной рекомбинации.

Структурно-примесные дефекты проявляются в фотолюминесценции КТ Ag_2S (рисунок 3.10 а), возбуждаемой при температуре 300 К излучением с длиной волны 440 нм (2.8 эВ), приходящейся на особенность в полосе поглощения. При данном возбуждении наблюдали широкие полосы люминесценции в области 800–1400 нм. Положение максимумов полос ФЛ и

их энергия приведены в табл. 3.3. Для образца №7 можно отметить появление двух полос люминесценции с максимумами при 1085 нм и 1230 нм (рис. 3.10 а, 7). Для образцов №1-5 проявлялась только одна полоса свечения, максимум которой расположен при 1190 нм, 1255 нм, 1190 нм, 1215 нм и 1240 нм, соответственно (рис. 3.10 а, 1-5). Форма полосы свечения с максимумом при 1190 нм, характерной для образца №3, отличалась от формы полос для образцов №1, 2, 4, 5 (рис. 3.3 а, кривые 1, 2, 4, 5, соответственно). Можно связать эту закономерность с присутствием в спектре еще одной коротковолновой полосы (аналогично кривой 7 этого же рисунка), выделить которую из сложного контура пока не удалось. Свечение имело заметную интенсивность для всех исследуемых образцов, кроме образца №6 (рис. 3.10 а), для которого интенсивность люминесценции оказалась ниже порога регистрации. Для образцов №1-5, №7 стоксов сдвиг полосы люминесценции относительно особенности в спектре поглощения света лежит в пределах 1.3–1.96 эВ.

Отсутствие в результирующем спектре заметного вклада от экситонной полосы люминесценции КТ Ag_2S свидетельствует о подавлении этого механизма свечения за счет быстрого захвата фотоносителей дефектно-примесными ловушками, конкурирующего с заполнением электронами низших экситонных состояний и связанными с этими состояниями излучательными переходами. Эта особенность характерна для существенно более экологичных методик водного синтеза коллоидных КТ [26,35-39,51].

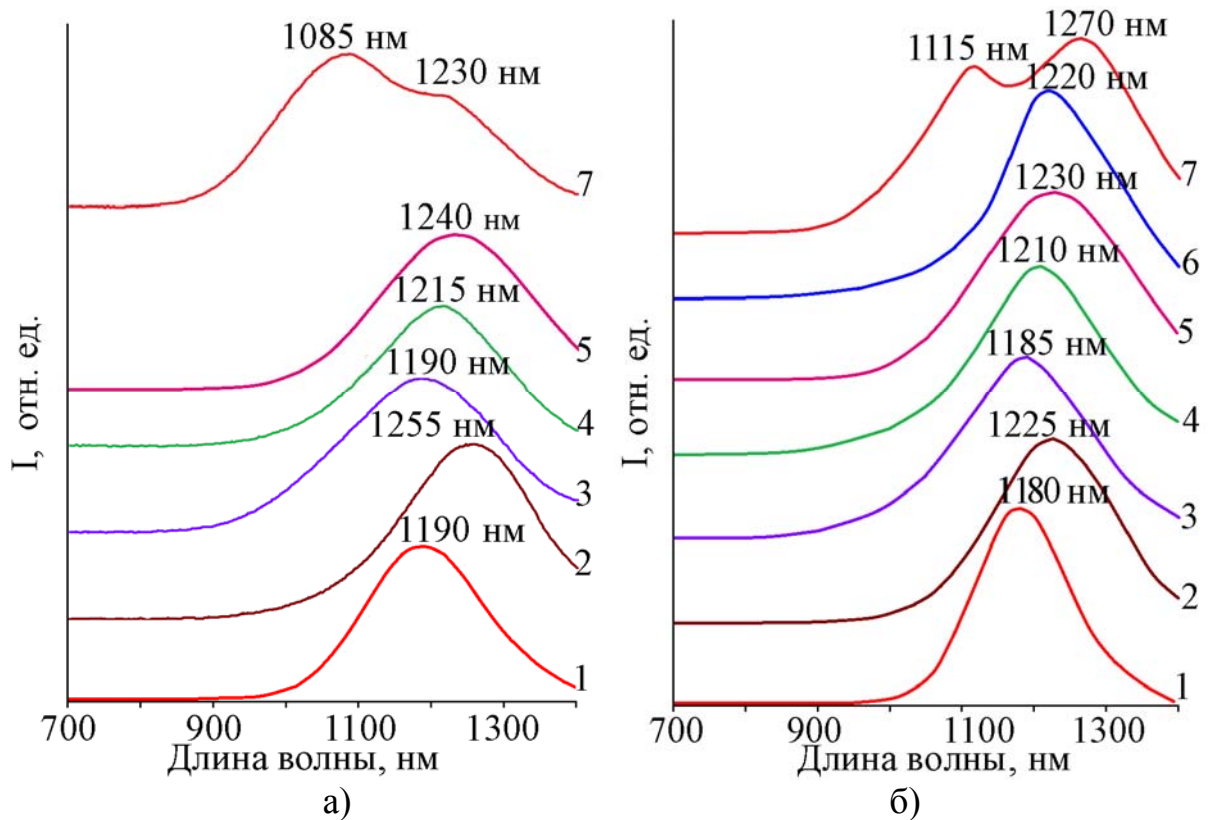


Рисунок 3.10 – Спектры люминесценции КТ Ag_2S при возбуждении: а) 440 нм, б) 660 нм. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Между интенсивностью люминесценции КТ Ag_2S и видом спектров поглощения наблюдали следующую корреляцию. Максимальной интенсивностью люминесценции обладали образцы №2 и №7, для которых характерен чёткий перегиб в спектрах поглощения, и слабый длинноволновый «хвост», за который, как отмечалось выше, ответственны сравнительно мелкие электронные ловушки. Напротив, для образцов №1, 3 и 4 наблюдаемая люминесценция менее интенсивна. В спектрах поглощения данных образцов имеется сильное длинноволновое крыло. Увеличение концентрации дефектов КТ приводит к снижению интенсивности свечения. Такое поведение свидетельствует о том, что уровни дефектов выступают преимущественно в роли центров безызлучательной рекомбинации. В свою очередь, наблюдаемые спектры люминесценции, вероятно, неэлементарны и содержат в себе, по меньшей мере, две компоненты. Эта особенность вносит определенный вклад в немонотонное изменение положения полосы люминесценции от образца к образцу.

Значительный стоксов сдвиг полосы люминесценции, ее полуширина, а также слабая размерная зависимость указывают на рекомбинационный характер наблюдаемой люминесценции коллоидных КТ Ag_2S , что подтверждается данными других авторов [26,29,33,51,107] (рисунок 3.9), которые наблюдали слабые изменения в положении максимума люминесценции КТ Ag_2S , который находился в районе 1.0 эВ (1240 нм), при значительном изменении их средних размеров, на что указывалось ранее в главе 1. При этом однозначные объяснения этой закономерности пока отсутствуют для КТ Ag_2S , полученных разными способами. Так в работе [51] наблюдали сдвиг пика люминесценции с увеличением среднего размера КТ Ag_2S лишь до 4 нм. Для КТ, размеры которых выше 4 нм, полоса люминесценции находится в одной и той же области. В ряде работ предполагается, что независимость люминесценции от размера определяется наличием оболочки из органического вещества [26,30,41]. Однако механизм такого влияния не найден.

Подобные зависимости могут быть обусловлены механизмом рекомбинации наблюдаемых полос свечения в КТ Ag_2S , схема которого приведена на рис. 3.11. Данный механизм основывается на том, что центр люминесценции представляет собой электронную ловушку. Излучательный переход в этом случае вызван рекомбинацией локализованного электрона со свободной дыркой, что подтверждается литературными данными [29,145].

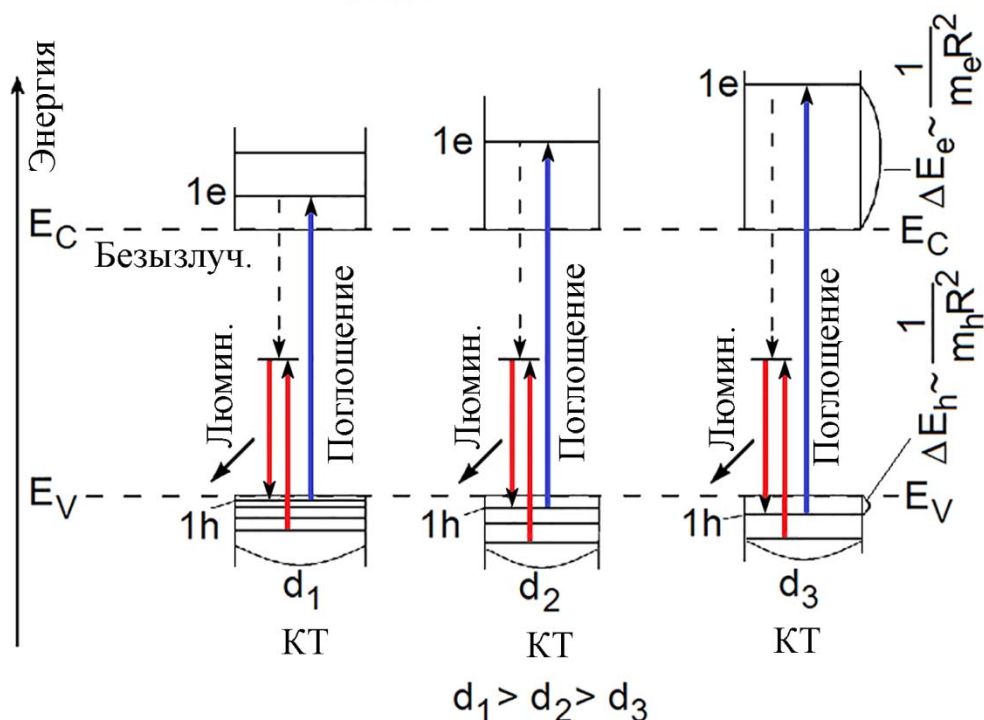


Рисунок 3.11 – Энергетическая диаграмма КТ Ag_2S в зависимости от диаметра.

Оценки показывают, что увеличение значения эффективной ширины запрещенной зоны для КТ Ag_2S с уменьшением радиусов до установленных значений обусловлено преимущественно размерным эффектом для состояний электронов в “зоне” проводимости. Изменение энергии дырки, ввиду ее большой эффективной массы при уменьшении размера КТ оказывается в 6 раз меньше. Далее, центр люминесценции является глубоким уровнем, волновая функция электрона на котором оказывается сосредоточенной в малой области, и влияние границ КТ на энергетическое положение центра люминесценции будет малым. По этой причине положение центра люминесценции в эффективной запрещенной зоне КТ с уменьшением ее размеров будет слабо меняться. В таком случае энергетическое расстояние между центром люминесценции и основным квантово-размерным дырочным уровнем, а, следовательно, и положение максимума полосы люминесценции будет слабо зависеть от размера.

Для исследуемых образцов обнаружена возможность возбуждения ИК люминесценции излучением с длиной волны 660 нм (1.88 эВ) (рисунок 3.10

б). При данном возбуждении для всех образцов обнаружена интенсивная люминесценция в области 800–1400 нм. В положении максимумов спектральных полос люминесценции образцов №1-6 наблюдали синий сдвиг, величина которого составляет 5-30 нм (см. табл. 3.3). В спектре образца №7, напротив, наблюдается перераспределение интенсивности полос люминесценции и смещение их максимумов с 1085 нм и 1230 нм в длинноволновую сторону спектра к 1115 нм и 1270 нм. Причина подобного смещения может быть в наличии нескольких близкорасположенных электронных ловушек, играющих роль центров люминесценции, расстояние между которыми варьируется от 0.003 эВ до 0.03 эВ (см табл. 3.3). Это может являться причиной неэлементарности полос люминесценции КТ Ag_2S , которая отмечалась ранее.

Для установления места преимущественной локализации центров люминесценции использовали образец КТ Ag_2S , стабилизированный тиогликолевой кислотой (TGA). Средний размер КТ Ag_2S в TGA по данным ПЭМ составлял 2.8 нм, при этом в спектре оптического поглощения наблюдалась особенность в районе 1.87 эВ (рис. 3.12 а), обусловленная экситонным переходом. Смещение положения экситонного перехода в поглощении согласуется с размерной зависимостью, представленной на рис. 3.9. Данные КТ Ag_2S в TGA обладают интенсивной люминесценцией в ближней ИК области спектра с максимумом 920 нм (рис. 3.12 б). Стоксов сдвиг относительно экситонного перехода в спектре оптического поглощения составляет 0.52 эВ, а полуширина спектра – 267 нм (0.37 эВ). Параметры данной полосы люминесценции и значительный стоксов сдвиг также свидетельствуют о ее рекомбинационной природе, аналогично ФЛ КТ Ag_2S в желатине. Смещение максимума в результате замены стабилизатора свидетельствует о том, что уровни дефектов участвующие в излучательной рекомбинации имеют поверхностную природу. Так как в случае его локализации в объеме КТ замена стабилизатора не оказывала бы какого-либо

существенного влияния на положение максимума полосы фотолюминесценции.

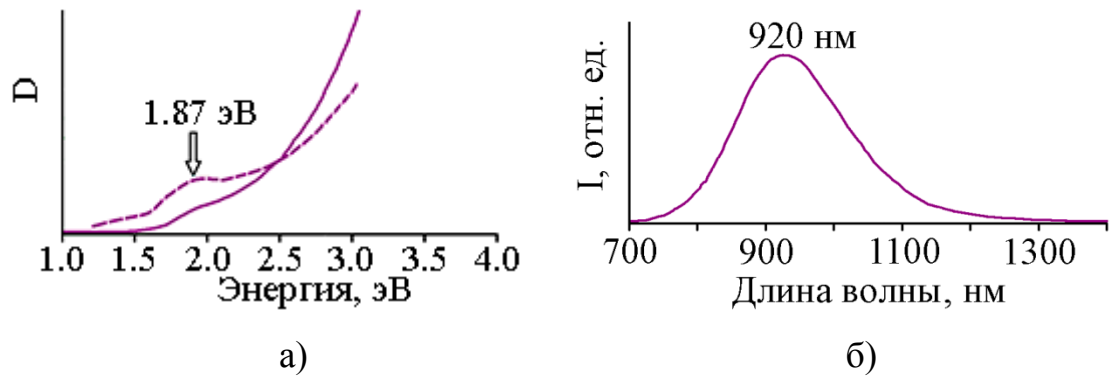


Рисунок 3.12 – Спектры оптического поглощения (а) и люминесценции (б) коллоидных КТ Ag_2S в TGA средним размером 2.8 нм. Пунктиром приведен спектры возбуждения фотолюминесценции тех же образцов.

Наличие люминесценции при возбуждении за краем полосы собственного поглощения КТ Ag_2S неслучайно. Для КТ Ag_2S установлены широкие спектры возбуждения фотолюминесценции КТ Ag_2S (рисунок 3.8 а, пунктирные кривые), простирающиеся от области экситонного поглощения до полосы фотолюминесценции. Частичное несоответствие структуры спектра возбуждения фотолюминесценции и спектров оптического поглощения в области экситонных переходов для образца №3 обусловлено избыточной толщиной образца, приводящей к оптическому пропусканию ~100% в области 2.7-3.5 эВ. Для образцов №2, 4 выход на стационар области 2.85-3.5 эВ обусловлен аналогичными причинами. В спектрах возбуждения фотолюминесценции всех образцов наблюдали максимумы как в области собственного поглощения КТ Ag_2S , так и в области примесного поглощения 1.0 – 1.7 эВ. Полоса в области собственного поглощения КТ Ag_2S ассоциирована с переходами с уровней размерного квантования дырок на уровни размерного квантования электронов. В свою очередь, захват электронов и дырок локализованными состояниями в КТ приводит к возникновению рекомбинационной люминесценции. Существование длинноволновой полосы в спектре возбуждения люминесценции в области 1.3 – 2.0 эВ указывает на высокую вероятность оптических переходов с

уровней центров люминесценции на уровни размерного квантования электронов (дырок). При этом оптические переходы, обуславливающие процесс возбуждения центров свечения, вероятно, реализуются с участием высоко возбуждённых уровней размерного квантования, что и определяет наблюдаемые спектры возбуждения люминесценции (рис.3.8, а). Подобное предположение подтверждается данными других авторов [29].

Следует заметить, что эффективность двухквантового возбуждения люминесценции через виртуальные состояния при используемых световых потоках возбуждения ($<0,1$ мВт/см²) незначительна. Действительно, оценки числа поглощённых квантов одной КТ средним размером 1.8 нм, приведенные в работе [154] показывают величину ~ 7 квант/с. С учётом того, что время жизни носителей заряда в возбуждённом состоянии составляет микро-, а иногда и наносекунды [29,51,163] приводимые рассуждения указывают на возможность прямого возбуждения центров люминесценции.

Таким образом, обнаружены проявления квантового размерного эффекта в спектрах оптического поглощения КТ Ag₂S и их спектрах люминесценции. На основе полученных данных можно сделать ряд заключений:

1. Обнаруженные расхождения между полученными экспериментальными данными и теоретическими оценками средних размеров КТ, выполненными на основе данных об эффективной ширине запрещенной зоны, объясняются в рамках наличия core/shell структуры типа кристаллическое ядро – оболочка из желатинатов серебра. При этом абсорбционные свойства КТ Ag₂S полностью определяются размером кристаллических ядер.

2. Существование длинноволнового «хвоста» в спектрах оптического поглощения объяснено как результат поглощения квантов света примесными состояниями, наличие высокой концентрации которых связано с сильной нестехиометрией Ag₂S.

3. Слабая размерная зависимость положения максимума фотолюминесценции КТ Ag_2S объясняется в рамках механизма рекомбинации электрона, локализованного на глубокой ловушке, и свободной дырки.

4. На основе сравнительного анализа люминесцентных свойств КТ Ag_2S в желатине и КТ Ag_2S в TGA установлено влияние стабилизатора на положение полосы рекомбинационной люминесценции, что свидетельствует о локализации дефектов, отвечающих за возникновение уровней центров люминесценции, на поверхности КТ.

5. С помощью спектров возбуждения люминесценции обнаружена возможность прямого возбуждения центров люминесценции, что дает основания предполагать о возможности двухквантовых переходов при плотностях возбуждения ($>0.1 \text{ мВт/см}^2$) излучения, приходящегося на область примесного поглощения света.

Выводы по третьей главе:

1. Использование методик водного синтеза, описанных в Главе 2 позволяет синтезировать образцы ансамблей КТ CdS и Ag_2S с размерно-зависимыми оптическими свойствами.

2. Слабая размерная зависимость в спектрах оптического поглощения КТ Ag_2S и отклонение от теоретических расчетов обусловлены особенностями структуры КТ, описанными в Главе 2. В свою очередь для КТ CdS наблюдается корреляция между экспериментальными данными и теоретическими оценками.

3. Для КТ Ag_2S и CdS обнаружена размерно-зависимая рекомбинационная люминесценция. Для коллоидных полос фотолюминесценции КТ CdS с максимумами, положение которых изменяется от 2.48 до 1.83 эВ по мере увеличения размера от 2.2 до 4.5 нм, установлен механизм излучательной рекомбинации на донорно-акцепторных парах, проявляющийся в длинноволновом смещении полос

фотолюминесценции по мере затухания фотолюминесценции во временном интервале $0.3 - 4 \cdot 10^3$ нс. Слабая размерная зависимость фотолюминесценции КТ Ag_2S обусловлена механизмом рекомбинации локализованного электрона со свободной дыркой на центре люминесценции.

4. В спектрах возбуждения ФЛ КТ Ag_2S обнаружена возможность прямого возбуждения центров ФЛ квантами, энергия которых приходится на область примесного поглощения света. В КТ CdS подобные особенности ФЛ не наблюдаются.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ Ag₂S И CdS

4.1 Эффект фотостимулированной вспышки люминесценции в коллоидных КТ CdS, [151,152]

Для открытых КТ CdS и «core/shell» систем CdS/ZnS регистрировалась вспышка люминесценции, стимулируемая длинноволновыми квантами с энергиями от 0.6 до 2.0 эВ после затухания стационарного свечения. При подборе условий эксперимента, прежде всего, обращалось внимание на условия возникновения ФСВЛ, такие как время УФ фотовозбуждения КТ, обеспечивающего запасание неравновесных носителей заряда на уровнях вспышки и центрах люминесценции, темновой интервал, за который прекращаются процессы релаксации возбужденных состояний, и длительность ИК стимуляции вспышки. Поскольку фотолюминесценция КТ быстро затухала, время темновой паузы не превышало 1 секунды (рис. 4.1а). За времена 1.0–2.5 секунд в случае КТ CdS высвечивалась вся светосумма S, характеризующая полную концентрацию электронов на уровнях вспышки (рис. 4.1 а) [168]. Запасание светосуммы ФСВЛ под действием УФ излучения также происходило за достаточно короткий промежуток времени (рис. 4.1 б). Обнаружено, что уже для времен УФ возбуждения в 10-15 секунд, светосумма ФСВЛ выходила на стационарный уровень. В моно- и поликристаллах CdS, такого насыщения не обнаруживается и полная светосумма все время возрастает по мере увеличения интервала УФ возбуждения. Эта особенность свидетельствует о сравнительно малых концентрациях в КТ как самих локализованных состояний, так и конкурирующих с ними центров локализации (мелких ловушек, центров рекомбинации) (рис. 4.1 б).

Светосумма частично сохранялась на уровнях КТ CdS в течение нескольких минут (рис. 4.1 в). С увеличением времени темнового интервала она спадала до некоторого стационарного уровня. Процесс релаксации запасенных светосумм имел насыщение на временах более 180 с. Он

обусловлен, по-видимому, рекомбинационными процессами, протекающими во время темновой паузы с участием неравновесных носителей заряда, захваченных на мелких ловушках и центрах рекомбинации [137]. Кроме того, значения светосуммы вспышки в спектрах стимуляции корректировались на изменения относительного квантового выхода фотолюминесценции для каждого из исследованных образцов.

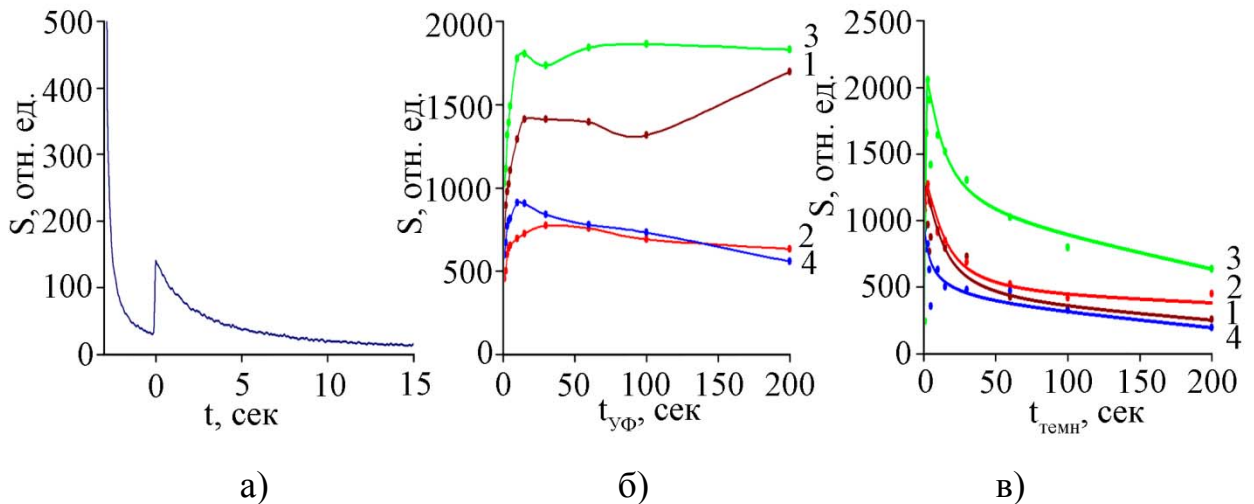


Рисунок 4.1 – Кинетика интенсивности свечения во время измерения ФСВЛ, характерная для КТ CdS (а). Зависимости светосуммы ФСВЛ от времени УФ возбуждения (б) и темнового интервала (в) для КТ CdS (1.6 нм) – 1, КТ CdS (2.5 нм) – 2, КТ CdS (3.2 нм) – 3, КТ CdS (4.2 нм) – 4.

Эффект фотостимулированной вспышки люминесценции наблюдается по всему диапазону энергий стимулирующих квантов (рис. 4.2). Общий характер измерения интенсивности в спектре стимуляции ФСВЛ имеет обратную зависимость по отношению к поведению интенсивности в спектре фотолюминесценции. Минимальной вспышкой люминесценции обладали КТ средним размером 2.5 нм (рис. 4.2 а, кривая 2). Для образцов КТ большего размера светосумма возрастала в 3–4 раза (рис. 4.2 а, кривые 2,3). Эти закономерности, действительно, свидетельствуют о низкой концентрации локализованных состояний в коллоидных КТ CdS, имеющих рекомбинационную люминесценцию в области 480 – 580 нм. Тогда возрастание концентрации локализованных состояний (уровней вспышки) понятным образом влияет на снижение интенсивности свечения.

Интерпретация полученных спектров стимуляции ФСВЛ осложнена тем фактом, что согласно данным Главы 3 наблюдаемая люминесценция КТ CdS обусловлена донорно-акцепторной рекомбинацией, т.е. в КТ CdS существуют как электронные, так и дырочные ловушки. Стоит предположить, что в формировании эффекта ФСВЛ в КТ CdS участвуют глубокие локализованные состояния, участвующие в захвате как электронов так и дырок.

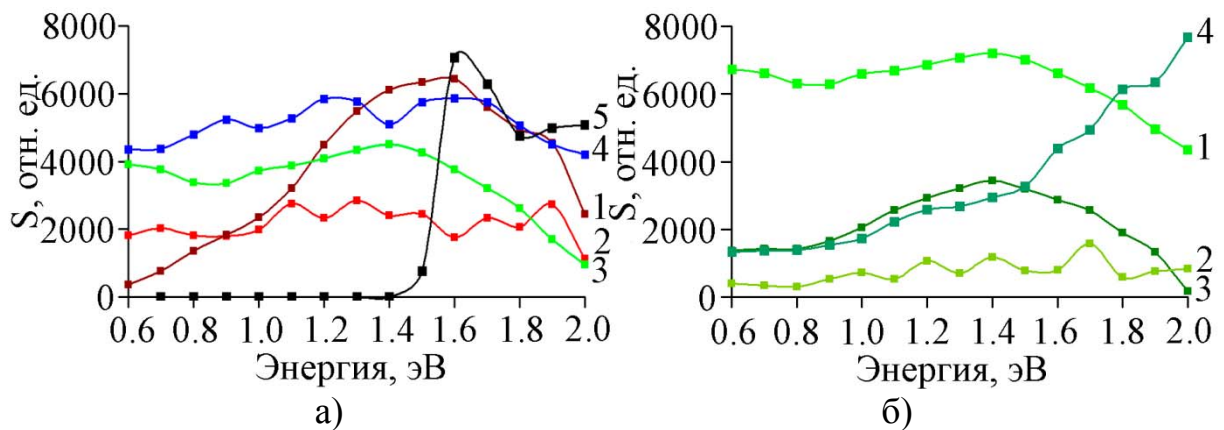


Рисунок 4.2 – Спектры стимуляции ФСВЛ (а) – КТ CdS (1.6 нм) – 1, КТ CdS (2.5 нм) – 2, КТ CdS (3.2 нм) – 3, КТ CdS (4.2 нм) – 4, МК CdS – 5; (б) – систем «ядро-оболочка» CdS(3.2 нм)/ZnS: открытое ядро – 1, 1 монослой ZnS – 2, 2 монослоя ZnS – 3, 4 монослоя ZnS – 4.

Следующей важной особенностью следует считать осциллирующий вид спектра фотостимуляции по всей области сканирования. Показательным был тот факт, что положения максимумов и особенностей в спектре фотостимуляции не совпадают для КТ CdS разного среднего диаметра (рис. 4.2 а). Поэтому полученные спектры интерпретировали, учитывая принципиальную возможность фотоионизации локализованного состояния на несколько уровней размерного квантования (рис. 4.3). Имеющиеся в работе [143] данные о различии всего в 2-3 раза сил осцилляторов переходов с одного глубокого примесного центра на два соседних уровня размерного квантования указывают на возможность проявления в спектре стимуляции ФСВЛ набора максимумов, соответствующих одному центру.

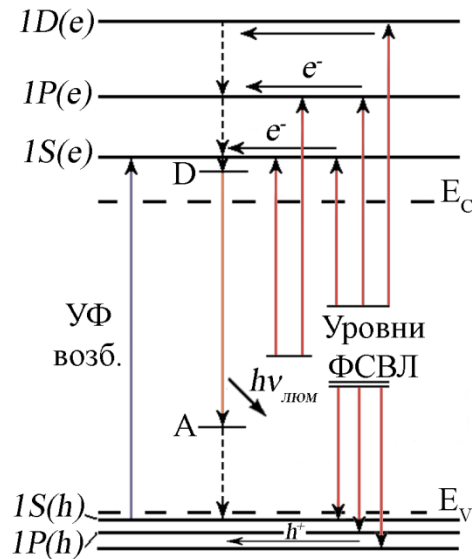


Рисунок 4.3 – Схема оптических переходов, приводящих к возникновению ФСВЛ в коллоидных КТ CdS.

С учетом значительного различия эффективной массы электрона и дырки можно предположить, что наибольший вклад в возникновение эффекта ФСВЛ вносят переходы с участием электронов. Проведенные теоретические оценки показали, что энергии состояний с разными квантовыми числами l , соответственно, $E_{1,1}$ и $E_{1,0}$ отличаются для рассматриваемых КТ CdS разных размеров на 0.44-0.94 эВ (табл. 4.1). Кроме того, оценено, что в пределах ямы, соответствующей КТ рассматриваемых размеров возможны 3-4 размерно-квантованных состояния. При учете этих обстоятельств, сделано заключение об участии уровней размерного квантования в оптических переходах, вызывающих ФСВЛ. Таким образом, для одного примесного центра в спектре фотостимуляции вспышки могут наблюдаться два-три максимума, отстоящих друг от друга на величину, близкую к $(E_{1,1}-E_{1,0})$. Таким образом, одному примесному центру в спектре стимуляции ФСВЛ может соответствовать два-три максимума, связанных с оптическими переходами на различные уровни размерного квантования (рис. 4.3). Значительное размытие наблюдаемой структуры объясняется, по-видимому, разбросом размеров исследуемых КТ.

Таблица 4.1 – Динамика реальной части энергии электронных состояний в кулоновском поле дырки в зависимости от размера КТ

d , нм	1.6	2.5	3.2	4.2
$Re(E_2-E_1)$, эВ	1.79	0.94	0.59	0.44
$Re(E_3-E_2)$, эВ	2.27	1.22	0.73	0.54
$Re(E_3-E_1)$, эВ	4.07	2.10	1.34	0.98

Для образцов КТ CdS (ядро), на поверхности которых создавалась оболочка из более широкозонного полупроводника ZnS, спектры стимуляции ФСВЛ заметно отличались от спектров открытого ядра CdS. Уже для одного монослоя оболочки светосумма вспышки люминесценции значительно уменьшалась (рис. 4.2 б, кривые 1, 2). При дальнейшем наращивании оболочки уменьшение светосуммы вспышки становилось ещё более заметным. Действительно, при формировании оболочки поверхностные дефекты залечиваются, на что указывает также уменьшение интенсивности рекомбинационной люминесценции. В то же время при дальнейшем увеличении толщины оболочки до 4 монослоев наблюдался несколько неожиданный рост светосуммы вспышки люминесценции (рис. 4.2 б, кривая 4). Этот факт можно объяснить нарушением структуры оболочки, обусловленным эпитаксиальным несоответствием решёток сульфидов цинка и кадмия, на что указывалось в работе [126]. В таком случае на границе ядро-оболочка возникают дополнительные дефекты, играющие роль ловушек и проявляющиеся в спектрах стимуляции ФСВЛ.

4.2 Термостимулированная люминесценция в коллоидных КТ CdS, [156,157]

На рисунке 4.4 представлены спектры люминесценции КТ CdS размером 4.5 нм в диапазоне температур 90 – 320 К. В этом диапазоне обнаруженные ранее полосы люминесценции испытывают сильное температурное тушение. Для (D-A) полосы с $E_{\text{макс}} = 1.68$ эВ оно достигало 25 раз. Для КТ CdS остальных размеров температурная зависимость аналогична.

Однако величина температурного тушения уменьшается с уменьшением размера КТ CdS. Так, для КТ CdS размером 3.1 нм интенсивность (D-A) люминесценции при повышении температуры от 90 до 320 К уменьшилась всего в 7.5 раза. На рисунке 4.5 изображены нормированные температурные зависимости интенсивности в максимуме полосы (D-A) люминесценции и экситонной люминесценции.

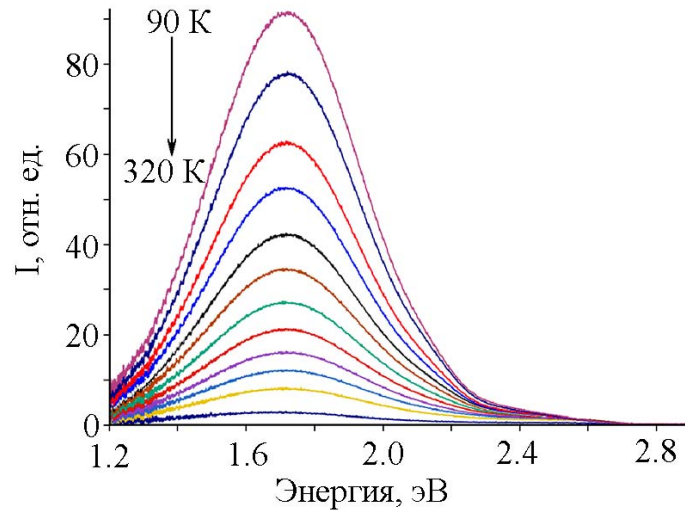


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость в спектре фотолюминесценции КТ CdS средним размером 4.5 нм.

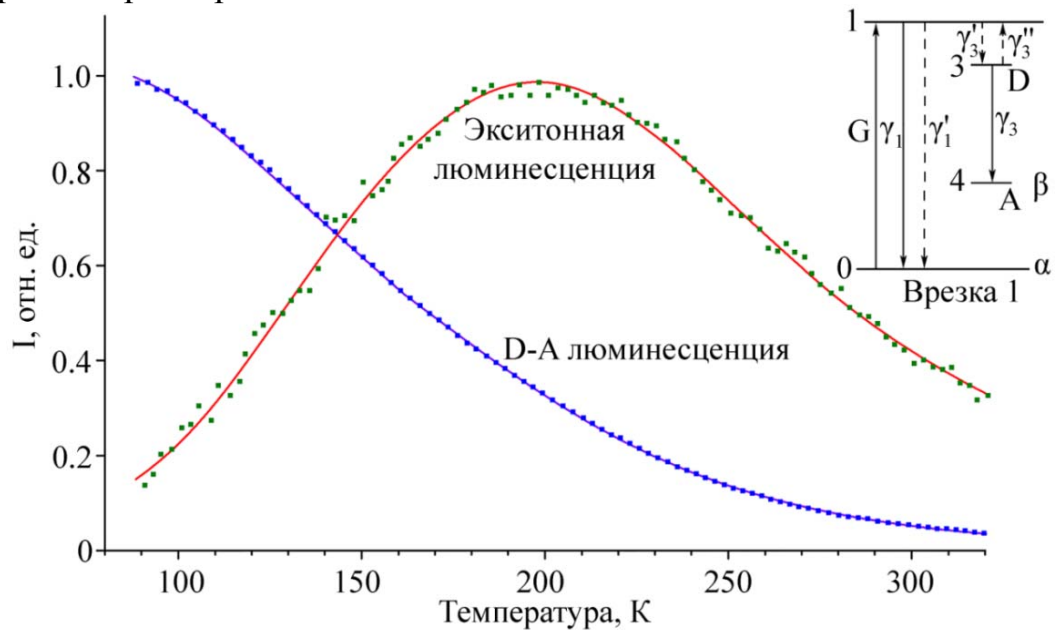


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости в максимуме полос (D-A) рекомбинации и экситонной люминесценции для КТ CdS $d = 4.5$ нм, на врезке схема уровней (точки – экспериментальные данные, линия – теоретическая кривая).

Для определения энергетических параметров состояний центра люминесценции, воспользуемся моделью, предложенной в работе [125] для КТ CdS и представленной на врезке к рисунку 4.5. Эта модель содержит: 1 – излучательную аннигиляцию экситона с вероятностью γ_1 не зависящей от температуры; 2 – безызлучательную аннигиляцию экситона с испусканием пакета фононов, вероятность которой зависит от температуры в виде $\gamma'_1(T) = \gamma'_1(0) \exp(-\Delta E_1/kT)$; 3 – захват электрона на донор с вероятностью, не зависящей от температуры γ'_3 ; 4 – освобождение с донора электрона с вероятностью $\gamma''_3(T) = \gamma''_3(0) \exp(-\Delta E_3/kT)$, определяемой глубиной залегания донора E_3 ; вероятность обнаружить дырку на акцепторе β ; $\alpha = 1 - \beta$ вероятность обнаружить дырку на уровне 0 и она не зависит от температуры. n_i – заселённость i -го уровня электроном, G – интенсивность возбуждения КТ. Система кинетических уравнений для модели, представленной на врезке к рисунку 2 примет вид

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G - n_1(\alpha\gamma_1 + \alpha\gamma'_1(T) + \gamma'_3) + \gamma''_3(T) \cdot n_3 \\ \dot{n}_3 = n_1\gamma'_3 - n_3 \cdot (\gamma_3\beta + \gamma''_3(T)) \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases} \quad (4.1)$$

Тогда интенсивность экситонной люминесценции (с учётом того, что скорость охлаждения мала и $dn_3/dt \approx 0$) будет

$$I_{\text{экс}} = \alpha n_1 \gamma_1 = \frac{G \alpha \gamma_1}{\left[\alpha [\gamma_1 + \gamma'_1(0) \cdot \exp(-\Delta E_1 / kT)] + \gamma'_3 \left[\frac{\gamma_3 \beta}{\gamma_3 \beta + \gamma''_3(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)} \right] \right]} \quad (4.2)$$

В свою очередь интенсивность люминесценции будет

$$I_{\text{ДАП}} = \beta n_3 \gamma_3 = \beta \gamma_3 n_1 \frac{\gamma'_3}{\gamma_3 \beta + \gamma''_3(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)} \quad (4.3)$$

Фитирование экспериментальных данных выражениями (4.2) и (4.3) для всех исследованных размеров КТ CdS дало значения энергии активации температурного тушения экситона E_1 , глубину донора E_3 (табл. 4.2).

Таблица 4.2. Параметры фитирования температурных зависимостей полос люминесценции

d , нм	Температурное тушение		Локализованные состояния	
	E_1 , эВ	E_3 , эВ	E_2 , эВ	E_5 , эВ
3.1	0.05	0.12	0.08	0.18
3.3	0.05	0.12	0.08	0.17
3.5	0.05	0.12	0.08	0.13
3.8	0.04	0.11	0.08	0.18
4.5	0.05	0.11	0.08	0.15

Полученные значения глубины донорного уровня около 110-120 мэВ близки к значениям, полученным в работе [144], в которой исследовали тушение люминесценции электронно-акцепторными молекулами. Проведённая с учётом глубины донорного уровня и энергии кванта максимума полосы люминесценции оценка даёт положение акцептора выше основного состояния дырки в валентной зоне на 0.9-1.0 эВ (см таблицу 4.2).

На рисунке 4.6 представлены температурные зависимости интенсивности люминесценции в максимуме полосы рекомбинационной люминесценции, полученные вычитанием из кривой на нагревание кривой на охлаждение. Необходимо отметить, что практически все кривые содержат два максимума термовысвечивания: в области 130–180 К, и в области 260–320 К. Такое поведение обусловлено двумя типами ловушек, захватывающих носители заряда. Поэтому система кинетических уравнений (4.1) дополнена ловушками 2 и 5 и соответствующими процессами с их участием (схема на врезке к рисунку 4.6). Захват на ловушки с вероятностью γ'_2 и γ'_5 не зависит от температуры. Вероятность освобождения зависит от температуры в виде $\gamma''_2(T) = \gamma''_2(0) \exp(-\Delta E_2/kT)$ и аналогично для уровня 5. Тогда система кинетических уравнений будет

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G - n_1\alpha \cdot (\gamma_1 + \gamma_1') - n_1(\gamma_3' + \gamma_5' + \gamma_2'') + n_2\gamma_2'' + n_5\gamma_5'' + n_3\gamma_3'' \\ \dot{n}_2 = n_1\gamma_2' - n_2\gamma_2'' \\ \dot{n}_5 = n_1\gamma_5' - n_5\gamma_5'' \\ \dot{n}_3 = n_1\gamma_3' - n_3(\gamma_3\beta + \gamma_3'') \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases} \quad (4.4)$$

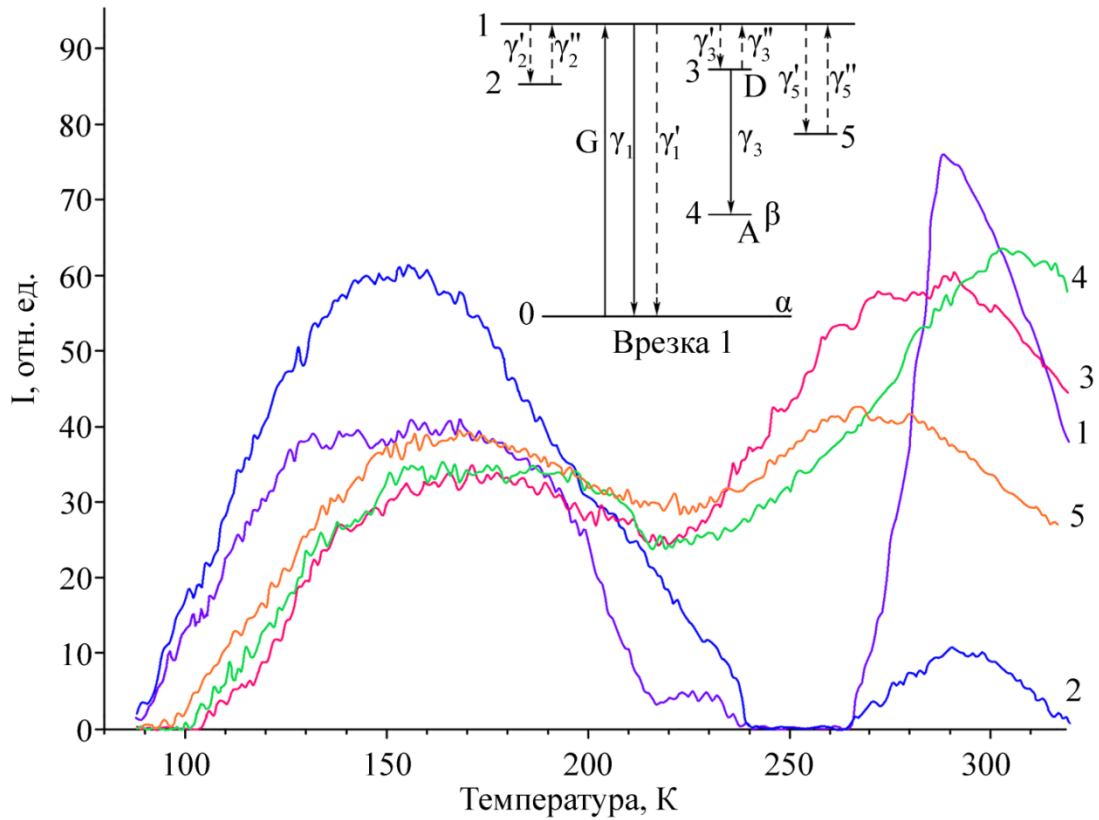


Рисунок 4.6 – Разностные кривые температурных зависимостей интенсивности D-A люминесценции в максимуме соответствующей полосы для коллоидных КТ CdS размерами: 1 – 3.1 нм; 2 – 3.3 нм; 3 – 3.5 нм; 4 – 3.8 нм; 5 – 4.5 нм. На врезке схема уровней в КТ.

Так как при исследовании ТСЛ образец долго выдерживали при 80 К и возбуждении лазером, то ловушки 2 и 5 считаем хорошо заполненными. При постепенном повышении температуры наступает такой момент, когда вероятность освобождения с уровня 2 значительно возрастает и число освобождаемых электронов в единицу времени становится много больше числа захватываемых на ловушку. Таким образом, мы имеем дополнительную “накачку” на уровень 1, обусловленную этими электронами. Для постоянной температуры условие равновесия выглядит следующим образом

$$G = I_{\text{экс}} + I_{\text{безызл}} + I_{D-A} \cdot \quad (4.5)$$

Разность накачки между охлаждением и нагреванием будет обусловлена для температур до 230 К выбросом электронов из ловушки 2, то есть

$$n_2 \gamma_2'' - n_1 \gamma_2' = \Delta (I_{\text{экс}} + I_{\text{безызл}} + I_{D-A}) \quad (4.6)$$

С учётом (4.3) можно $I_{\text{экс}}$ и $I_{\text{безызл}}$ выразить через I_{D-A} , которую измеряли в эксперименте для всех образцов КТ CdS, то есть

$$I_{\text{экс}} = \alpha \gamma_1 \cdot n_1 = \alpha \gamma_1 \cdot n_3 \cdot \frac{\gamma_3 \beta + \gamma_3''}{\gamma_3'} = I_{D-A} \left[\frac{\alpha \gamma_1}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1 \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} \right], \quad (4.7)$$

$$I_{\text{безызл}} = \alpha \gamma_1' \cdot n_1 = \alpha \gamma_1' \cdot n_3 \cdot \frac{\gamma_3 \beta + \gamma_3''}{\gamma_3'} = I_{D-A} \left[\frac{\alpha \gamma_1'}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1' \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} \right] \quad (4.8)$$

Тогда (4.6) примет вид

$$n_2 \cdot \gamma_2'' - I_{D-A} \cdot \gamma_2' \left[\frac{1}{\gamma_3'} + \frac{\gamma_3''}{\gamma_3 \beta \gamma_3'} \right] = \Delta \left(I_{D-A} \cdot \left[\frac{\alpha \gamma_1}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1 \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} + \frac{\alpha \gamma_1'}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1' \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} + 1 \right] \right). \quad (4.9)$$

Справа в этом выражении стоят все измеряемые в эксперименте параметры, и слева второе слагаемое также известно.

Общий вид решения (4.9) будет

$$n_2(t) = \left[n_2(0) + \int_0^t e^{F(t')} \frac{\gamma_2'}{\alpha \gamma_1 \gamma_1'} \cdot \alpha \frac{\gamma_1 + \gamma_1'}{\gamma_3'} \left(1 + \frac{\gamma_3''}{\beta \gamma_3} \right) I_{D-A} dt' \right] e^{F(t)}, \quad (4.10)$$

где

$$F(t) = \int_0^t \gamma_2' dt' \quad (4.11)$$

Данное уравнение решали численно, используя эмпирические параметры. Определённые таким образом глубины ловушек приведены в таблице 4.2.

Таким образом, обнаруженные два типа локализованных состояний в коллоидных КТ CdS проявляют принципиально различную зависимость от размера КТ. Если для наиболее мелких ловушек глубина практически не зависит от размера, и равна 0.08 эВ, то для более глубоких уровней обнаружена немонотонная зависимость. По-видимому, это связано с различной природой этих локализованных состояний. Действительно, в случае расположения локализованного уровня в “объёме” КТ, его энергия будет претерпевать смещение из-за размерного эффекта, синхронно с основным состоянием электрона в экситоне. Таким образом, глубина этого

уровня практически не должна зависеть от размера КТ. Напротив, если локализованное состояние расположено на поверхности КТ, или обусловлено макроскопическими состояниями, возникающими из-за скачкообразного изменения диэлектрической проницаемости на границе КТ – окружающая матрица, положение уровня локализованного состояния относительно энергии электрона, зависит не только от размера КТ, но и от состояния интерфейсов. Локализованные состояния с глубиной около 0.08 эВ отнесём предположительно к “объёму” КТ, а локализованные состояния с глубиной от 0.13–0.18 эВ к интерфейсным уровням.

4.3 Термостимулированная люминесценция в коллоидных КТ Ag_2S , [155]

В силу особенностей фотофизических свойств и энергетической структуры коллоидных КТ Ag_2S , показанных в Главе 3, методики фотостимулированного детектирования локализованных состояний оказываются непригодны в силу значительного стоксова сдвига полосы ФЛ КТ Ag_2S . В свою очередь наличие возможности прямого возбуждения центров люминесценции, установленного при исследовании спектров возбуждения ФЛ, указывает на возможность существования нелинейно-оптических процессов с участием локализованных состояний.

Для исследованных образцов КТ Ag_2S разного размера получены спектры фотолюминесценции в диапазоне температур 80–300 К, характерный вид которых приведен на рисунке 4.7. В исследуемом диапазоне температур рекомбинационная люминесценция КТ Ag_2S испытывает сильное температурное тушение (рисунок 4.8). Интенсивность фотолюминесценции КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм при охлаждении до 80 К увеличивалась в 40 раз по сравнению с люминесценцией при комнатной температуре (300 К) (рисунок 4.7). Кроме того, при охлаждении до 80 К для КТ Ag_2S наблюдали сдвиг максимума полосы люминесценции в коротковолновую область

спектра. Значения изменения энергии кванта ФЛ $dE_{\text{люм}}/dT$ приведены в таблице 4.3. Данный эффект является проявлением свойств кристаллической решетки Ag_2S . Для моно- и поликристаллов Ag_2S характерно температурное изменение ширины запрещенной зоны, составляющее $dE_g/dT = 1.5 \cdot 10^{-3}$ эВ/К [103,111], связанное с изменением подвижности носителей заряда, а также изменением амплитуды колебаний атомов в узлах кристаллической решетки [103,111]. Согласно нашим оценкам изменение энергии квантов фотолюминесценции КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм составляет $dE_{\text{люм}}/dT = 5.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Данная величина, полученная для рекомбинационной люминесценции, в три раза меньше приведенного выше значения температурного изменения ширины запрещенной зоны в монокристалле Ag_2S . Имеющиеся различия связаны с тем, что люминесценция КТ Ag_2S вызвана излучательной рекомбинацией свободных дырок с локализованными электронами, на что указывалось в разделе 3.1. В этом случае изменение энергии кванта фотолюминесценции за счет размерного эффекта обусловлено размерной зависимостью состояний заполненных электронами (состояния «валентной зоны»). Этим обусловлено отличие dE_g/dT и $dE_{\text{люм}}/dT$.

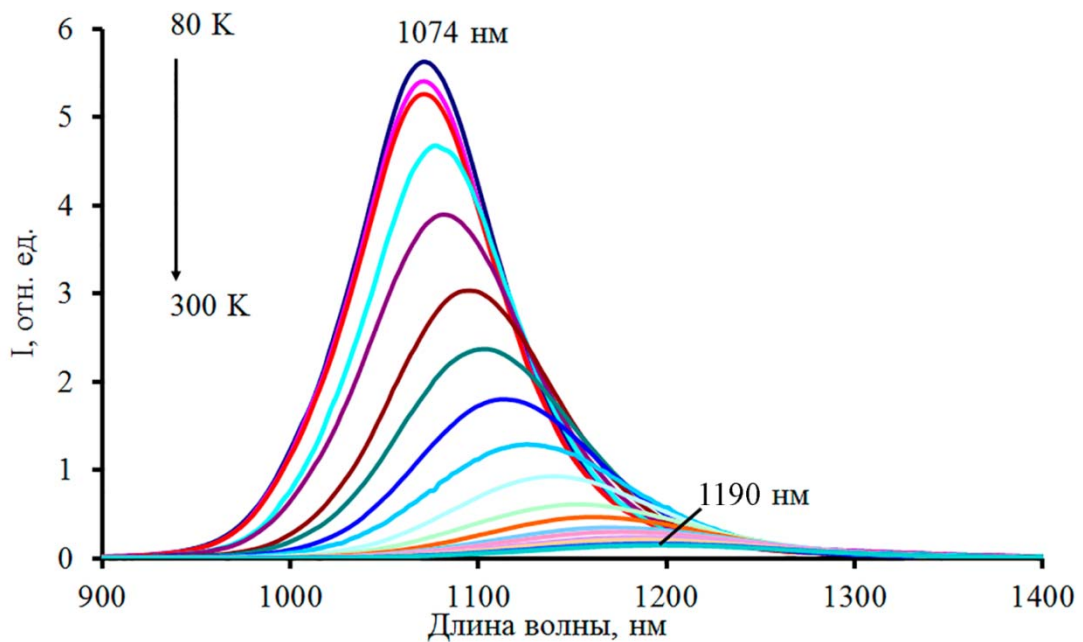


Рисунок 4.7 – Температурное тушение фотолюминесценции КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм.

Сдвиг полосы люминесценции при охлаждении КТ различного состава известен в литературе. Так в работе [162], посвященной исследованию природы температурного тушения и коротковолнового сдвига полосы ФЛ КТ PbS, предложен подход для описания сдвига полосы ФЛ. Данный подход заключается в том, что при охлаждении образца КТ на изменение эффективной ширины запрещенной зоны КТ (dE_g^{eff}/dT) влияют следующие факторы:

1. Температурное расширение кристаллической решетки ($(\partial E/\partial T)_{lattice}$) – с изменением температуры изменяется постоянная решетки a , $(\partial E/\partial T)_{lattice} = (\partial E/\partial a)(\partial a/\partial T)$. В работе [162] отмечается, что для массивного PbS данная величина составляет ~ 340 мэВ/К.

2. Термическое расширение пакета волновой функции ($(\partial E/\partial T)_{conf.}$) – когда КТ испытывает термическое расширение, уровни размерного квантования испытывают сдвиг $(\partial E/\partial T)_{conf.} = (\partial E/\partial R)(\partial R/\partial T) \sim (\partial E/\partial R) \sim -\alpha/\mu R^2$, где α – коэффициент термического расширения материала КТ, а μ – приведенная масса носителей заряда в приближении эффективной массы. Оценки на основе экспериментальных данных показывают, что $\partial E/\partial R$ дает вклад $\sim 10\%$ в изменение dE_g^{eff}/dT .

3. Электрон-фононное взаимодействие ($(\partial E/\partial T)_{e-ph. coupling}$) – Термы электрон-фононного взаимодействия увеличиваются за счет не дискретной природы энергетических уровней в КТ, которые испытывают уширение и сдвиг в результате колебаний кристаллической решетки.

Оценки, проведенные согласно рассуждениям работы [162] для случая КТ Ag₂S, свидетельствуют о том, что наиболее значительный вклад вносит изменение энергетической структуры КТ, вызванное изменением постоянной решетки ($(\partial E/\partial T)_{lattice}$). Вклад термического расширения пакета волновых функций для КТ Ag₂S $(\partial E/\partial T)_{conf.} \sim -\alpha/\mu R^2$ оказывается менее значительным на уровне 10% ($\sim 10^{-5}$ эВ/К).

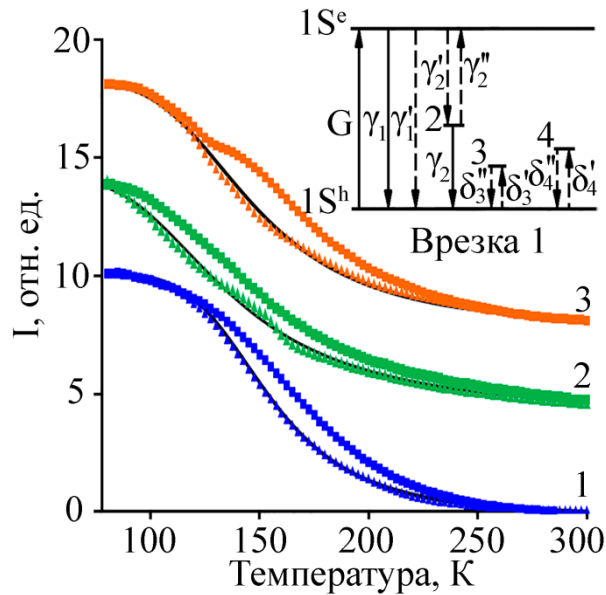


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости интенсивности люминесценции КТ Ag_2S : 1 – 1.8 нм; 2 – 1.9 нм; 3 – 2.1 нм. (\blacktriangle) – зависимость, полученная при охлаждении образцов; (\blacksquare) – зависимость, полученная при нагревании образцов. Черная кривая соответствует результатам фитирования зависимостей, полученных при охлаждении образцов, по формуле (4.16). Врезка 1 – модель переходов в КТ Ag_2S .

На рисунке 4.8 представлены температурные зависимости интегральной интенсивности в полосе рекомбинационной люминесценции КТ Ag_2S с максимумами, положение которых при 300 К дано в таблице 3.3. Экспериментальные зависимости представляют собой в каждом случае семейство двух кривых. Первая – получена при охлаждении образца, вторая – при отогреве этого образца. При этом производилось непрерывное фотовозбуждение люминесценции КТ Ag_2S квантами 445 нм. Эти зависимости представляют собой гладкие, спадающие с ростом температуры кривые. Для кривых, полученных при отогреве, имелись явные особенности или различия в интенсивностях по сравнению с кривыми на охлаждении.

При нагреве КТ Ag_2S в области температур 100–300 К наблюдается увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с процессом охлаждения, которое происходит за счет освобождения носителей с локализованных состояний. Разностные кривые, отображающие различие интегральных интенсивностей при охлаждении и нагреве для КТ Ag_2S разного размера приведены на рисунке 4.9. Каждая зависимость представляет

собой сложную неэлементарную полосу с максимумом в районе 160 К, 131 К и 148 К для КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм, 1.9 нм и 2.1 нм, соответственно. Полуширина соответствующих полос термовысвечивания зависела от размера КТ Ag_2S и составляла 52К, 65 К and 40 К для КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм, 1.9 нм и 2.1 нм. Аппроксимацию экспериментальных кривых выполняли гауссовыми полосами ввиду удовлетворительного согласия по левой (низкотемпературной) части кривой термовысвечивания. Хорошо заметная несимметричность разностных кривых и большая область температур, в которой наблюдается отличие кривых при нагреве и охлаждении, указывают на существование более одного типа локализованных состояний в КТ Ag_2S с близкими энергиями. В результате чего анализируемые полосы термовысвечивания оказались неэлементарными и могли быть представлены суперпозицией двух полос. Максимум второй полосы расположен в районе 205 К, 190 К и 183 К для КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм, 1.9 нм и 2.1 нм, соответственно.

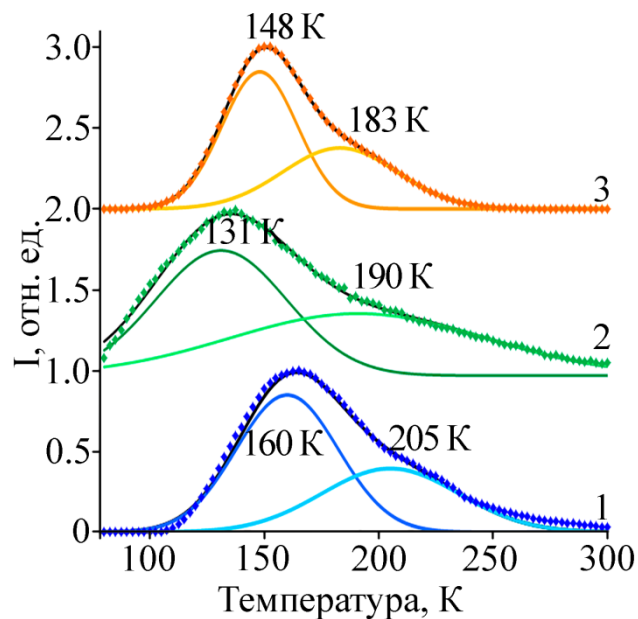


Рисунок 4.9 – Разностная кривая температурных зависимостей интенсивности люминесценции коллоидных КТ Ag_2S средним размером: 1 – 1.8 нм, 2 – 1.9 нм, 3 – 2.1 нм. (♦) – экспериментальные данные. Сплошные кривые – теоретическая аппроксимация двумя гауссовыми полосами.

Энергии активации температурного тушения в коллоидных КТ Ag_2S , оценивали в рамках модели, представленной на врезке рисунка 4.8. Данная модель составлена на основе подхода, сформулированного в работах [125,134,135]. В этих работах был рассмотрен эффект ТСЛ для случая экситонной и донорно-акцепторной излучательной рекомбинации в КТ CdSe и CdS [125,134,135]. В нашем случае моделирование производили в рамках схемы, представленной на врезке рисунка 4.8. В ее основе лежит модель излучательной рекомбинации локализованного электрона со свободной дыркой, имеющей место в случае КТ Ag_2S .

Использованная модель содержит: 1 – излучательную аннигиляцию экситона с вероятностью γ_1 не зависящей от температуры; 2 – безызлучательную аннигиляцию экситона с испусканием пакета фононов, вероятность которой зависит от температуры в виде $\gamma_1'(T) = \gamma_1'(0) \cdot \exp(-\Delta E_1 / kT)$; 3 – захват электрона на центр люминесценции с вероятностью, не зависящей от температуры γ_2' ; 4 – освобождение электрона с центра люминесценции с вероятностью $\gamma_2''(T) = \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2 / kT)$, определяемой глубиной залегания центра люминесценции ΔE_2 ; n_0 – заселенность уровня IS^h дырками, которая не зависит от температуры; n_i – заселённость i -го уровня электронами; G – интенсивность возбуждения КТ. Система кинетических уравнений для данной модели примет вид

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G + \gamma_2'' \cdot n_2 - ((\gamma_1 + \gamma_1')n_0 + \gamma_2') \cdot n_1 \\ \dot{n}_2 = n_1 \gamma_2' - n_2 \cdot (n_0 \gamma_2 + \gamma_2'') \\ \dot{n}_0 = G - \gamma_2 n_0 n_2 - (\gamma_1 + \gamma_1') n_0 n_1 \end{cases} \quad (4.12)$$

В процессе охлаждения образца вероятность обнаружить дырку на уровне IS^h $n_0 \rightarrow 1$. В каждый момент времени при охлаждении образца имеет место динамическое равновесие между энергией накачки, поступающей от лазера, и потерей энергии системы для уровней IS^e и 2 за счет излучения и безызлучательных процессов, т.е. $\dot{n}_1 \gg \gamma_1' n_1$ и $\dot{n}_2 \gg \gamma_2 n_2$. Тогда для процесса охлаждения из системы (4.12) получим:

$$n_1 = \frac{G(\gamma_2 + \gamma_2'')}{(\gamma_1 + \gamma_1' + \gamma_2')(\gamma_2 + \gamma_2'') - \gamma_2'\gamma_2''}, \quad (4.13)$$

$$n_2 = \frac{G\gamma_2'}{(\gamma_1 + \gamma_1' + \gamma_2')(\gamma_2 + \gamma_2'') - \gamma_2'\gamma_2''}. \quad (4.14)$$

Отсюда интенсивность экситонной люминесценции будет

$$I_{\text{экс}} = n_1\gamma_1 n_0 = \frac{Gn_0\gamma_1(n_0\gamma_2 + \gamma_2'')}{(n_0[\gamma_1 + \gamma_1'] + \gamma_2')(\gamma_2 + \gamma_2'') - \gamma_2'\gamma_2''}, \quad (4.15)$$

Интенсивность безызлучательных процессов:

$$I_{\text{безызл}} = n_1\gamma_1' n_0 = \frac{Gn_0\gamma_1'(n_0\gamma_2 + \gamma_2'')}{(n_0[\gamma_1 + \gamma_1'] + \gamma_2')(\gamma_2 + \gamma_2'') - \gamma_2'\gamma_2''}, \quad (4.16)$$

а интенсивность рекомбинационного излучения будет

$$I_{\text{рек}} = n_2\gamma_2 n_0 = \frac{Gn_0\gamma_2\gamma_2'}{(n_0[\gamma_1 + \gamma_1'] + \gamma_2')(\gamma_2 + \gamma_2'') - \gamma_2'\gamma_2''}, \quad (4.17)$$

Фитирование экспериментальных кривых с помощью выражения (4.17) позволило определить значения энергий активации температурного тушения фотолюминесценции ΔE_1 , а также определить глубину центра люминесценции ΔE_2 . При этом расчет глубины центра люминесценции ΔE_2 производился на основе данных, полученных из анализа спектров оптического поглощения и фотолюминесценции КТ Ag_2S , и определялся как разница между энергией экситона (E_g^{eff}) и энергией кванта фотолюминесценции ($E_{\text{люм}}^{\text{max}}$) $\Delta E_2 = E_g^{\text{eff}} - E_{\text{люм}}^{\text{max}}$. Полученные значения энергии активации температурного тушения фотолюминесценции приведены в таблице 4.3. Из общих соображений энергия активации температурного тушения ΔE_1 не может быть меньше энергии оптического фонона в сульфиде серебра, которая составляет 0.031 эВ [169]. В работе [170] для нанокластеров Ag_2S и Ag_4S_2 в цеолите А для полосы фотолюминесценции с максимумом 490 нм получено значение, равное 0.12 эВ. Наши данные лежат между этими значениями. Кроме того, как видно из Таблицы 4.3, значение энергии ΔE_1 заметно уменьшается с увеличением среднего размера КТ. Немонотонная размерная зависимость энергии температурного тушения может быть связана

с различной толщиной оболочки из желатинатов серебра на интерфейсах КТ, существование которой отмечалось ранее.

Для определения энергетических параметров ловушек, обнаруженных с помощью метода ТСЛ, система кинетических уравнений (4.12) была дополнена ловушками 3 и 4 и соответствующими переходами с их участием, общая схема которых представлена на рисунке 4.8. Захват дырки с вероятностью δ_3' и δ_4' не зависит от температуры. Вероятность освобождения зависит от температуры в виде $\delta_3''(T) = \delta_3''(0) \exp(-E_3/kT)$, аналогично для уровня 4. Заселенность n_0 состояния IS^h дырками будет также записываться в виде дифференциального уравнения. Таким образом, система кинетических уравнений примет вид:

$$\begin{cases} \dot{n}_0 = G - \gamma_2 n_0 n_2 - (\gamma_1' - \gamma_1) n_0 n_1 - \delta_3' n_0 - \delta_4' n_0 + \delta_3'' n_3 + \delta_4'' n_4; \\ \dot{n}_1 = G + \gamma_2'' n_2 - [n_0 (\gamma_1 + \gamma_1') + \gamma_2'] n_1; \\ \dot{n}_2 = n_1 \gamma_2' - n_2 (n_0 \gamma_2 + \gamma_2''); \\ \dot{n}_3 = \delta_3' n_0 - \delta_3'' n_3; \\ \dot{n}_4 = \delta_4' n_0 - \delta_4'' n_4; \end{cases} \quad (4.18)$$

Так как при исследовании ТСЛ образец продолжительное время выдерживался при 80 К и возбуждении лазером, то ловушки 3 и 4 считаем хорошо заполненными. При постепенном повышении температуры наступает такой момент, когда вероятность освобождения с уровня 3 значительно возрастает, и число освобождаемых дырок в единицу времени становится много больше числа захватываемых на ловушку. В результате мы имеем дополнительную «накачку» на уровень IS^h , обусловленную этими дырками. Для постоянной температуры условие равновесия будет иметь следующий вид:

$$G = I_{\text{экс}} + I_{\text{безызл}} + I_{\text{рек}} \quad (4.19)$$

Если предполагать, что в интервале температур 80 – 180 К разность между кривыми для нагрева и охлаждения образцов обусловлена освобождением дырок только с ловушки 3, то можно записать:

$$\delta_3'' n_3 - \frac{\delta_3'}{\gamma_2 n_2} I_{\text{рек}} = \Delta(I_{\text{экс}} + I_{\text{безызл}} + I_{\text{рек}}) \quad (4.20)$$

С учетом выражений (4.15-4.17) $I_{\text{экс}}$ и $I_{\text{безызл}}$ можно выразить через $I_{\text{рек}}$ для всех образцов КТ Ag_2S . В результате чего уравнение (4.20) примет вид:

$$\delta_3'' n_3 - \frac{\delta_3'}{\gamma_2 n_2} I_{\text{рек}} = \Delta \left(I_{\text{рек}} \left[1 + \frac{(\gamma_1 + \gamma_1')(\gamma_2 + \gamma_2'')}{\gamma_2 \gamma_2'} \right] \right). \quad (4.21)$$

Справа в этом выражении стоят все измеряемые в эксперименте параметры, и слева второе слагаемое известно. Общий вид решения уравнения для заселенности n_3 будет иметь вид:

$$n_3 = \left[n_3(0) + \int_0^t e^{-F(t')} \frac{\delta_3'}{\gamma_2 n_2} I_{\text{рек}} dt' \right] e^{F(t)}, \quad (4.22)$$

где $F(t) = \int_0^t \delta_3'' dt'$, $I_{\text{рек}}$ – интенсивность рекомбинационной люминесценции в процессе нагрева образца, $n_3(0)$ – стационарная населенность уровня 3 в начале нагрева:

$$n_3(0) = \frac{\delta_3'}{\gamma_2 n_2} I_{\text{рек}}, \quad (4.23)$$

Данное уравнение решалось численно, используя эмпирические параметры. Аналогично глубина уровня находилась для ловушки 4. Фитирование разностных кривых с использованием уравнений (4.21), (4.22) позволило установить глубины ловушек в КТ Ag_2S . Полученные значения глубины локализованных состояний, а также значения максимумов температуры полос ТСЛ приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Средние значения глубины локализованных состояний.

d , nm	$\lambda_{\text{lum max}}$, nm при $T=300$ К	E_{abs} , eV	Температурное тушение		$\frac{dE_{\text{lum}}}{dT}$, eV/K	Локализованные состояния	
			ΔE_1 , eV	ΔE_2 , eV		E_3 , eV	E_4 , eV
1.8	1190±1	2.90±0.01	0.10	1.90	5.5·10 ⁻⁴	0.08	0.11
1.9	1200±1	2.87±0.01	0.06	1.85	5.4·10 ⁻⁴	0.04	0.10
2.1	1240±1	2.60±0.01	0.08	1.60	4.6·10 ⁻⁴	0.07	0.09

Анализ полученных данных свидетельствует о различном характере размерной зависимости для ловушек с глубиной E_3 и E_4 . Так для ловушек E_3 наблюдается немонотонная размерная зависимость. Аналогично случаю с КТ CdS подобное поведение может быть обусловлено поверхностной природой данных состояний.

Выводы по четвертой главе:

1. Установлено наличие локализованных состояний различной глубины в КТ CdS и КТ Ag₂S и исследовано их участие в фотофизических процессах, протекающих в КТ под действием света.

2. Локализованные состояния с глубиной 0.6 – 2.0 эВ в коллоидных КТ CdS определяют эффект фотостимулированной вспышки люминесценции. Данные состояния играют роль электронных и дырочных ловушек и приводят к уменьшению квантового выхода ФЛ.

3. В ансамблях коллоидных КТ CdS установлено существование двух типов электронных локализованных состояний с глубинами 0.08 эВ и 0.12 – 0.18 эВ, первый из которых не испытывает размерной зависимости, а второй обладает её немонотонным характером.

4. В ансамблях КТ Ag₂S обнаружено две группы локализованных состояний, глубины которых приведены в табл. 4.3, обладающих немонотонной размерной зависимостью.

5. Установлены энергии активации температурного тушения люминесценции в ансамблях коллоидных КТ CdS и Ag₂S, которые составили 0.04–0.05 эВ для КТ CdS средним размером 3.1 – 4.5 нм и 0.10–0.06 для КТ средним размером 1.8 – 2.5 нм. Значения близки к энергии оптических фононов в CdS и Ag₂S (0.038 эВ для CdS и 0.031 эВ для Ag₂S). Данный факт свидетельствует о том, что температурное тушение рекомбинационной люминесценции в КТ CdS и КТ Ag₂S обусловлено электрон-фононным взаимодействием.

ГЛАВА 5. ОГРАНИЧЕНИЕ МОЩНОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ АНСАМБЛЯМИ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S В ЖЕЛАТИНЕ

5.1 Ограничение оптической мощности ансамблями коллоидных КТ Ag_2S в желатине, [154]

В исследуемых ансамблях КТ Ag_2S установлено существование области примесного поглощения, за которую могут быть ответственны переходы с участием уровней центров ИК фотолуминесценции. Как отмечалось выше, центры люминесценции обладают свойством непосредственного возбуждения квантами с энергией меньше значений энергий собственного поглощения. Наличие состояний с подобными свойствами может приводить к многократному увеличению эффективности двухквантовых переходов при возбуждении слабыми световыми потоками 10^{-10} - 10^{-3} Вт/см² [139,185-190]. При этом вероятно известно заметное снижение порога ограничения мощности оптического излучения за счёт переходов через реальные локализованные состояния [169-171].

Для исследуемых КТ Ag_2S наблюдали эффект ограничения мощности для оптического излучения с длиной волны $\lambda = 660$ нм, при энергии лазерного импульса до 12 мДж/см², с длительностью импульсов 10 мс. Необходимо отметить, что благодаря собирающей линзе в схеме установки на образце, расположенном в области перетяжки, плотность энергии значительно выше и достигает значений 600 Дж/см² за импульс 10 мс.

Образцы устанавливали в фокусе линзы (Л) (рис. 2.14). Зависимости, представленные на рисунке 5.1, демонстрируют существование эффекта ограничения оптической мощности, т.е. уменьшения пропускания при увеличении интенсивности излучения. Порог срабатывания для входного излучения составил 3.1 ± 0.2 мДж/см²·с для КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм и 2.8 ± 0.2 мДж/см²·с для КТ Ag_2S средним размером 1.9 нм. С увеличением среднего размера КТ в ансамбле от 1.8 нм до 1.9 нм КТ Ag_2S наблюдали

уменьшение отклонения экспериментальных кривых от уровня линейного пропускания при энергии в импульсе 5.6–9 мДж/см², что соответствует падению эффективности ограничителя мощности оптического излучения.

Такая закономерность может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, при увеличении размера уменьшается отношение площади поверхности к объёму КТ. Если к ограничению мощности приводят поверхностные дефекты, картина будет именно такой. Во-вторых, при увеличении размера КТ эффективные сечения поглощения дефектов также могут измениться, что приведёт к изменению эффективности ограничения.

Как отмечалось в ряде работ, для импульсов с длительностью из микро- и миллисекундного диапазона на процесс ограничения мощности значительное влияние начинают оказывать рекомбинация носителей зарядов, их диффузия, а также диффузия тепла из области максимальной интенсивности излучения в образце [169-171]. Подробнее эти причины обсудим в следующем разделе.

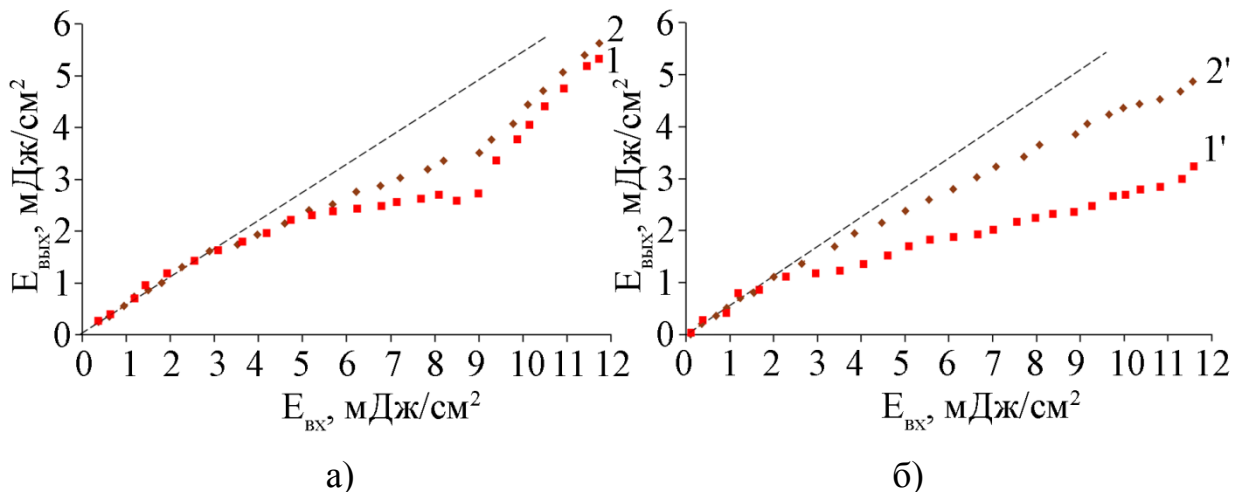


Рисунок 5.1 – Зависимость прошедшей через образец плотности энергии оптического излучения от падающей: (а) – для КТ Ag₂S средним размером 1.8 нм – 1 и 1.9 нм – 2; (б) – те же образцы после термообработки. Пунктир – уровень линейного пропускания исследуемых образцов.

Начиная с энергии падающего излучения 9 мДж/см² наблюдали изменение характера экспериментальной зависимости (рис. 5.1 а, кривая 1 и 2). Уровень пропускания растёт, т.е. образец просветляется. Таким образом, динамический диапазон ограничения мощности оптического излучения

достигал трех.

Время срабатывания ограничителя экспериментально определяли косвенным методом. Оценивали время экспоненциального спада интенсивности прошедшего через образец излучения при подаче на него постоянной интенсивности. В используемых условиях время срабатывания составило 1.0 ± 0.5 мс.

Термообработка образцов КТ Ag_2S приводит к незначительному снижению порога срабатывания по плотности светового потока от 3.1 ± 0.2 мДж/см² и 2.8 ± 0.2 мДж/см² к 2.6 ± 0.2 мДж/см² и 2.2 ± 0.2 мДж/см² для КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм и 1.9 нм, подвергнутых термообработке, соответственно.

Важной отличительной особенностью термообработанных образцов является отсутствие просветления вплоть до максимальных значений интенсивности падающего светового потока. Эта закономерность обеспечивала двукратный рост величины динамического диапазона. При этом в условиях проводимых экспериментов не достигнуты значения уровня интенсивности потока, при которой наступает разрушение, либо просветление образца.

Оценки максимальной интенсивности излучения на образцах, расположенных в фокусе собирающей линзы (диаметр перетяжки 22 мкм, мощность лазера 0.23 Вт), дают величину 60 ± 1 кВт/см². Эти значения позволяют предположить участие реальных локализованных состояний КТ Ag_2S в процессах ограничения мощности оптического излучения. Заметим, что в случае двухфотонного поглощения через виртуальные состояния необходимы интенсивности более 10 МВт/см² [53,172,173]. В виду участия реальных локализованных состояний в ограничении мощности оптического излучения, наличие просветления для энергии в импульсе 9 ± 0.2 мДж/см² для КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм и 1.9 нм, по-видимому, происходит из-за конечной концентрации примесных центров. В таких случаях с ростом интенсивности излучения концентрация фотоионизованных локализованных

состояний будет увеличиваться до тех пор, пока большинство из них не перейдут в возбуждённое состояние. Дальнейшее увеличение интенсивности действующего излучения приведет не к возрастанию примесного поглощения образцами, а, наоборот, – к их просветлению. На эту особенность неоднократно указывали в работах [169-171]. Таким образом, увеличение динамического диапазона для термообработанных КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм и 1.9 нм, по-видимому, обусловлено возросшей концентрацией локализованных состояний (предположительно, центров люминесценции). Эту точку зрения подтверждает рост интенсивности рекомбинационной люминесценции по мере термообработки.

Важно заметить, что влияние размера КТ Ag_2S на параметры ограничения мощности оптического излучения (порог срабатывания, динамический диапазон), по-видимому, не имеет первостепенного значения. При изменении размеров КТ Ag_2S от 1.8 нм до 1.9 нм следует предположить рост эффективных сечений поглощения света КТ. Экспериментально фиксировали изменение порога ограничения мощности в пределах $\pm 15\%$. Приведенные рассуждения также свидетельствуют в пользу преимущественного значения концентрации локализованных состояний в формировании ограничения мощности в КТ Ag_2S .

5.2 Механизмы оптических нелинейностей в коллоидных квантовых точках Ag_2S , [154]

Механизмы возникновения ограничения мощности оптического излучения устанавливали с помощью техники Z-сканирования в режимах закрытой и открытой апертуры (рис. 5.2). Плотность энергии в импульсе (660 нм) на образце составляла 450 Дж/см^2 при расположении образца в фокальной плоскости линзы ($z = 0$).

Из рисунка 5.2, кривые 1 видно, что все экспериментальные Z-сканы, записанные в режиме закрытой апертуры, представляют собой несимметричные зависимости, для которых наблюдается минимум вблизи

фокальной плоскости линзы. Общий вид зависимости Z-скана, а также значение максимальной интенсивности излучения на образце (450 Дж/см^2) позволяет сразу сделать заключение о том, что основным процессом является обратное насыщающееся поглощение (RSA – reverse saturable absorption [163-166]) за счет двухквантовых переходов в КТ Ag_2S с участием локализованных состояний. Кроме того, несимметричная форма провала на Z-сканах относительно фокуса линзы указывает на возникновение в образце нелинейной рефракции вследствие дефокусировки. В используемой геометрии Z-скан для дефокусировки представляет собой несимметричную кривую относительно $z = 0$ с максимумом для отрицательных Z и минимумом для положительных (рисунок 5.2, кривые 3). К аналогичному виду Z-скана пришли авторы [164], моделировавшие Z-сканы образцов при одновременном вкладе от процессов двухфотонного поглощения и нелинейной рефракции.

Для выделения вклада RSA в эффект ограничения мощности проводили исследование Z-сканов в режиме открытой апертуры, позволяющей исключить влияние динамической линзы на интенсивность выходящего излучения (рисунок 5.2, кривые 2). Кривую 3 получали делением зависимостей коэффициентов пропускания, измеренных при закрытой и открытой апертуре. Результат представляет вклад в ограничение мощности, определяемый дефокусировкой.

Рассмотрим кратко причины возникновения динамической линзы в исследуемых образцах. Наблюдаемая нелинейная рефракция (дефокусировка) возникает в результате уменьшения показателя преломления под действием излучения, т.е. $\Delta n < 0$. Одной из причин изменения показателя преломления является фотовозбуждение носителей заряда и заполнение ими более высоколежащих энергетических состояний КТ Ag_2S [174,183]. Из элементарной теории дисперсии известно, что показатель преломления и концентрация носителей заряда связаны соотношением $n^2 \propto N$. Тогда при изменении концентрации носителей заряда

на уровнях дефектов полупроводника происходит изменение показателя преломления. В общем случае показатель преломления может, как увеличиться, так и уменьшится (например [184]). Этот эффект называют «band filling» [183]. Изменение показателя преломления приведёт к возникновению динамической линзы и ограничению мощности оптического излучения за счёт нелинейной рефракции.

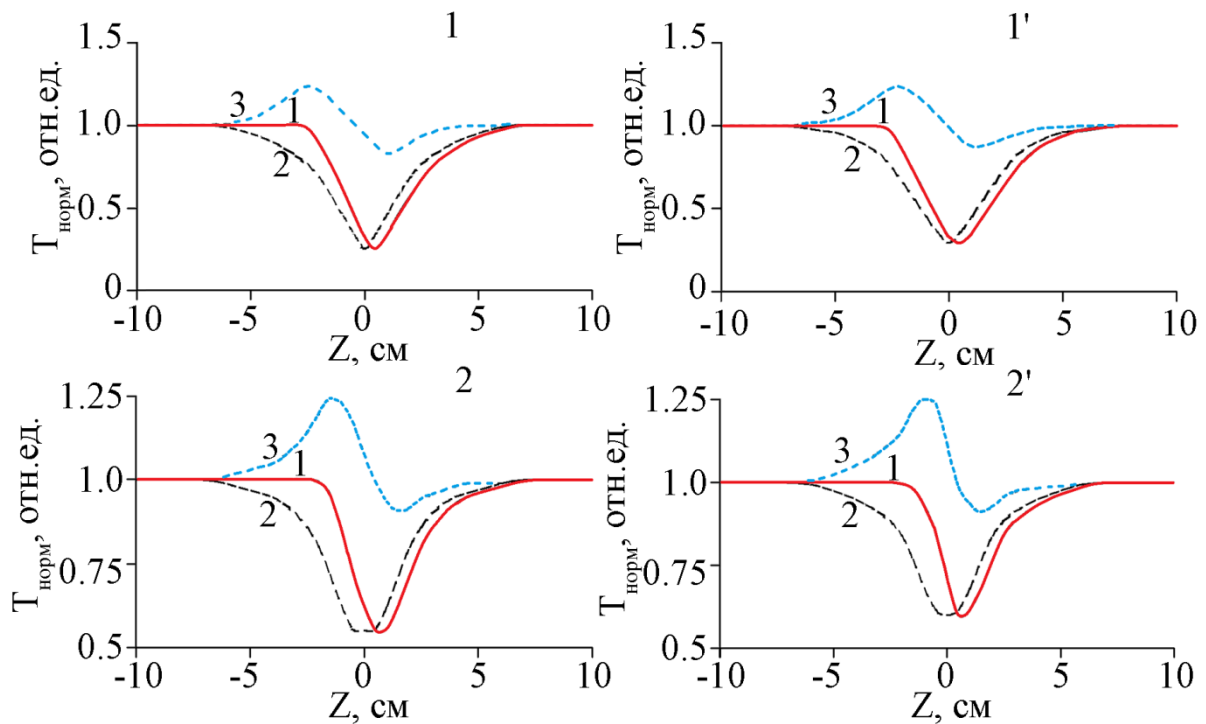


Рисунок 5.2 – Зависимости нормализованного пропускания от расстояния между образцом и фокальной плоскостью линзы (Z -сканы) для образцов коллоидных КТ Ag_2S в желатине средним размером: 1.8 нм – 1 и 1.9 нм – 2; 1' и 2' – те же образцы после термообработки. Номера кривых соответствуют: 1 – закрытая апертура; 2 – открытая апертура; 3 – компонента, обусловленная дефокусировкой.

Альтернативой обсуждаемому выше механизму дефокусировки является тепловая линза. В работе [42] показано, что для наночастиц сульфида серебра средним размером 3.0 нм характерен отрицательный температурный коэффициент изменения показателя преломления dn/dT , равный $-1.17 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Для зависимостей 3 на рисунке 5.2 имеется отрицательная динамическая линза, что указывает на ее термоиндуцированную природу.

В исследуемых коллоидных КТ Ag_2S наличие обратного насыщающегося поглощения указывает на существование двухквантовых оптических переходов с участием локализованных состояний. К возникновению этого эффекта приводит существенное различие сечений переходов из уровней размерного квантования дырок на локализованные состояния σ_1 и из локализованных состояний на уровни размерного квантования электронов σ_2 . Согласно работе [167] изменение интенсивности лазерного излучения в случае RSA при прохождении через образец имеет вид:

$$dI/dz = -[N_T\sigma_1 + N_2(\sigma_2 - \sigma_1)]I, \quad (5.1)$$

где z – направление распространения излучения в образце, N_T – число носителей заряда в начальном состоянии в области шириной dz , N_2 – заселенность локализованных состояний, участвующих в двухквантовых переходах. В случае, если сечение оптических переходов $\sigma_2 < \sigma_1$, второе слагаемое в выражении 5.1 будет отрицательным, в результате чего будет наблюдаться увеличение пропускания среды (просветление). Если же соотношение между ними имеет вид $\sigma_2 > \sigma_1$, то пропускание среды будет уменьшаться по мере увеличения заселенности локализованных состояний [167].

Соотношение между заселённостью возбуждённого состояния N_2 и общим числом дефектов определяется многими параметрами, в том числе временем жизни состояния N_2 и верхнего состояния (состояния размерного квантования электронов), а также сечениями поглощения излучения. Как видно из выражения (5.1), порог срабатывания будет определяться условием

$$N_T\sigma_1 \approx N_2(\sigma_2 - \sigma_1) \quad (5.2)$$

Эффективность оптического ограничения, т.е. ослабление надпороговой интенсивности определяется соотношением σ_2/σ_1 . Уменьшение эффективности ограничения, возникающее в эксперименте для максимальных интенсивностей, определяется значительным заселением локализованных состояний и верхних состояний размерного квантования

электрона, что в свою очередь зависит от всех перечисленных выше параметров (соотношение между временем жизни и эффективным сечением поглощения).

Следует заметить, что высокая концентрация локализованных состояний КТ Ag_2S средним размером 1.8 нм и 1.9 нм, играющих роль центров безызлучательной рекомбинации и способных захватывать часть носителей заряда может приводить к уменьшению заселенности N_2 . В случае, если время жизни носителей на локализованных состояниях указанного типа составляет микросекунды и более, то возможно уменьшение также концентрации носителей N_T в начальном состоянии, участвующих в двухфотонных переходах, приводящих к возникновению RSA. Захват носителей на центры безызлучательной рекомбинации, не участвующих в процессе RSA, при плотностях энергии падающего излучения 9–12 мДж/см², может приводить к уменьшению эффективности ограничения. В рамках приводимых рассуждений уменьшение концентрации центров безызлучательной рекомбинации после термообработки может приводить к росту концентрации носителей, участвующих в двухквантовых переходах и соответственно к исчезновению эффекта просветления для плотности энергии 9–12 мДж/см², который наблюдался для тех же образцов без термообработки.

Исследование ограничения мощности и Z-сканов при использовании лазера с длиной волны 440 нм, аналогичной мощности, приходящейся на экситонное поглощение, показало отсутствие нелинейных эффектов.

Ввиду отсутствия единой точки зрения относительно положения уровня Ферми в массивных кристаллах Ag_2S [103,111], а также механизма излучательной рекомбинации в КТ Ag_2S [29,107], остаётся не выясненным вопрос, о том, заполнен или нет электроном центр люминесценции до возбуждения нанокристалла. Это приводит к некоторой неопределённости последовательности двухквантовых переходов. При этом такая неопределённость не влияет на принципиальную возможность RSA и

ограничения мощности оптического излучения. Следует выделить три основных случая.

Если центр люминесценции до возбуждения свободен от электрона, излучение возникает в результате рекомбинации возбуждённого на центр люминесценции электрона с дыркой, расположенной на уровнях размерного квантования (рис. 5.3, а). Двухквантовые переходы с участием уровней центров люминесценции осуществляются последовательно сначала с уровней квантования, заполненных электронами на центры люминесценции, а затем с уровней центров люминесценции в состоянии проводимости. В этом случае необходимое условие для обратного насыщающегося поглощения выполняется, если сечение поглощения для второй ступени σ_2 существенно превышает сечение перехода для первой, обеспечивающее заполнение центров люминесценции σ_1 , т.е. $\sigma_2 > \sigma_1$ (рис. 5.3, а). Девозбуждение затем возможно как излучательно, так и безызлучательно. В результате безызлучательных переходов энергия рассеивается на фононы, что, вероятно, и приводит к возникновению тепловой динамической линзы.

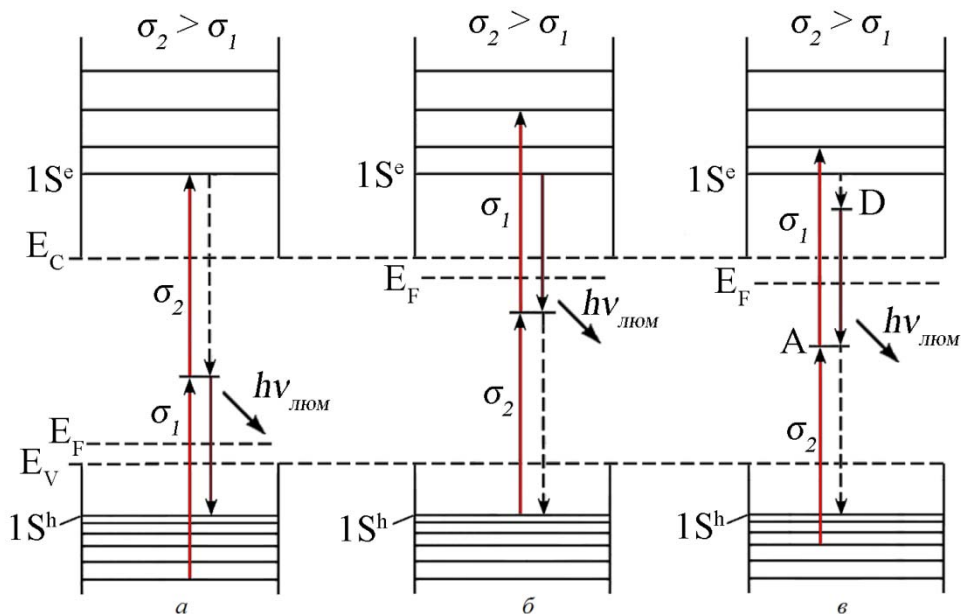


Рисунок 5.3 – Схема переходов, объясняющая эффект RSA в коллоидных КТ Ag_2S .

Если центры люминесценции заняты исходно электронами, а

излучение возникает в результате перехода электронов из состояний размерного квантования электрона на центр люминесценции (рис. 5.3, б), то при RSA первым будет осуществлён переход с уровней центров люминесценции в состояния проводимости с эффективным сечением σ_1 . Второй переход – из квантово-размерных состояний, заполненных электронами на центр люминесценции с сечением поглощения σ_2 . Обратное насыщающееся поглощение также возможно, если $\sigma_2 > \sigma_1$. В третьем случае донорно-акцепторной рекомбинации, переходы при RSA происходят аналогично второму случаю (рис. 5.3 в).

Выводы по пятой главе:

1. Возможность двухквантовых переходов с участием центра ФЛ в КТ Ag_2S , приводит к возникновению эффекта ограничения мощности оптического излучения, приходящегося на область примесного поглощения света КТ Ag_2S .
2. Исследован эффект низкопорогового ограничения оптической мощности для излучения с длиной волны 660 нм коллоидными КТ Ag_2S средним размером 1.8-1.9 нм, порог срабатывания которого составил от 2.2 ± 0.2 до 3.1 ± 0.2 мДж/см², при времени срабатывания менее 1 мс. Для КТ CdS данный эффект не наблюдается.
3. С помощью техники Z – сканирования в варианте с закрытой апертурой установлено, что основными механизмами являются обратное насыщающееся поглощение (RSA), происходящее за счет двухфотонных переходов с участием локализованных состояний – центров люминесценции, и формирование тепловой динамической линзы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований размерных зависимостей в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции коллоидных КТ Ag_2S и CdS в желатине выполнено исследование энергетической структуры локализованных состояний, а также установлены закономерности некоторых фотофизических процессов с их участием.

Получены следующие наиболее важные результаты:

1. Разработаны методики водного синтеза в желатине коллоидных КТ Ag_2S размерами 1.8 – 2.5 нм и CdS размерами 2.2 – 4.5 нм. Указанные ансамбли обладают размерно-зависимыми оптическими свойствами. Для КТ Ag_2S установлено формирование структур типа кристаллическое ядро Ag_2S / оболочка из желатинатов серебра.

2. Показано, что рекомбинационная люминесценция для коллоидных КТ Ag_2S происходит с участием уровней структурно-примесных дефектов, формирующихся на стадии синтеза КТ и возникает в результате излучательной рекомбинации с участием глубокой электронной ловушки поверхностной природы и свободной дырки. Кроме того, обнаружено свойство прямого возбуждения центра люминесценции в КТ Ag_2S квантами, приходящимися на область примесного поглощения света.

3. Установлено, что фотолюминесценция КТ CdS с максимумами, положение которых изменяется от 2.48 до 1.83 эВ по мере увеличения размера от 2.2 до 4.5 нм, испытывает его длинноволновое смещение по мере затухания люминесценции ($0.3 - 4 \cdot 10^3$ нс) и происходит в результате излучательной рекомбинации на донорно-акцепторных парах.

4. Исследовано температурное тушение люминесценции в ансамблях коллоидных КТ CdS и Ag_2S , которые по составили 0.04 – 0.05 эВ для КТ CdS средним размером 3.1 – 4.5 нм и 0.10 – 0.06 эВ для КТ Ag_2S средним размером 1.8 – 2.5 нм. Предположено, что температурное тушение люминесценции в КТ CdS и Ag_2S обусловлено электрон-фононным

взаимодействием.

5. Для КТ CdS и Ag₂S обнаружены локализованные состояния, отвечающие за возникновение эффектов фото- и термостимулированной люминесценции в КТ CdS и Ag₂S. Для КТ CdS средним размером 3.1 – 4.5 нм установлены два типа электронных ловушек, первая из которых не испытывает размерной зависимости и обладает глубиной 0.08 эВ, а вторая глубиной 0.13–0.18 эВ и немонотонным характером размерной зависимости. В случае КТ Ag₂S наблюдали две группы дырочных ловушек с глубинами 0.08 эВ и 0.11 эВ, 0.04 эВ и 0.10 эВ, 0.07 эВ и 0.09 эВ для КТ Ag₂S средним размером 1.8 нм, 1.9 нм и 2.1 нм, соответственно.

6. Для ансамблей коллоидных КТ Ag₂S, диспергированных в желатине, установлен эффект ограничения мощности для оптического излучения на длине волны $\lambda = 660$ нм с длительностью импульсов 10 мс и порогом срабатывания 2.2-3.1 мДж/см². Методом Z-сканирования в варианте с открытой апертурой показано, что ограничение мощности обусловлено преимущественно обратным насыщающимся поглощением, возникающем при двухквантовых оптических переходах с участием уровней центров фотолюминесценции, связанных со структурно-примесными дефектами в коллоидных КТ Ag₂S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Detecting trap states in planar PbS colloidal quantum dot solar cells / Z. Jin, [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – V.6. – Art. N. 37106.
2. Bright infrared quantum-dot light-emitting diodes through inter-dot spacing control / L. Sun, [et al.] // *Nature nanotechnology*. – 2012. – V.7. – P.369-373.
3. Yin, Y. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface / Y. Yin, A.P. Alivisatos // *Nature*. – 2005. – V. 437. – P.664-670
4. Surface Passivation of CdSe Quantum Dots in All Inorganic Amorphous Solid by Forming Cd_{1-x}Zn_xSe Shell / M. Xia, [et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – V.7. Art. N. 42359.
5. Simple Syntheses of CdSe Quantum Dots / M.L. Landry, [et al.] // *J. Chem. Educ.* – 2014. – V.91. – P.274–279.
6. Pourahmad, A. Ag₂S nanoparticle encapsulated in mesoporous material nanoparticles and its application for photocatalytic degradation of dye in aqueous solution / A. Pourahmad // *Superlattices and Microstructures*. – 2012. – V.52, Is.2. –P. 276–287.
7. Size-dependent photodegradation of CdS particles deposited onto TiO₂ mesoporous films by SILAR method / R. Ahmed, [et al.]// *J Nanopart Res.* –2012. – V.14. – P.1140.
8. Effect of ZnS shell thickness on the phonon spectra in CdSe quantum dots / A.V. Baranov, [et al.]// *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 165306-1-165306-7
9. Ultra long-lived radiative trap states in CdSe quantum dots / M. Abdellah, [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – P. 21682–21686.
10. Size- and temperature-dependent carrier dynamics in oleic acid capped PbS quantum dots / P. Andreakou, [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V.117, N.4. – P. 1887–1892.
11. Unique temperature dependence and blinking behavior of CdTe/CdSe (core/shell) type-II quantum dots / B. Chon, [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. V. 115. – P. 436–442.
12. Majumder, M. Study of steady state and time resolved photoluminescence of thiolcapped CdS nanocrystalline powders dispersed in N,N-dimethylformamide / M. Majumder, S. Karan, B. Mallik // *Journal of Luminescence*. – 2011. – V.131. – P.2792–2802.
13. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: Relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states / A. Veamatahu, [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. –V. 17. – P. 2850-2858.
14. Yu, W.W. Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers / W.W. Yu, X. Peng // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 2368-2371.
15. Strong enhancement of band-edge photoluminescence in CdS quantum dots prepared by a reverse-micelle method / D. Kim, [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2005. –V. 98. – P. 083514.
16. Synthesis and luminescence of (3-mercaptopropyl) – trimethoxysilane capped CdS quantum dots / S.F. Wuister, [et al.] // *J. Lumin.* – 2003. – V. 102-103.

– P. 338-343.

17. Tiwari, Sh. Electrical and optical properties of CdS nanocrystalline semiconductors / Sh. Tiwari, S. Tiwary // *Cryst. Res. Technol.* – 2006. – V. 41. – N. 1. – P. 78-82.

18. Photonic pseudo – gap – based modification of photoluminescence from CdS nanocrystal satellites around polymer microspheres in a photonic crystal / Y. Lin, [et al.] // *Applied physics letters.* – 2001. – V. 81. – P. 3134.

19. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review / D. Bera, [et al.] // *Materials.* 2010. V.3. P.2260-2345.

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

21. Hong, G. Near-infrared fluorophores for biomedical imaging / G. Hong, A.L. Antaris, H. Dai // *Nature Biomedical Engineering.* – 2017. – V.1. – Art. Numb. 0010

22. Petryayeva, E. Quantum dots in bioanalysis: A review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging / E. Petryayeva, W. Russ Algar, I.L. Medintz // *Applied Spectroscopy.* – 2013. – V.67, N.3. – P. 215-252.

23. Wang 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.,

24. Synthesis and characterization of white-emitting CdS quantum dots stabilized with polyethylenimine / O.Ye. Rayevska, [et al.] // *J. Phys. Chem.* 2010. V. 114. № 51. P. 22478–22486.

25. Size dependent interaction of biofunctionalized CdS nanoparticles with tyrosine at different pH/ A. Priyam, [et al.] // *Chem. Commun.*, 2005, 4122-4124

26. Development of highly luminescent and cytocompatible near-IR-emitting aqueous Ag₂S quantum dots / I. Hocaoglu, [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 14674-14681.

27. Water-soluble Ag₂S quantum dots for near-infrared fluorescence imaging in vivo / J. Peng, [et al.] // *Biomaterials.* – 2012. – V. 33. – P. 5130-5135.

28. Tunable ultrasmall visible-to-extended near-infrared emitting silver sulfide quantum dots for integrin-targeted cancer imaging / R. Tang, [et al.] // *ACS Nano.* – 2015. – V. 9, Is.1. – P.220-230.

29. Origin of unusual excitonic absorption and emission from colloidal Ag₂S nanocrystals: Ultrafast photophysics and solar cell / W.J. Mir, [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V.6. – P.3915-3922.

30. Emission tunable, cyto/hemocompatible, near-IR-emitting Ag₂S quantum dots by aqueous decomposition of DMSA / I. Hocaoglu, [et al.] // *Nanoscale.* – 2014. – V.6. – P. 11921–11931.

31. Highly luminescent and cytocompatible cationic Ag₂S NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection / F.D. Duman, [et al.] // *Nanoscale.* – 2015. –V. 7. – P.11352-11362.

32. Near-Infrared photoluminescent Ag₂S quantum dots from a single source precursor / Y. Du, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. - V.132 (5). - P.1470–1471.
33. One-pot synthesis of water-dispersible Ag₂S quantum dots with bright fluorescent emission in the second near-infrared window / H.-Y. Yang, [et al.] // *Nanotechnology* – 2013. – V.24. - 055706 (10pp)
34. Quantum dot peptide biosensors for monitoring caspase 3 proteolysis and calcium ions / D.E. Prasuhn, [et al.] // *ACS Nano.* – 2010. – V.4. – P. 5487-5497.
35. Emission-tunable near-infrared Ag₂S quantum dots / J. Peng, [et al.] // *Chem. Mater.* – 2012. – V.24. – P.3–5
36. L-Cysteine-assisted synthesis and optical properties of Ag₂S nanospheres / J. Xiang, [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V.112. – P. 3580-3584.
37. Tan, L. Ag₂S Quantum dots conjugated chitosan nanospheres toward light-triggered nitric oxide release and Near-Infrared fluorescence imaging / L. Tan, A. Wan, H. Li // *Langmuir.* – 2013. – V.29, Is.48. – P. 15032–15042
38. Ouyanga, W. Biosynthesis of silver sulfide quantum dots in wheat endosperm cells / W. Ouyanga, J. Sun // *Materials Letters.* – 2016. – V. 164. – P. 397–400
39. Facile aqueous-phase synthesis of biocompatible and fluorescent Ag₂S nanoclusters for bioimaging: tunable photoluminescence from red to near infrared / Ch. Wang, [et al.] // *Small.* – 2012. – V. 8, Is. 20. – P. 3137–3142.
40. Optical investigation of the red band emission of CdS nanoparticles / J.R.L. Fernandez, [et al.] // *Surface Science.* 2007. V. 601. N. 18. P. 3805-3808.
41. Zhang, Y. Ag₂S quantum dot: a bright and biocompatible fluorescent nanoprobe in the second near-infrared window / Y. Zhang, [et al.] // *ACS Nano.* – 2012. – V. 6, Is. 5. – P. 3695–3702.
42. Karimzadeh, R. Thermal nonlinear refraction properties of Ag₂S semiconductor nanocrystals with its application as a low power optical limiter / R. Karimzadeh, H. Aleali, N. Mansour // *Optics Communications.* – 2011. – V. 284. – P. 2370-2375.
43. Optical limiting of silver-containing nanoparticles / R.B. Martin, [et al.] // *Opt. Mater.* – 2007. – V.29. – P.788-793.
44. Optical limiting response of Ag₂S nanoparticles synthesized by laser ablation of silver target in DMSO/ H. Aleali, [et al.] // *Phys. Status Solidi B.* – 2011. – V.248, N.3. – P.680-685.
45. Vempati, S. Sensitive surface states and their passivation mechanism in CdS quantum dots / S. Vempati, Y. Ertas, T. Uyar // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V.117 (41). – P. 21609–21618.
46. Size-dependent carrier dynamics in CdS nanoparticles by femtosecond visible-pump/IR-probe measurements/ I. Yag, [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, Is.29. – P. 14192–14197.
47. Effect of surface defects on Auger recombination in colloidal CdS quantum dots / Y. Kobayashi, [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V. 2. – P. 1051–1055.
48. Temperature dependence of photoluminescence dynamics in colloidal

CdS quantum dots / D. Kim, [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, N 29. – P. 10668-10673.

49. Nandakumar, P. Optical absorption and photoluminescence studies on CdS quantum dots in Nafion / P. Nandakumar, C. Vijayan, Y.V.G.S. Murthi // *J. appl. Phys.* – 2002. – V.91, №3. – P.1509-1514.

50. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals / W.W. Yu, [et al.]// *Chem. Mater.* – 2003. – V.15. – P. 2854-2860.

51. Controlled synthesis of Ag₂S quantum dots and experimental determination of the exciton Bohr radius / Y. Zhang, [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118, Is. 9. – P. 4918–4923.

52. Silver sulfide nanoparticle assembly obtained by reacting an assembled silver nanoparticle template with hydrogen sulfide gas/ R. Chen, [et al.] // *Nanotechnology.* – 2008. – V.19, N.45. Art. N. 455604.

53. Strong Optical Limiting of Silver-Containing Nanocrystalline Particles in Stable Suspensions / Y.-P. Sun, [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 77-82.

54. Infrared Emitting and Photoconducting Colloidal Silver Chalcogenide Nanocrystal Quantum Dots from a Silylamide-Promoted Synthesis / M. Yarema, [et al.] // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5, Is. 5. – P. 3758-3765.

55. Preparation and characterization of polymer thin films containing silver and silver sulfide nanoparticles / K. Akamatsu, [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2000. – V.359, Is. 1. – P. 55-.

56. Preparation and characterization of Ag₂S nanoparticles embedded in polymer fibre matrices by electrospinning / X. Lu, [et al.] // *Nanotechnology.* – 2005. – V. 16. – P. 2233-2237.

57. Optical properties of CdS and CdS/ZnS quantum dots synthesized by reverse micelle method / V.T. Kim Lien, [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2009. – V.187. – P.12028

58. Hybrid passivated colloidal quantum dot solids / A.H. Ip, [et al.] // *Nature Nanotechnology* 7, 577–582 (2012)

59. Leiggener, C. Luminescence properties of Ag₂S and Ag₄S₂ in zeolite A / C. Leiggener, D. Bruhwiler, G. Calzaferri // *J. Matter. Chem.* – 2003. – V.13. – P. 1969-1977.

60. 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.

61. Олейников, В.А. Флуоресцентные нанокристаллы в биологии и медицине / В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.Р. Набиев // *Российские нанотехнологии.* – 2007. – Т. 2. – С. 160–173.

62. Reiss, P. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals / P. Reiss, M. Protiere, L. Li // *Small.* 2009. V. 5. № 2. P.154-168.

63. Бондарь, Н.В. Вклад внутренних и поверхностных состояний носителей заряда в спектры излучения квантовых точек CdS / Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Г.М. Тельбиз // *ФТП.* – 2006. – Т. 40, № 8. – С. 948–954.

64. Ефремов, Н.А. Макроскопические локальные зарядовые состояния в ультрадисперсных средах / Н.А. Ефремов, С.И. Покутний // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 1. – С. 48–56.
65. Ekimov, A.I. Nonlinear optics of semiconductor – Doped glasses / A.I. Ekimov, A.L. Efros // Phys. Stat. Sol (b). – 1988. – V.150. – P. 627–633.
66. Spectrally resolved analysis of fluorescence blinking of single dye molecules in polymers at low temperatures / S. V. Orlov, [et al.] // The J. Chem. Phys. – 2012. – V.137. – Art. N. 194903.
67. Shchukina, A.L. Looking at a blinking quantum emitter through time slots: the effect of blind times / A.L. Shchukina, I.Yu. Eremchev, A.V. Naumov // Phys. Rev. E. – 2015. – V. 92. – Art. N. 032102.
68. Osad'ko, I.S. Two Mechanisms of Fluorescence Intermittency in Single Core/Shell Quantum Dot / I.S. Osad'ko, I.Yu. Eremchev, A.V. Naumov // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119, Is.39. – P. 22646–22652.
69. Influence of the size and charge of nonstoichiometric silver sulfide nanoparticles on their interaction with blood cells / S.V. Rempel, [et al.] // Inorg. Mater. – 2016. – V. 52. – P. 101–105.
70. Sadovnikov, S.I. Nonstoichiometry of nanocrystalline monoclinic silver sulfide / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17, Is. 19. – Art. N 12466-12471.
71. Sadovnikov, S.I. Recent progress in nanostructured silver sulfide: from synthesis and nonstoichiometry to properties / S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev // J. Mater. Chem. A. – 2017. – V. 5. – P. 17676-17704.
72. Экситонное поглощение кристаллами CuCl в стеклообразной матрице / Екимов А.И. [и др.] // ФХС. – 1980. – 6. С. 511-512.
73. 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.
74. Екимов А.И. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников / А. И. Екимов, А. А. Онущенко // Письма в ЖЭТФ. – 1984. – Т.40, 8. – С. 377-340.
75. Schmitt-Rink, S. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites / S. Schmitt-Pink, D.A.B. Miller, D.C. Chemla. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35, N 1. P. 8113-8125.
76. Chou, K.F. Förster resonance energy transfer between quantum dot donors and quantum dot acceptors / K.F. Chou, A.M. Dennis // Sensors. – 2015. – V. 15. – P. 13288-13325.
77. Эфрос Ал.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре / Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос // Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16, № 7. – С. 1209-1214.
78. 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.
79. Brus, L.E. Electronic wave functions in semiconductor custers: Experiment and Theory / L. E. Brus // J. Phys. Chem. 1986, 90, 2555-2560

80. Kayanuma, Y. Wannier exciton in microcrystals / Y. Kayanuma // *Solid State Commun.* – 1986. – V.59. – P. 405.

81. Kayanuma, Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape / Y. Kayanuma // *Physical Review B.* – V. 38. – No. 14. – P. 9797-9805.

82. Оптические свойства полупроводников. Справочник / В.И. Гавриленко [и др.]. Киев: Наукова думка, 1987. – 608 с.

83. Growth and optical properties of CdS:(Cd, Zn)S strained layer superlattices / J.T. Mullins, [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1991. – V.30. – No.11A. – P. L1853-L1856.

84. Band gap energy and exciton peak of cubic CdS/GaAs epilayers / Y.M. Yu, [et al.] // *Journal of Applied Physics* – 2002. – V.92. – P.1162-1164.

85. Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites / R.J. Rossetti, [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 80. – No.9. – P. 4464-4469.

86. Calculation of electronic structure of zinc-blende CdS / X.Q. Dai, [et al.] // *Commun. Theor. Phys.* – 1996.–V.26, No.3. – P.257-262.

87. Пивен Н.Г. Термостимулированные эффекты синтеза нанокристаллов сульфида кадмия / Н.Г. Пивен, [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2006. – Т. 8, № 4. – С. 315-319.

88. Екимов А.И. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников / А. И. Екимов, А. А. Онущенко // *Письма в ЖЭТФ.* – 1984. – Т.40, 8. – С. 377-340.

89. Lippens, P.E. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites / P.E. Lippens, M. Lannoo // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39. – No.15. – P. 10935-10942.

90. Hopfield, J.J. Fine structure and magneto-optic effects in the exciton spectrum of CdS / J.J. Hopfield, D.G. Thomas // *Physical Review.* – 1961. – V. 122. – P. 35-52.

91. Екимов, А.И. и др. Фотолюминесценция квазиульмерных полупроводниковых структур/ А.И. Екимов, [и др.] // *Физика твердого тела.* – 1989.– Т.31,№8. – с.192-207.

92. Selvakumar, V.N. Quantum effects in spherical semiconductor microcrystals /V.N. Selvakumar, S. Sucharita, K.C. Rustagi // *Physical Review. B.* – 1987. – V. 35. –N0.8. – P.4098-4101.

93. Herron, N. Synthesis and characterization of surface-capped, size-quantized CdS clusters. Chemical control of cluster size / N. Herron, Y. Wang, H. Eckert / *Journal of American Chemical Society.* – 1990. – V112. – P.1322-1326.

94. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic energy, and reversible absorbance shift / T. Vossmeier, [et al.] // *Journal of Physical Chemistry.* – 1994. – V.98. – P.7665-7673.

95. Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix / D.I. Chepic, [et al.] // *Journal of Luminescence.* – 1990. – V.47, Is. 3. –P. 113-127.

96. Wang, Y. Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters /

Y. Wang, N. Herron // *Physical Review B* – 1990. – V. 42. – No.11. – P.7253-7255.

97. Characterization of ultras-small CdS nanoparticles prepared by the size-selective photoetching technique / T. Torimoto, [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001 – V.105. – P.6838-6845.

98. Spectra and decay kinetics of radiative of recombination in CdS microcrystals / A.I. Ekimov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 1990. – V. 46. – P.83-95.

99. Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state / N. Chestnoy, [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – V.90. – P.3393-3399.

100. Optical investigation of the red band emission of CdS nanoparticles / J.R.L. Fernandez, [et al.] // *Surface Science*. 2007. V. 601. N. 18. P. 3805-3808.

101. Controlled synthesis of CdS nanorods and hexagonal nanocrystals / Y. Li, [et al.] // *J. Mater. Chem*. – 2003. – V.13. – P.2641–2648.

102. Large resonant stokes shift in CdS nanocrystals / Z. Yu, [et al.] // *J. Phys. Chem. B* – 2003. – V. 107. – P. 5670-5674.

103. Горбачев, В.В. Полупроводниковые соединения / В.В. Горбачев. М.: Металлургия, 1980. С. 12-13.

104. Arita M. Thermodynamics and defect structures of silver sulfide / M. Arita // *J. of Phys. And Chem of Solids*. – 2007. – V.68.– P.1730-1744

105. Lalanne, P. Interaction Between Optical Nano-Objects at Metallo-Dielectric Interfaces/ P. Lalanne, J. Hugonin // *Nat. Phys*. – 2006. – V.2. – P.551–556.

106. Metal-non-metal transition in silver chalcogenides / P. Junod, [et al.] // *Philos. Mag*. – 1977. – V. 36. – P. 941-958.

107. Theoretical and experimental investigation of the electronic structure and quantum confinement of wet-chemistry synthesized Ag₂S nanocrystals / Sh. Lin, [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V.119. – P.867–872.

108. Electronic structure of Ag₂S, band calculation and photoelectron spectroscopy/ S. Kashida, [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2003. – V.158. – P.167-175.

109. Влияние фазового перехода на энергетический спектр электронов в Ag₂S / Ф.Ф. Алиев, [и др.] // *ФТП*. – 2008. – Т. 42, № 10. – С. 1165-1167.

110. Non-tetrahedrally bonded elements and binary compounds / I. Ser.: Landolt and Börnstein - Group III Condensed Matter, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1998. Vol. 41C. P. 1-7.

111. Jupond, P. Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag₂S, Ag₂Se, Cu₂Se / P. Jupond // *Helvetica Phys. Acta*. – 1959. – V. 32. – P. 567-599.

112. Абрикосов, Н.Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая. М.: Наука, 1975. 218 с.

113. Structural, optical and electrical properties of thermally evaporated Ag₂S thin films / M.M. El-Nahass, [et al.] // *Vacuum*. – 2004. – V.72. – P. 453-

460.

114. Generation of multiple excitons in Ag_2S quantum dots: single high-energy versus multiple-phonon excitation / J. Sun, [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – V.5. – P. 659–665.

115. Droplet-based microreactor for synthesis of water-soluble Ag_2S quantum dots / Y. Shu, [et al.] // *Nanotechnology.* – 2015. – V.26. – Art. numb. 275701 (8pp).

116. One step emission tunable synthesis of PEG coated Ag_2S NIR quantum dots and the development of receptor targeted drug delivery vehicles thereof / D. Asik, [et al.] // *J. Mater. Chem. B.* – 2016. – V. 4. – P. 1941–1950.

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

118. Smith, A.M. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering / A.M. Smith, S. Nie // *Accounts of chemical research.* – 2010. – V. 43, N. 2. – P. 190-200.

119. Density of Trap States and Auger-mediated Electron Trapping in CdTe Quantum-Dot Solids / S.C. Boehme, [et al.] // *Nano Lett.* 2015. – V.15, N.5. – P. 3056–3066.

120. Measuring charge trap occupation and energy level in CdSe/ZnS quantum dots using a scanning tunneling microscope / M.R. Hummon, [et al.] // *Physical review B.* – 2010. – V. 81. – Art. Numb. 115439.

121. Ultra long-lived radiative trap states in CdSe quantum dots / M. Abdellah, [et al.] // *J. Phys. Chem. C* – 2014. – V.118. – P. 21682–21686.

122. Karan, S. Controlled surface trap state photoluminescence from CdS QDs impregnated in poly(methyl methacrylate) / S. Karan, M. Majumder, B. Mallik // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2012. – V. 11. – P. 1220–1232.

123. Huang, X. Surface passivation method for semiconductor nanostructures / X. Huang, E. Lindgren, J.R. Chelikowsky // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.71. – Art. Numb. 165328.

124. Jones, M. Quantitative modeling of the role of surface traps in $\text{CdSe}/\text{CdS}/\text{ZnS}$ nanocrystal photoluminescence decay dynamics / M. Jones, S.S. Lo, G.D. Scholes // *PNAS.* – 2009. – V. 106, N. 9. – P. 3011-3016.

125. Surface state effect on photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals / A.V. Katsaba, [et al.] // *J. appl. Phys.* 2013. V. 113. P.184306-1-184306-6.

126. Reiss, P. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals / P. Reiss, M. Protiere, L. Li // *Small.* 2009. V. 5. № 2. P.154-168.

127. Венгерович, Р.Д. Оствальдовское созревание в условиях смешанного типа диффузии / Р.Д. Венгерович, А.В. Москалюк, С.В. Ярема // *Физика твердого тела.* – 2007. – Т.49, №1. – С.13-18.

128. Kambhampati, P. Unraveling the structure and dynamics of excitons in semiconductor quantum dots / P. Kambhampati // *Accounts of Chemical res.* – 2011. – V. 44, N 1. – P. 1-13.

129. Guyot-Sionnest, P. Intraband relaxation in CdSe nanocrystals and the

strong influence of the surface ligands / P. Guyot-Sionnest, B. Wehrenberg, D. Yu. // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V.123, – P.074709 1-7.

130. Photochemistry of colloidal semiconductor. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles / L. Spanhel, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. 109. P.5649-5655.

131. Ремпель, С.В. Флуоресцентные наночастицы CdS для визуализации структуры клеток / С.В. Ремпель, [и др.] // *Неорганические наноматериалы.* – 2011. – Т.47, №3. – С.271-275.

132. Олейников, В.А. Полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки) в белковых биочипах / В.А. Олейников // *Биоорган. хим.* – 2011. – Т.37, №2. – С.171-189.

133. Shao, L. Semiconductor quantum dots for biomedical applications / L. Shao, Y. Gao, F. Yan // *Sensors.* – 2011. – V.11. – P.11736-11751.

134. 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.

135. Плотность поверхностных состояний в коллоидных нанопластинах CdSe / А.В. Кацаба, [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* – 2015. – Т. 49, №10. – С. 1367-1370.

136. Латышев, А.Н. Механизм люминесценции кристаллофосфоров / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2004. – Т. 71, № 2. – С. 223-226.

137. Механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда, локализованных на глубоких ловушках в хлористом серебре / А.Н. Латышев, [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2005. – Т. 72, № 2. – С. 213-217.

138. Фотостимулированное формирование центров антистоксовой люминесценции в ионно-ковалентных / В.М. Иевлев, [и др.] // *Доклады Академии наук.* – 2006. – Т. 409, № 6. – С. 756-758.

139. Photoionization spectra of silver atoms adsorbed on the surface of a ZnS single crystal / A.N. Latyshev, [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2006. – Т. 73, № 3. – P. 377-381.

140. Photoionization spectra of silver dimers adsorbed on the surface of a ZnS single crystal / O.V. Ovchinnikov, [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2007. – Т. 74, № 4. – P. 605-607.

141. Valerini, D. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in polystyrene matrix / D. Valerini, A. Creti, M. Lomascolo // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.71. – 235409 (6 pp).

142. Покутний С. И. Макроскопические объемные локальные состояния в квазиульмерных структурах / С. И. Покутний // *ФТП.* – 1997. – Т. 31, № 12. – С.1443-1448.

143. Кревчик В.Д. Энергетический спектр и оптические свойства комплекса квантовая точка - примесный центр / В.Д. Кревчик, А.В. Левашов

// ФТП. – 2002. – Т. 36, №2. – С.216-220.

144. Hässelbarth, A. Detection of shallow electron traps in quantum sized CdS by fluorescence quenching experiments / A. Hässelbarth, A. Eychmüller, H. Weller // Chem. Phys. Lett. – 1993. – V. 203, № 2—3. – P. 271-276.

145. Synthesis and Ultrafast Study of Cysteine- and Glutathione-Capped Ag₂S Semiconductor Colloidal Nanoparticles / M.C. Brelle, [et al.]// J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103. – P. 10194-10201

146. Шапиро, Б.И. Теоретические начала фотографического процесса / Б.И. Шапиро. – М.: Эдиториал, 2000. – 209 с.

147. Устройство для синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов низкотемпературным золь-гель методом: пат. 134445 Рос. Федерация: МПК: В82У40, В82В3, В01J13 / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских, А.С. Перепелица; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «ВГУ». – № 2013127444/05; опубл. 17.06.2013.

148. Патент на изобретение 2540385 Российская Федерация, МПК С 01G 11/02, С 09 К 11/02, Способ получения полупроводниковых кантовых точек сульфида кадмия / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских, А.С. Перепелица, А.О. Дедикова; заявитель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). – 2013127477/05(040934); заявл. 17.06.13; опубл. 10.02.15, Бюл. №4. – 12 с.

149. Патент на изобретение 2538262 Российская Федерация, МПК С 01G 5/00, В 01 J 13/00, С 09 К 11/02, Способ получения полупроводниковых кантовых точек сульфида серебра / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских, А.С. Перепелица, В.Ю. Хохлов; заявитель Воронеж. гос. ун-т (ФГБОУ ВПО ВГУ) (RU). – №2013127476/05(040933); заявл. 17.06.13; опубл. 10.01.2015, Бюл. №1. – 9 с.

150. В.Д. Cullity. Element of X-ray diffraction (Addison–Wesley, N.Y., 1978).

151. Овчинников, О.В. Природа спектров фотостимуляции вспышки люминесценции в квантовых точках CdS / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.Н. Латышев, А.С. Перепелица, Н.В. Королев, Т.С. Шатских, С.Е. Стародубцев // Оптический журнал. – 2013. – Т.80, №7. – С.13-20.

152. Смирнов, М.С. Распад электронных возбуждений в коллоидных квантовых точках CdS и CdS/ZnS: спектральные и кинетические исследования / М.С. Смирнов, Д.И. Стаселько, О.В. Овчинников, А.Н. Латышев, О.В. Буганов, С.А. Тихомиров, А.С. Перепелица // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 115, № 5. – с. 737–746.

153. Овчинников, О.В. Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек Ag₂S в желатине / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Б.И. Шапиро, Т.С. Шатских, А.С. Перепелица, Н.В. Королев // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т.49, №3. – с. 385-391.

154. Овчинников, О.В. Ограничение оптической мощности в ансамблях коллоидных квантовых точек Ag₂S / О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.С. Перепелица, Т.С. Шатских, Б.И. Шапиро // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45, №12. – 1143–1150.

155. Перепелица, А.С. Термостимулированная люминесценция в коллоидных квантовых точках Ag_2S / А.С. Перепелица, А.С. Котко // Вестник ВГУ серия Физика и математика. – 2016. – №2. – С. 22-33
156. Исследование свойств локализованных состояний в коллоидных квантовых точках CdS в желатине / М.С. Смирнов, А.С. Перепелица, Е.В. Шабуня-Клячковская, А.С. Мацукович // Конденсированные среды и межфазные границы. –2016. – Т.18(1). – с. 115-124.
157. Dynamics of electronic excitations relaxation in hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin with involvement of localized states / M.S. Smirnov, O.V. Buganov, E.V. Shabunya-Klyachkovskaya, S.A. Tikhomirov, O.V. Ovchinnikov, A.G.Vitukhnovsky, A.S. Perepelitsa, A.S. Matsukovich, A.V. Katsaba // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2016. – V. 84. – P. 511–518.
158. Фотостимулированная вспышка люминесценции: от научной фотографии к фотонике наноструктурированных материалов / А.Н. Латышев, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т.114, № 4. – с. 592–602
159. Facile synthesis of ZnS/CdS and CdS/ZnS core-shell nanoparticles using microwave irradiation and their optical properties / N. Soltani, [et al.] // Chalcogenide Letters. – 2012. – V. 9, No. 9. –p. 379 – 387
160. The synthesis and characterization of core-shell quantum dots via three-phase system / B. Du, [et al.] // J. Chem. Pharm. Res. – 2012. –V. 4 (5). – P.2712-2719.
161. Emamdoust, A. Synthesis and characterization of aqueous MPA-capped CdS–ZnS core–shell quantum dots / A. Emamdoust, S.F. Shayesteh, M. Marandi // Pramana – J. Phys. – 2013. – V. 80, No. 4. – P.713-721.
162. Size-dependent variation of the energy gap in lead-salt quantum dots / A. Olkhovets, [et al.] // Physical review letters. – 1998. – V.81, N.16. – P. 3539-3542
163. Luminescent silver sulfide clusters / D. Bruhwiler, [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V.106. – P. 3770-3777.
164. Sutherland R.I. Handbook of nonlinear optics. (N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1996. – 685 p.)
165. Characterization of nonlinear optical absorption and refraction / E.W. Van Stryland, [et al.] // Prog. Crystal Growth and Charact. – 1993. – V.27. P. 279-311.
166. Van Stryland E.W., Sheik-Bahae M. Characterization Techniques and Tabulation for Organic Nonlinear Materials. (Marcel Dekker, Inc., 1998. – p.655-692.)
167. Tutt, L. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials / L. Tutt, T.F. Boggess // Progr. Quantum Electron. – 1993. –V. 17. – P.299-338.
168. Спектрально-контролируемая поатомная фотосборка кластеров серебра на поверхности ионно-ковалентных кристаллов / А.Н. Латышев, [и

- др.] // *Оптика и спектроскопия* – 2010.- т.109, № 5. – С. 779 – 789.
169. Optical Phonons in Nanoclusters Formed by the Langmuir-Blodgett Technique / A. Milekhin, [et al.] // *Chinese journal of physics.* – 2011. – V. 49, N. 1. – P.63-70.
170. Leiggenger, C. Luminescence properties of Ag_2S and Ag_4S_2 in zeolite A / C. Leiggenger, D. Bruhwiler, G. Calazaferri // *J. Matter. Chem.* — 2003. — V. 13. — P. 1969–1977.
171. Shea-Rohwera, L.E. Increasing the luminescent quantum yield of CdS nanoparticles having broadband emission / L.E. Shea-Rohwera, J.E. Martina, D.F. Kelley // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V.157, is. 1. – J1-J7.
172. Lindsey, C.P. Detailed comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson functions / C.P. Lindsey, G.D. Patterson // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V.73. – P. 3348-3357.
173. Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetime / B.R. Fisher, [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. V108. – P.143-148.
174. Sano, H. Theory of diffusion-controlled reaction on spherical surfaces and its application to reactions on micellar surfaces / H. Sano, M. Tachiya // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V.75, №6. – P.2870-2878.
175. Fluorescence mechanism of highly monodisperse Q-sized CdS colloids / A. Eychmüller, [et al.] // *J. of Luminescence.* – 1991. – V.48&49 – P.745-749.
176. O'Neil, M. Dynamics of electron-hole pair recombination in semiconductor clusters / M. O'Neil, J. Marohn, G. McLendon // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V.94. – P.4356-4363.
177. Kinetics of radiative recombination at randomly distributed donors and acceptors / D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak // *Phys. Rev.* – 1965. – V.140, №1A. – P.A202-A220.
178. Döchler, G.H. The kinetics of donor-acceptor transitions in ZnS type phosphors / G.H. Döchler // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1971. – V.45. – P.705-719.
179. Prener, J.C. Activators systems in Zinc Sulfide phosphors /J.C. Prener, F.E. Williams // *J. of Electrochem. Soc.* – 1956. – V.103. – P.342-346.
180. Apple, F.E. Activators systems in Zinc Sulfide phosphors /F.E. Apple, F.E. Williams // *J. of Electrochem. Soc.* – 1959. – V.106. – P.224-230.
181. Shea-Rohwer, L.E. Luminescence decay of broadband emission from CdS quantum dots / L.E. Shea-Rohwer, J.E. Martin // *J of luminescence.* – 2007. – V.127. – P. 499-507.
182. Martin, J.E. Lifetime determination of materials that exhibit a stretched exponential decay / J.E. Martin, L.E. Shea-Rohwer // *J of luminescence.* – 2006. – V.121. – P.573-587.
183. Gilman, J.M.A. Franz-Keldysh and band-filling effects in the electroreflectance of highly doped p-type GaAs / J.M.A. Gilman, A. Hamnett, R.A. Batchelor // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 13363-13370.
184. Effects of surface chemistry on nonlinear absorption, scattering, and refraction of PbSe and PbS nanocrystals / I.L. Bolotin, [et al.] // *J. Phys. Chem. C.*

– 2010. – V.114. – P. 16257-16262.

185. Низкопороговое ограничение мощности оптического излучения в кристаллах с сенсibilизированной антистоксовой люминесценцией / М.С. Смирнов, [и др.] // Оптический журнал. – 2009. – Т.76. – С. 68-74.

186. Фотостимулированное формирование центров сенсibilизированной антистоксовой люминесценции в микрокристаллах AgCl(I) / О.В. Овчинников, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 103. – С. 497-504.

187. Low-threshold up-conversion luminescence in $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ with oxidized surface / M.S. Smirnov, [et al.] // Phys. B. Condense. Mater. – 2009. – V. 404. – P.5013-5015.

188. Фотостимулированное формирование центров антистоксовой люминесценции в ионно-ковалентных кристаллах / В.М. Иевлев, [и др.] // Докл. РАН. – 2006. – V. 409. – P. 756-758.

189. Низкопороговое антистоксово преобразование частоты в микрокристаллах твердых растворов состава $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ с адсорбированными металлорганическими нанокластерами / О.В. Овчинников, [и др.] // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – С.490-494.

190. Механизм сенсibilизации антистоксовой люминесценции в кристаллах с адсорбированными молекулами красителей / О.В. Овчинников, [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114. – С. 603-612.