

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И  
ОПТИКИ

На правах рукописи

**Литвин Александр Петрович**

**БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЙ В  
СИСТЕМАХ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА**

01.04.05 – Оптика

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор,

Баранов Александр Васильевич

Санкт-Петербург – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ОГЛАВЛЕНИЕ .....                                                                             | 2  |
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                                | 4  |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                              | 11 |
| 1.1 Полупроводниковые квантовые точки и эффект конфайнмента .....                            | 11 |
| 1.2 Нанокристаллы для инфракрасного диапазона .....                                          | 12 |
| 1.3 Особенности энергетической структуры нанокристаллов сульфида свинца<br>14                |    |
| 1.4 Применение нанокристаллов сульфида свинца .....                                          | 16 |
| 1.4.1 Оптоэлектронные устройства .....                                                       | 16 |
| 1.4.2 Солнечные элементы .....                                                               | 17 |
| 1.4.3 Биология и медицина .....                                                              | 19 |
| 1.4.4 Нелинейно-оптические устройства .....                                                  | 20 |
| 1.5 Безызлучательный перенос энергии фотовозбуждений .....                                   | 21 |
| 1.6 Структуры, состоящие из упорядоченных нанокристаллов .....                               | 24 |
| 1.7 Выводы по Главе 1 .....                                                                  | 27 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....                                               | 28 |
| 2.1 Введение .....                                                                           | 28 |
| 2.2 Экспериментальные методы исследования систем нанокристаллов<br>халькогенидов свинца..... | 30 |
| 2.2.1 Абсорбционная спектроскопия.....                                                       | 30 |
| 2.2.2 Техника малоуглового рентгеновского рассеяния .....                                    | 30 |
| 2.2.3 Фотолюминесцентная спектроскопия.....                                                  | 30 |
| 2.3 Создание систем нанокристаллов сульфида свинца.....                                      | 36 |
| 2.3.1 Метод создания систем нанокристаллов сульфида свинца .....                             | 36 |
| 2.3.2 Стабильность оптических свойств нанокристаллов.....                                    | 42 |
| 2.4 Выводы по Главе 2. ....                                                                  | 46 |
| ГЛАВА 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛОВ PBS,<br>ВНЕДРЕННЫХ В ПОРИСТУЮ МАТРИЦУ ..... | 47 |

|                                                                                                            |                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1                                                                                                        | Введение .....                                                                                   | 47 |
| 3.2                                                                                                        | Детали эксперимента.....                                                                         | 50 |
| 3.3                                                                                                        | Исследование спектров поглощения и фотолюминесценции.....                                        | 50 |
| 3.3.1                                                                                                      | Спектры фотолюминесценции нанокристаллов наибольшего размера                                     | 52 |
| 3.3.2                                                                                                      | Спектры фотолюминесценции нанокристаллов наименьшего размера                                     | 53 |
| 3.3.3                                                                                                      | Спектры фотолюминесценции нанокристаллов среднего размера .....                                  | 54 |
| 3.4                                                                                                        | Кинетика фотолюминесценции нанокристаллов разного размера .....                                  | 56 |
| 3.5                                                                                                        | Температурная зависимость времен затухания фотолюминесценции<br>нанокристаллов .....             | 59 |
| 3.6                                                                                                        | Выводы по Главе 3 .....                                                                          | 61 |
| ГЛАВА 4. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЙ ВНУТРИ КВАЗИ-<br>МОНОДИСПЕРСНОГО АНСАМБЛЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ PVS..... |                                                                                                  | 63 |
| 4.1                                                                                                        | Введение .....                                                                                   | 63 |
| 4.2                                                                                                        | Детали эксперимента.....                                                                         | 64 |
| 4.3                                                                                                        | Поглощение и фотолюминесценция в квази-монодисперсных ансамблях<br>нанокристаллов .....          | 65 |
| 4.4                                                                                                        | Эффективность переноса энергии в квази-монодисперсных ансамблях<br>нанокристаллов .....          | 66 |
| 4.5                                                                                                        | Образование упорядоченных структур из нанокристаллов сульфида свинца<br>в пористой матрице ..... | 70 |
| 4.6                                                                                                        | Выводы по Главе 4 .....                                                                          | 72 |
| ГЛАВА 5. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЙ МЕЖДУ<br>НАНОКРИСТАЛЛАМИ PVS РАЗНОГО РАЗМЕРА .....                |                                                                                                  | 73 |
| 5.1                                                                                                        | Введение .....                                                                                   | 73 |
| 5.2                                                                                                        | Детали эксперимента.....                                                                         | 75 |
| 5.3                                                                                                        | Спектры фотолюминесценции нанокристаллов разного размера.....                                    | 76 |
| 5.4                                                                                                        | Времена затухания фотолюминесценции .....                                                        | 78 |
| 5.5                                                                                                        | Выводы по Главе 5 .....                                                                          | 88 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....                                                                                           |                                                                                                  | 89 |
| ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....                                                                |                                                                                                  | 93 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                       |                                                                                                  | 94 |

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Исследования полупроводниковых нанокристаллов для ближней ИК области спектра, результаты которых приведены в диссертационной работе, относятся к актуальной области нанотехнологий и соответствуют приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Индустрия наносистем». На сегодняшний день полупроводниковые нанокристаллы (НК), благодаря их уникальным физическим свойствам и возможности их контролируемого изменения, являются одним из наиболее перспективных наноразмерных объектов для создания на их основе новейших устройств и приборов. В частности, нанокристаллы халькогенидов свинца становятся новой платформой для создания высокоэффективных устройств для нанофотоники, солнечных элементов, приемников и источников ближнего ИК-излучения.

В большинстве реальных устройств используются слои НК с высокой плотностью упаковки. В таких структурах эффективно протекают процессы переноса энергии и заряда, которые могут приводить к существенным изменениям оптических свойств НК и эффективности устройств на их основе. Поэтому актуальной задачей является исследование формирования систем плотноупакованных полупроводниковых НК и динамики их оптических свойств. Известно, что полупроводниковые НК халькогенидов свинца обладают сложной энергетической структурой. Низкоэнергетическая электронная структура во многом определяет оптические свойства нанокристаллов и существенно влияет на процессы переноса энергии и заряда. Поэтому актуальной является задача исследования энергетической структуры НК халькогенидов свинца и ее влияния на процессы безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений.

Исследования, выполненные в рамках диссертационной работы, направлены на выяснение особенностей процесса безызлучательного переноса энергии фотовозбуждения в ансамблях НК халькогенидов свинца и являются актуальными для создания новых источников и приемников ИК-излучения, для создания устройств ИК-нанопотоники на основе полупроводниковых НК и повышения эффективности нового поколения солнечных батарей.

В работе использованы методы оптической абсорбционной и фотолюминесцентной спектроскопии, а также техника малоуглового рентгеновского рассеяния. Методы оптической спектроскопии наиболее широко используются для анализа полупроводниковых наноструктур, позволяя получить информацию об их размере, энергетической структуре, оптических свойствах наноструктур. Техника спектрально – и время-разрешенной фотолюминесцентной спектроскопии является наиболее подходящей для изучения процесса безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений.

### **Цели и задачи диссертационной работы**

Целью диссертационной работы являлось исследование процесса безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений в ансамблях НК сульфида свинца (PbS) с высокой плотностью упаковки, а также установление влияния энергетической структуры НК на особенности процесса переноса энергии.

Для достижения этой цели в ходе выполнения диссертационной работы решались следующие задачи:

- развить техническую базу для экспериментального исследования спектральных и кинетических параметров фотолюминесценции наноструктур в ближнем ИК диапазоне (0.7-2.0 мкм);

- разработать методику создания ансамблей полупроводниковых НК в пористой матрице с высокой плотностью упаковки и воспроизводимыми оптическими характеристиками;
- исследовать энергетическую структуру и динамику оптических переходов в НК PbS разных размеров в пористой матрице при различных температурах;
- исследовать особенности безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений внутри квази-монодисперсного ансамбля НК PbS;
- исследовать влияние процесса безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений в ансамблях НК PbS разного размера на динамику их оптических переходов.

### **Научная новизна работы**

- Показано, что НК PbS при инфильтрации из коллоидных растворов в пористую матрицу могут образовывать плотноупакованные ансамбли.
- Обнаружены аномальные размерная и температурная зависимости энергии и динамики низкоэнергетической электронной структуры НК PbS, внедренных в пористую матрицу.
- Обнаружено, что безызлучательный перенос энергии фотовозбуждений между НК PbS в их квази-монодисперсном ансамбле приводит к изменению размерной зависимости времен затухания фотолюминесценции.
- Обнаружено, что безызлучательный перенос энергии фотовозбуждений в ансамбле НК PbS с высокой плотностью упаковки существенно меняет кинетику их энергетической релаксации, приводя к возникновению замедленной люминесценции НК-акцепторов энергии.

## **Положения, выносимые на защиту**

- При инфильтрации коллоидных растворов нанокристаллов PbS в пористую матрицу образуются ансамбли плотноупакованных нанокристаллов, между которыми имеет место эффективный безызлучательный перенос энергии фотовозбуждений.
- Низкоэнергетическая электронная структура нанокристаллов PbS в пористой матрице и кинетика релаксации фотовозбуждений зависят от размера нанокристаллов и температуры.
- Времена релаксации фотовозбуждений в квази-монодисперсном ансамбле нанокристаллов PbS в пористой матрице контролируются безызлучательным переносом энергии фотовозбуждений, эффективность которого увеличивается с ростом концентрации нанокристаллов и ограничивается формированием упорядоченной плотноупакованной структуры.
- Безызлучательный резонансный перенос энергии в ансамбле нанокристаллов PbS разного размера с высокой плотностью упаковки приводит к существенному изменению динамики энергетической релаксации фотовозбуждений и, в частности, к замедленной люминесценции нанокристаллов – акцепторов энергии.

## **Апробация работы и публикации**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: II Всероссийский конгресс молодых ученых, 9–12 Апреля 2013, Санкт-Петербург, Россия; Optics & Photonics 2013, 25–29 August 2013, San Diego, United States; VIII Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика–2013», 14–18 октября 2013 г., Санкт-Петербург, Россия; 15<sup>th</sup> International workshop on nanoscience & nanotechnology, November 21–23, 2013, Sofia, Bulgaria; III Всероссийский конгресс молодых ученых, 8–11 апреля 2014 г., Санкт-

Петербург, Россия; SPIE Photonics Europe 2014, 14–17 April 2014, Brussels, Belgium; NANOCON 2014, 5–7 November 2014, Brno, Czech Republic; MRS Spring Meeting & Exhibit, April 6–10, 2015, San Francisco, USA; NANOSA15, August 24–28, 2015, Dresden, Germany.

Основные результаты диссертации изложены в 17 публикациях, из которых 11 опубликованы в научных журналах, индексируемых Web of Science и входящих в перечень ВАК.

### **Практическая значимость результатов работы**

Полученные в рамках диссертационной работы результаты имеют существенную практическую значимость для создания устройств ИК-нанофотоники, использующих в качестве активного элемента слои полупроводниковых НК разных размеров. Полученная информация о температурной зависимости низкоэнергетической электронной структуры НК PbS необходима при создании устройств, работающих при пониженных температурах. Установленные особенности безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений в квази-монодисперсных ансамблях НК и между НК PbS разного размера имеют практическую значимость для повышения эффективности детектирующих и светоизлучающих устройств и элементов солнечных батарей ближнего ИК диапазона.

Результаты диссертационной работы использованы и используются в Университете ИТМО при выполнении проектов в рамках государственных контрактов, грантов РФФИ и Правительства Санкт-Петербурга, аналитических ведомственных программ Министерства образования и науки РФ.

Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе кафедры Оптической физики и современного естествознания НИУ ИТМО при подготовке студентов по двум профилям 200700 «Оптика наноструктур» и «Физика наноструктур».



## **Личный вклад автора**

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Проведение экспериментальных исследований, обсуждение результатов и подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Общая постановка целей и задач исследований в рамках диссертационной работы проведена совместно с научным руководителем работы проф. А.В. Барановым.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации 107 страниц, из них 92 страниц текста, включая 33 рисунка. Список цитированной литературы включает 176 наименований на 14 страницах.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, определена структура диссертации.

В первой Главе диссертации приведен аналитический обзор литературы, содержащий общие сведения о полупроводниковых НК, их физических свойствах, применении, а также о механизме резонансного безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений. Проанализированы актуальные направления научных исследований в области физики полупроводниковых НК.

Во второй Главе описаны методы создания и экспериментального исследования образцов, содержащих НК PbS. Приведены функциональные схемы и технические характеристики используемой экспериментальной аппаратуры, в том числе, специально разработанной для решения задач диссертационной работы. Описан разработанный метод создания образцов НК PbS с высокой

плотностью упаковки в пористой матрице и приведены результаты исследования стабильности оптических свойств созданных структур для НК разного размера.

В третьей Главе диссертации изложены результаты анализа спектрально-кинетических параметров ФЛ НК PbS диаметром 3.2–6.9 нм, внедренных в пористую матрицу, в диапазоне температур 77–300 К. Установлена энергетическая структура нанокристаллов сульфида свинца, внедренных в пористую матрицу и температурная зависимость динамики энергетической электронной релаксации в нанокристаллах разного размера. Во введении к главе приведен краткий обзор научных работ, посвященных исследованию энергетической структуры и температурным зависимостям оптических свойств НК PbS.

В четвертой Главе приведены результаты исследования процесса безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений внутри квази-монодисперсного ансамбля НК PbS с достаточно узкой дисперсией НК по размерам. Показано влияние переноса энергии фотовозбуждений на динамику энергетической релаксации нанокристаллов в квази-монодисперсном ансамбле и продемонстрирована связь между эффективностью переноса энергии фотовозбуждений и структурной самоорганизацией НК в пористой матрице.

В пятой Главе проведены результаты исследования влияния безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений в парных и тройных смесях НК PbS разного размера, внедренных в пористую матрицу, на динамику их оптических переходов. Показано влияние энергетической структуры нанокристаллов на особенности безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений. Продemonстрировано изменение динамики электронной энергетической релаксации нанокристаллов сульфида свинца разного размера, вовлеченных в процесс безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений.

В заключении приведены основные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Полупроводниковые квантовые точки и эффект конфайнмента

В наиболее широком смысле, полупроводниковые квантовые точки (КТ) – это трехмерные потенциальные ямы, заполненные полупроводниковым материалом [1]. К ним относятся и полупроводниковые нанокристаллы, размер которых сравним или меньше боровского радиуса экситона. Такие объекты обладают уникальными физическими свойствами, которые можно целенаправленно изменять, варьируя лишь размер НК. Это достигается благодаря эффекту размерного квантования, который приводит к дискретности энергетического спектра и функции плотности состояний. Простейшей моделью, позволяющих получить представления об энергетической структуре данного объекта, является модель сферически симметричной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками. Такая модель может быть оправдана, если НК внедрены в диэлектрическую матрицу, например, полимер, органический растворитель или стекло. Можно показать, что частица будет обладать дискретным энергетическим спектром, уровни которого определяются как:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \xi_{n,l}^2}{2mR^2}$$

где  $\xi_{n,l}$  –  $n$ -й корень сферической функции Бесселя полуцелого порядка  $(l+1/2)$ ,  $R$  – радиус НК.

Рассмотрим межзонный переход в КТ с одной зоной проводимости и одной валентной зоной. Кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой может приводить к изменению энергии межзонного перехода и образованию экситона, однако когда энергия размерного квантования электрона и дырки значительно превышает энергию их взаимодействия, кулоновской поправкой можно пренебречь [1]. Иначе говоря, это справедливо, когда радиус КТ существенно меньше боровского радиуса экситона, то есть в случае, когда КТ

находится в режиме сильного пространственного конфайнмента. Энергии межзонных переходов будут тогда определяться как:

$$E = E_G + \frac{\hbar^2 \xi_{n,l}^2}{2mR^2}$$

Данное приближение наглядно демонстрирует ряд характерных для КТ особенностей: энергетический спектр из квазинепрерывного становится дискретным, уменьшение размера КТ сопровождается увеличением ширины запрещенной зоны, а величина сдвига для каждого уровня обратно пропорциональна квадрату радиуса КТ. Таким образом, эффект квантового конфайнмента значительно модифицирует свойства материалов, приводит к появлению размерных зависимостей электронных и оптических параметров КТ. Благодаря этому появляется уникальная возможность варьировать физически свойства объекта путем изменения лишь его размера. Эти уникальные особенности полупроводниковых НК представляют несомненный интерес как для фундаментальной физики, так и для создания нового поколения приборов и наноустройств.

## 1.2 Нанокристаллы для инфракрасного диапазона

Ближний инфракрасный (ИК) диапазон спектра, располагающийся на длинах волн 0.8–2.5 мкм, представляет большой интерес для исследований в областях физики, химии, информационных технологий, биологии и медицины, поскольку на эту область приходятся:

- а) полосы поглощения многих органических молекул и полимеров, позволяющие изучать и идентифицировать объекты;
- б) полосы люминесценции редкоземельных элементов и ряда полупроводниковых НК, таких как HgS, InAs, PbSe, PbS и др.;

- в) почти половина интенсивности излучения солнца, что открывает новые возможности для увеличения эффективности преобразователей солнечной энергии;
- г) области наименьшего поглощения (1.55 мкм) и нулевой дисперсии (1.31 мкм) кварцевого оптического волокна, в которых функционируют современные ВОЛС;
- д) область безопасного для глаз человека оптического излучения (1.5–1.6 мкм);
- е) области прозрачности воды и гемоглобина (0.65–1.3 мкм), что позволяет проводить эффективную диагностику и терапию заболеваний *in vivo*;
- ж) полоса люминесценции синглетного кислорода, являющегося ключевым объектом для фотодинамической терапии рака.

Для применения в ближнем ИК диапазоне интенсивно исследуются НК различных соединений, таких как InAs, HgTe,  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  InP и др. Особое место занимают НК халькогенидов свинца, такие как PbS и PbSe, поскольку они обладают рядом уникальных свойств, благодаря которым данные НК уже сегодня находят применение в различных областях науки и техники. Относительно малые и практически одинаковые величины эффективных масс электронов и дырок, большая статическая диэлектрическая проницаемость и радиус Бора позволяют исследовать режим сильного пространственного ограничения уже при достаточно больших размерах НК. Это позволяет минимизировать эффекты поверхности. Соединения халькогенидов свинца кристаллизуются в высоко симметричную структуру хлорида натрия и характеризуются прямыми переходами в точке L зоны Бриллюэна и высокой подвижностью носителей заряда [2]. Оптические переходы в НК PbS, в зависимости от размера НК, охватывают как видимую, так и всю ближнюю инфракрасную область спектра (Рис. 1.1). Это объясняет тот факт, что НК PbS являются многообещающим материалом для использования в самых разных приложениях. В первую очередь, это волоконно-оптические телекоммуникационные системы, солнечная энергетика, визуализация и

мониторинг, биомедицинские приложения [3–5]. Важным преимуществом НК сульфида свинца во многих приложениях является высокий квантовый выход и значительный коэффициент экстинкции.

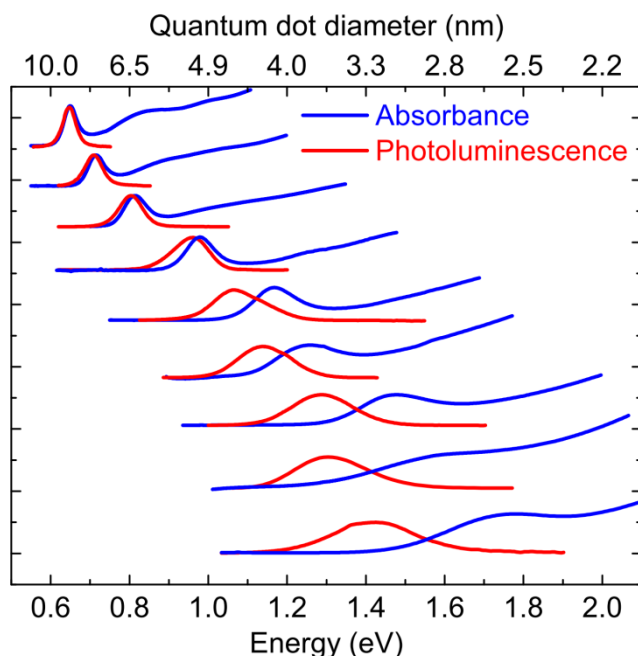


Рисунок 1.1 – Спектры поглощения (синие линии) и фотолюминесценции (красные линии) НК PbS разного размера в коллоидном растворе.

Энергетическое положение первого межзонного перехода (нижняя шкала) в спектре поглощения позволяет определить средний диаметр НК (верхняя шкала) [6]

### 1.3 Особенности энергетической структуры нанокристаллов сульфида свинца

Необычные оптические свойства НК сульфида свинца неоднократно подвергались экспериментальному и теоретическому исследованиям. Было обнаружено, что НК PbS демонстрируют крайне большой Стоксов сдвиг фотолюминесценции (ФЛ), а соответствующее время затухания может на порядок отличаться от предсказываемого теорией [7–12]. Очевидно, что происхождение данных явлений связано с некоторыми особенностями низкоэнергетической структуры НК PbS, ответственной за формирование оптических откликов в НК. В ряде теоретических работ было предсказано расщепление нижайшего

энергетического уровня. Среди возможных механизмов рассматривались междолинное расщепление и обменное электрон-дырочное взаимодействие [13,14]. Рассмотренные механизмы, однако, не могут объяснить наблюдаемые в эксперименте крайне высокие значения Стоксового сдвига, вплоть до  $\sim 500$  мэВ. Существование особого уровня внутри запрещенной зоны экспериментально было доказано при помощи спектроскопии двухфотонного поглощения [11]. Природу данного состояния обычно связывают с наличием ловушечных состояний для электронов или дырок, образующихся из-за дефектов поверхности или из-за нарушения пассивации, что приводит к появлению ненасыщенных связей.

В работах [6,15], в том числе и с участием автора диссертации, было показано, что трехуровневая модель (рис.1.2(a)), включающая фундаментальное состояние ( $N_1$ ,  $1s1s$ ) и состояние внутри запрещенной зоны ( $N_2$ , "in-gap" state, GS), может объяснить наблюдающиеся экспериментально аномальные оптические свойства НК, в частности, 10-кратное увеличение времени затухания ФЛ НК в коллоидных растворах при уменьшении диаметра НК с 8.8 до 2.5 нм (рис. 1.2(б)). Особенностью модели является учет зависимости величины энергетического зазора между фундаментальным состоянием и уровнем внутри запрещенной зоны от размера НК. Следовательно, в зависимости от величины зазора и температуры возможны различные механизмы энергетической релаксации. В работе [16] было показано, что аналогичная размерная зависимость свойств ФЛ выполняется и для НК PbS, внедренных в пористую матрицу.

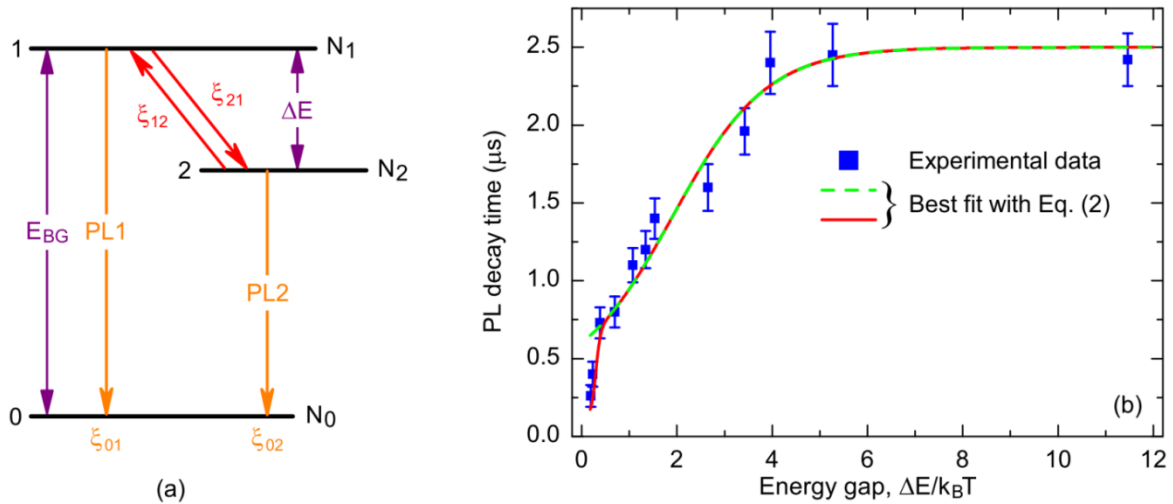


Рисунок 1.2 – а) трехуровневая модель низкоэнергетической электронной структуры НК PbS с уровнем внутри запрещенной зоны ( $N_2$ , “in-gap” state, GS); б) наблюдаемое в коллоидных растворах 10-кратное увеличение времени затухания ФЛ при уменьшении диаметра НК с 8.8 до 2.5 нм хорошо описывается предложенной моделью [6]

## 1.4 Применение нанокристаллов сульфида свинца

### 1.4.1 Оптоэлектронные устройства

На основе полупроводниковых НК возможна реализация большого количества элементов телекоммуникационных систем [4], а также приемников и источников оптического излучения [17,18]. Возможность варьирования длины волны ФЛ, высокая фотостойкость по сравнению с органическими красителями и низкие значения порогового тока делают НК наиболее перспективной средой для создания лазеров нового поколения [1,19]. Сегодня все большее распространение получают лазеры на НК, работающие в ближней ИК области спектра [20]. Также была показана возможность использования НК PbS, выращенных в стеклянной матрице, в качестве насыщающегося поглотителя для лазера с пассивной синхронизацией мод [21], а также использования таких материалов для усиления оптического излучения в широком спектральном диапазоне [22]. Легкость создания тонких слоев на основе НК и возможность перестройки длины волны ФЛ в широких пределах делают чрезвычайно привлекательным их использование



для создания светоизлучающих диодов. Чрезвычайно привлекательной выглядит возможность создания таких элементов на гибких и органических подложках. Для создания приемников оптического излучения ближнего ИК диапазона на основе коллоидных квантовых точек полупроводниковые НК PbS или PbSe [23–26] внедряются в матрицы из проводящего полимера, такие как МЕН-PPV, PVK, PDTPBT и др., и наносятся на подложку с проводящим покрытием, таким как ИТО [18]. В такой структуре НК обычно переносят электроны, а проводящий полимер ответственен за транспорт дырок.

#### **1.4.2 Солнечные элементы**

На сегодняшний день устройства на основе кристаллического кремния по-прежнему занимают ведущую позицию в области преобразования солнечной энергии в электрическую. Хотя эффективность таких устройств крайне высока и достигает 25%, производство их весьма дорогостояще. Изготовление солнечных элементов на основе поликристаллического кремния позволяет существенно сократить затраты на производство, хотя и за счет некоторого снижения эффективности. Использование кремния, однако, не позволяет эффективно задействовать для преобразования весь спектр излучения Солнца, практически половина которого приходится на ИК область [4]. Для эффективного использования всего спектра солнечного излучения в последние годы предлагается использовать НК халькогенидов свинца.

НК успешно внедряются в различные типы солнечных элементов: 1) солнечные элементы на базе перехода Шоттки (контакт «металл-полупроводник», Schottky solar cells); 2) солнечные элементы на обедненном гетеропереходе (полупроводник–полупроводник, depleted heterojunction solar cells); 3) солнечные элементы на объемном гетеропереходе (сопряженный полимер–НК, bulk heterojunction solar cells); 4) солнечные элементы, сенсibilизированные квантовыми точками (quantum dot sensitized solar cells) [27]. Хотя эффективность солнечных элементов на основе НК не превышает на сегодняшний день 6%,

большое количество исследований в этой области и быстрый рост достигаемых эффективностей преобразования позволяют ожидать их дальнейшего значительного увеличения в ближайшие годы. На сегодняшний день рассматриваются различные пути повышения эффективности солнечных элементов с квантовыми точками. Одним из них является создание каскадов p-n переходов с согласованными ширинами запрещенных зон, перекрывающих спектр излучения солнца. В такой системе фотоны, обладающие большей энергией, будут поглощаться на переходе с большей шириной запрещенной зоны, тем самым снижаются тепловые потери, вызванные релаксацией носителей с испусканием фононов [28]. Другая возможность снижения тепловых потерь заключается в использовании горячих носителей до того, как пройдет их релаксация на дно энергетических зон. В квантовых точках этому способствует тот факт, что благодаря эффекту квантового конфайнмента релаксация может быть значительно замедлена [27]. Замедление энергетической релаксации было показано за счет подавления процесса Оже-рекомбинации [29] и пространственной делокализации электронов и дырок в НК [30]. Использовать горячие носители можно несколькими способами. Первый заключается в их захвате высокоэнергетическими акцепторами электронов или дырок или электрическими контактами с соответствующими работами выхода [31]. Другая возможность связана с явлением мультиэкситонной генерации (multiexciton generation, MEG), которое с высокой эффективностью наблюдалось и в НК сульфида свинца [27]. В случае мультиэкситонной генерации горячий носитель создает  $> 1$  электрон-дырочной пары. Было показано, что благодаря MEG внешний квантовый в НК PbSe выход может составлять до 114%, а соответствующее увеличение фототока достигает 4% [32]. В работе [33] проведено сравнение эффективности MEG в НК PbSe, PbS и  $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ .

Коллоидные НК халькогенидов свинца являются одним из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для преобразования солнечной энергии [34]. Эти НК эффективно поглощают свет в видимом и ближнем ИК

диапазоне, позволяя, в отличие от традиционно используемого кремния, использовать весь спектр излучения Солнца и генерировать большее число носителей заряда в большем диапазоне длин волн [35]. Высокие значения подвижностей носителей зарядов, реализация режима мультиэкситонной генерации, возможность эффективного захвата как синглетных, так и триплетных возбуждений позволяют говорить о доминировании PbS и PbSe НК в качестве материала для солнечных элементов, основанных на полупроводниковых НК. Уже сегодня НК халькогенидов свинца находят применение в фотовольтаических элементах различного типа и активно используются в различных типах солнечных элементах на основе НК: на базе перехода Шоттки [36–43] на обедненном гетеропереходе [47–53], на гетеропереходе сопряженный полимер–НК [51–53] и в сенсibilизированных НК солнечных элементах [54–56]. Критическую роль в таких устройствах играет расстояние между НК, поскольку оно напрямую влияет на транспортные свойства. Поэтому широко исследуется вопрос замены органической оболочки вокруг НК на лиганды с короткими углеводородными цепочками, а также их влияние на оптические и фотоэлектрические свойства [57–59].

#### **1.4.3 Биология и медицина**

В биологии, медицинской диагностике и терапии полупроводниковые НК активно используются в качестве люминесцентных меток для визуализации структуры биологических объектов [1,60]. Высокий коэффициент поглощения и квантовый выход, а также отличная фотостабильность позволяют им вытеснить традиционно используемые органические красители. Особенно интересным представляется использование НК для получения многоцветных изображений [5]. В этом случае широкий спектр поглощения позволяет возбуждать различные НК одним источником излучения, а узкие и симметричные линии значительно упрощают анализ получаемого изображения. Для внедрения НК в биологические объекты разработаны специальные методы модифицирования поверхности НК,

которые делают их водорастворимыми [61]. Другим интересным направлением использования НК в биологии и медицине является фотодинамическая терапия рака [62,63]. Применение комплексов, состоящих из молекулы фотосенсибилизатора и НК, позволяет повысить эффективность генерации синглетного кислорода благодаря наличию в таких комплексах механизма внутрикомплексного переноса энергии от НК к молекуле-сенсибилизатору.

НК инфракрасного диапазона, в частности, НК сульфида свинца, дают ряд дополнительных преимуществ. В диапазоне длин волн 0.65–1.3 мкм не так значительно поглощение излучения в воде и крови человека, лучшее проникновение инфракрасных лучей в биоткани позволяет, например, исследовать опухолевые ткани на большей глубине [5]. Несмотря на огромные преимущества, использование НК *in vivo* пока ограничено их токсичностью.

#### 1.4.4 Нелинейно-оптические устройства

Весьма перспективным представляется создание различных устройств для нелинейно-оптического управления светом на основе полупроводниковых НК [64,65]. Материалы с высоким значением нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка используются для флуоресцентной визуализации [66], оптического хранения информации, создания оптических ограничителей и лазеров с синхронизацией мод [67–71]. Пичкообразное распределение плотности электронных состояний и сосредоточение силы осцилляторов оптических переходов в узких энергетических интервалах позволяет ожидать значительного усиления резонансных нелинейно-оптических откликов [72]. НК PbS диаметром 2–10 нм находятся в режиме сильного квантового конфайнмента, при котором оптические переходы происходят между собственными состояниями электронов и дырок. В этом случае можно пренебречь влиянием Кулоновского и обменного взаимодействия, а насыщение поглощения можно рассматривать как насыщение двухуровневой системы [73,74]. Особенно важным представляется эффективное поглощение НК PbS в ближнем ИК

диапазоне, что позволяет реализовать крайне высокие резонансные нелинейно-оптические отклики в важном для телекоммуникационных систем спектральном окне. Высокие значения нелинейно-оптических восприимчивостей третьего порядка были получены для коллоидных НК PbS в поливиниловом спирте [75], цеолите [76,77], поливинилацетате [78], полимерном растворе [79] и полимерной матрице [80], тетрахлорэтилене [81].

### 1.5 Безызлучательный перенос энергии фотовозбуждений

Безызлучательный перенос энергии фотовозбуждений – процесс, при котором возбужденная частица, выступающая в качестве донора энергии, передает энергию другой частице, выступающей в качестве акцептора энергии и находящейся на достаточно близком расстоянии. В таком случае имеет место переход донора в состояние с меньшей энергией и одновременный переход акцептора в состояние с большей энергией [82]. Процесс состоит из нескольких стадий. Поглощение порции энергии переводит частицу-донор в возбужденное состояние, после чего следует колебательная релаксация или внутренняя конверсия в доноре. Затем происходит резонансная передача возбуждения без промежуточного испускания фотона на некоторый электронно-колебательный уровень акцептора. После этого происходит колебательная релаксация и, возможно, внутренняя конверсия в акцепторе. При этом система выходит из резонанса, поэтому процесс безызлучательного переноса энергии является односторонним [82]. Затем происходит излучательная или безызлучательная диссипация энергии в акцепторе. Схематично данный процесс отражен на рис. 1.3. В случае индуктивно-резонансного переноса энергии за счет слабого диполь-дипольного взаимодействия между частицами донора и акцептора перенос энергии осуществляется по механизму Ферстера (Förster resonance energy transfer, FRET) [83], а константа скорости переноса энергии выражается как:

$$k_F = \frac{1}{\tau_D} \times \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 = \frac{9000 \ln 10 k^2 Q_D}{R^6 \tau_D 128 \pi^2 n^4 N} \int I_D(v) \varepsilon_A(v) v^{-4} dv$$

где  $\tau_d$  – время жизни донора,  $R$  – расстояние между донором и акцептором энергии,  $R_0$  – ферстеровский радиус,  $k$  – ориентационный фактор,  $Q_D$  – квантовый выход донора,  $n$  показатель преломления среды,  $N$  – постоянная Авогадро,  $I_D(v)$  и  $\varepsilon_D(v)$  спектры испускания и поглощения донора и акцептора, соответственно.

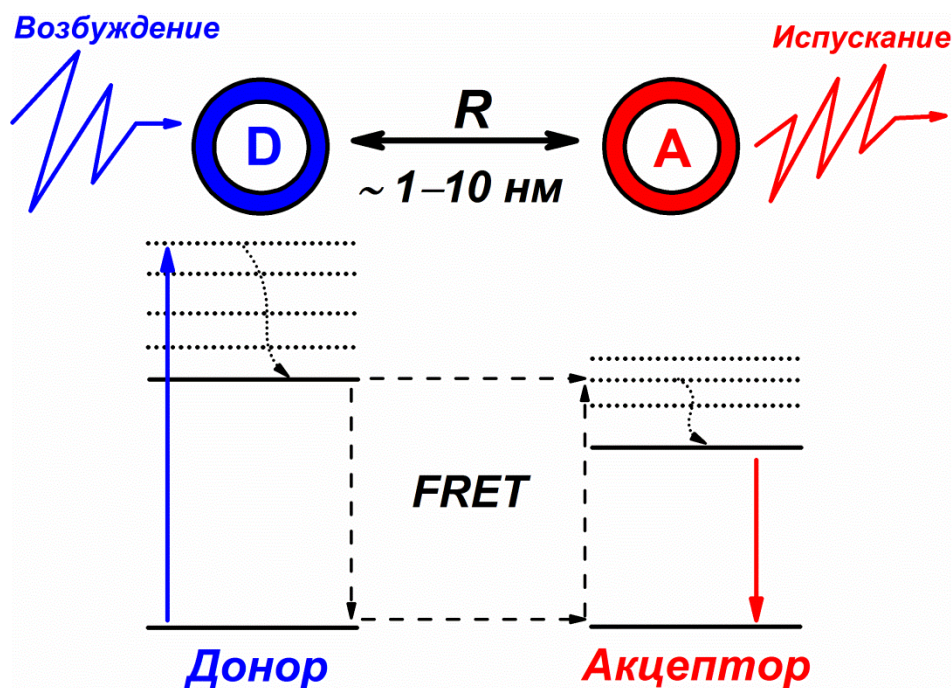


Рисунок 1.3 – Схема процесса резонансного безызлучательного переноса энергии фотовозбуждения (FRET) между донором и акцептором энергии

Ферстеровский радиус соответствует расстоянию между донором и акцептором, на котором скорость переноса энергии равна скорости затухания донора в отсутствии взаимодействия, а эффективность переноса составляет 50% [84]. Видно, что скорость и эффективность безызлучательного переноса энергии зависят от взаимной ориентации дипольных моментов переходов, выраженной в факторе  $k$ , квантового выхода и времени жизни люминесценции частицы-донора, а также степени перекрытия спектров испускания донора и поглощения акцептора, выраженного математически в виде соответствующего интеграла перекрытия. Скорость и эффективность переноса убывают с увеличением расстояния между донором и акцептором как  $r^{-6}$ . Резкая зависимость от расстояния является наиболее привлекательной с точки зрения применения

безызлучательного переноса энергии, поскольку фактически позволяет исследовать молекулярные взаимодействия и изменения конформации с пространственным разрешением, намного превышающим таковое для традиционной оптической микроскопии [85].

В случае КТ, однако, формализм Ферстера может быть использован со значительными оговорками по ряду причин: КТ не являются точечными диполями, существуют локальные поля из-за поверхностных зарядов, спектры КТ неоднородно уширены, значительно отличаются правила отбора для соответствующих переходов [86,87]. Тем не менее, формализм Ферстера обычно достаточно хорошо описывает экспериментальные данные для различных систем КТ.

В то же время НК имеют и ряд преимуществ для техники FRET по сравнению с традиционными органическими флуорофорами, среди которых можно отметить высокий квантовый выход и стабильность к фотообесцвечиванию, возможность изменения спектрального перекрытия и спектра излучения путем простого выбора НК необходимого размера, значительно более простое выделение и анализ сигнала, в особенности в случае многоцветного изображения, широкий спектр поглощения позволяет возбуждать множество донорно-акцепторных пар одним источником излучения, а сравнительно большой размер НК позволяет присоединять к одному НК-донору несколько молекул-акцепторов. Процесс безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений активно исследуется в различных системах, содержащих НК: в водных и органических растворах [88–90], в тонких пленках [91–94], в органических и стеклянных матрицах [92,95], в многослойных [96–98] и самоорганизованных [99] системах из НК.

Следует заметить, что активно ведутся исследования по переносу энергии и между НК сульфида свинца, приготовленных в виде пленок [92,93,100], в полимерных и пористых матрицах [92,101–103] и в стеклах [95]. Так, в работе [92]

исследован перенос энергии между нанокристаллами, осажденными в виде пленок из коллоидного раствора, и в матрице полиметилметакрилата. Перенос энергии в смеси НК PbS разного размера, люминесцирующих в диапазоне 900–1050 нм, приготовленных в растворах и в виде пленок, продемонстрирован в работе [93]. Безызлучательный перенос энергии фотовозбуждения наблюдался также в самоупорядоченных сверхрешетках [99,104] и каскадных структурах [105] из НК PbS.

### **1.6 Структуры, состоящие из упорядоченных нанокристаллов**

При создании новых наноразмерных и наноструктурированных материалов с уникальными свойствами в качестве элементарных «строительных блоков» часто используются полупроводниковые НК. Оптические и электрические параметры НК можно целенаправленно изменять благодаря эффектам размерного квантования, что, в свою очередь, позволяет менять свойства наноматериалов на их основе. Коллоидные НК, т.е. изолированные НК, синтезированные в коллоидных растворах, могут самостоятельно собираться в 2D и 3D упорядоченные массивы, так называемые сверхрешетки (СР) и суперкристаллы (СК) [106]. Сборка нанокристаллов в периодически упорядоченные СР и СК привела к созданию нового класса функциональных материалов, которые не только проявляют и усиливают квантово-размерные эффекты самих НК, но и проявляют «коллективные» свойства. Сборка нанокристаллов в сверхрешетки и суперкристаллы с управляемой структурой требует глубокого понимания механизмов формирования таких структур и взаимодействия между его различными подструктурами [107,108]. Установление принципов и закономерностей, которые регулируют процесс самоорганизации PbS нанокристаллов в упорядоченные 2D и 3D структуры и формируют их фотофизические свойства, представляет фундаментальный и прикладной интерес. Понимание механизмов зарождения и роста таких структур и взаимодействия между различными их компонентами позволит создавать на их основе новые



материалы для нанофотоники с прогнозируемой морфологией и управляемыми оптическими свойствами. С другой стороны, это является критически важным направлением исследования для создания и усовершенствования устройств на основе НК, таких как светодиоды [109,110], фотоприемники [111,112], термоэлектрические преобразователи [113], датчики pH и биологические сенсоры [114,115].

В настоящее время ведутся активные исследования по формированию СР и СК из металлических, магнитных, полупроводниковых нанокристаллов, а также их бинарных смесей [116–120]. В последние годы активно ведутся исследования по самоорганизации СР и СК из НК сульфида свинца [99,121,122]. Поскольку НК PbS являются на сегодняшний день одним из наиболее перспективных объектов для применения в ИК-фотонике, оптоэлектронике и солнечной энергетике, основанные на них СР и СК могут лечь в основу новых устройств для систем телекоммуникаций и систем преобразования солнечной энергии, поскольку в них будут объединяться уникальные физические свойства СР и СК и самих PbS НК. В работе [104] было показано, что НК PbS образуют двумерную гексагональную упаковку на покровном стекле при их осаждении из концентрированного коллоидного раствора, причем параметр решетки такой упаковки зависит от размера НК. В работе показано, что дифрактограммы, полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, позволяют однозначно судить о расстоянии между плотноупакованными НК (рис. 1.4 (а)), что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 1.4 (б, в)).

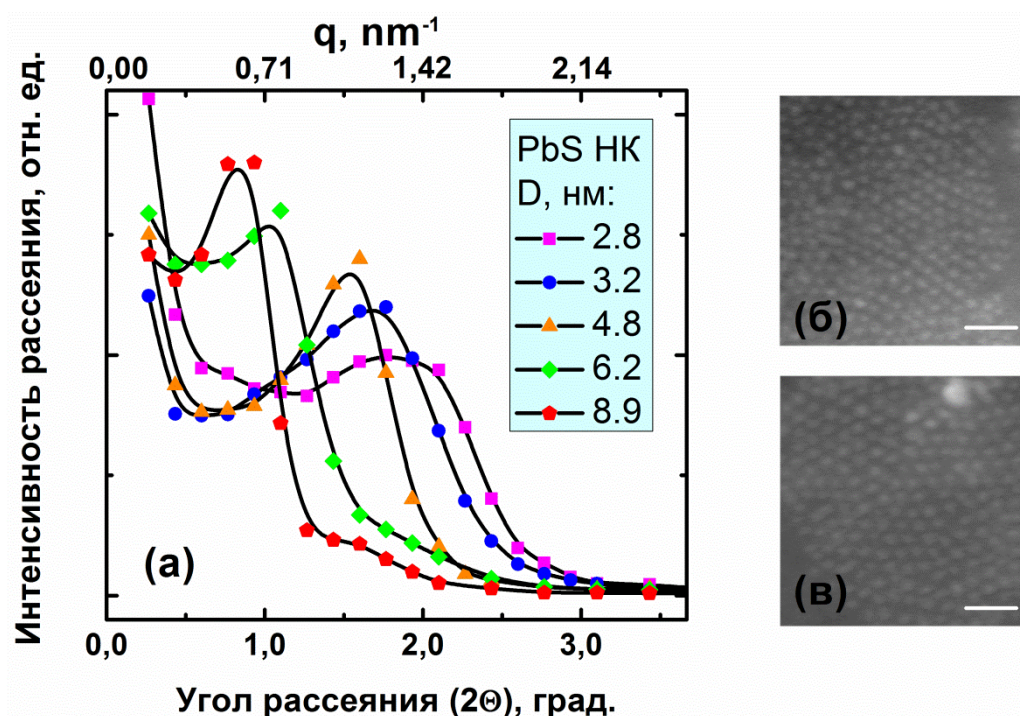


Рисунок 1.4 – а) Дифрактограммы малоуглового рассеяния для НК PbS разного размера на покровном стекле. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (б, в) подтверждают формирование двумерной гексагональной структуры из плотноупакованных НК. [104]

В системах плотноупакованных НК, а также в структурах типа СР и СК на их основе возникают условия для протекания процесса резонансного безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений. Механизм безызлучательного переноса энергии хорошо известен для органических красителей и НК видимого диапазона, однако мало исследован для НК инфракрасного диапазона. Исследование процессов переноса энергии в таких структурах является важной научной задачей как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Данный процесс может приводить к существенному изменению оптических свойств самих НК, а также СР и СК на их основе. Помимо фундаментального интереса, процесс переноса энергии может находить важное практическое применение. Например, процесс переноса энергии зачастую позволяет существенно повысить квантовую эффективность светоизлучающих структур на основе НК [123,124]. В частности, было показано, что перенос

энергии между НК разного размера существенно повышает эффективность солнечных элементов на основе CdSeS НК [125–127]. Однако использование CdSeS НК не эффективно, поскольку они поглощают свет лишь в спектральной области до 0.6 мкм, что составляет малую часть спектра излучения Солнца. Другим возможным применением таких структур в солнечных элементах является, например, интеграция СР из PbS НК в солнечные элементы с гетеропереходом [128,129] или их реализация на обедненном слое кремниевого р-п перехода [130].

### 1.7 Выводы по Главе 1

На сегодняшний день НК халькогенидов свинца, в частности НК PbS, представляют огромный интерес как для фундаментальных исследований явлений, происходящих в квантоворазмерных системах, так и для возможного использования этих объектов в современных оптоэлектронных устройствах, солнечной энергетике, медицине и биологии. Накопленные экспериментальные и теоретические знания о процессах в НК сульфида свинца позволяют говорить о том, что уникальные свойства этого материала открывают возможность для создания нового класса преобразователей солнечной энергии, источников и приемников оптического излучения, люминесцентных меток. Несмотря на неослабевающий интерес к НК PbS и активные исследования, некоторые принципиальные закономерности трансформации энергии фотовозбуждения в ансамблях взаимодействующих нанокристаллов, остаются невыясненными. В первую очередь это относится к установлению особенностей электронной энергетической структуры нанокристаллов и ее влиянию на механизмы энергетической релаксации и на процесс переноса энергии фотовозбуждений.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Введение

Оптические методы широко используются для исследования различных видов наноструктур, в том числе и полупроводниковых НК. Методы оптической спектроскопии позволяют получить информацию о размере, составе, структуре, концентрации, энергетической структуре полупроводниковых НК. Особенно широко используются методы абсорбционной и фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии. Анализ спектральных и кинетических параметров ФЛ позволяет уточнить энергетическую структуру, изучить особенности энергетической релаксации, получить информацию о процессах переноса энергии.

Поскольку процесс безызлучательного переноса энергии обычно эффективен на расстояниях 1–10 нм, для его анализа обычно рассматривают системы с высокой плотностью упаковки НК. В таких системах НК обычно разделены только слоем пассивирующей органической оболочки. Для создания таких систем могут быть применены различные технологии: drop casting (нанесение капли коллоидного раствора НК) [93], spin casting (нанесение коллоидного раствора НК при помощи центрифуги) [92], layer-by-layer electrostatic assembly (послойная электростатическая сборка НК из раствора) [91,98,131], Langmuir-Blodgett technique (техника Лэнгмюр-Блоджетт) [132]. Наиболее простая из них, drop casting, не обеспечивает необходимой степени однородности образцов. Остальные техники требуют проведения сложных физико-химических процедур. Поэтому актуальной является задача разработки методики создания систем НК с высокой плотностью упаковки. Метод должен позволять создавать образцы с равномерным распределением НК, обеспечивать воспроизводимость и линейность оптических свойств от концентрации НК.

Важным фактором, ограничивающим использование НК халькогенидов свинца, является невысокая стабильность в кислородной среде. Данный фактор может играть существенную роль, когда НК осаждены из раствора, поскольку в

этом случае пассивирующая органическая оболочка, обычно олеиновая кислота или триоктилфосфин оксид, не может обеспечить требуемую степень защиты поверхности НК. И хотя НК PbS демонстрируют значительно более высокую стабильность, нежели, например, НК PbSe, изучение процессов старения и поиск механизмов повышения стабильности систем осажденных из раствора НК халькогенидов свинца остается актуальной задачей [16,133,134]. Рядом исследовательских групп в настоящий момент предпринимаются попытки улучшения стабильности НК халькогенидов свинца за счет модификации синтеза или процессов напыления защитных пленок, однако полностью данная проблема к настоящему моменту не решена. В работе [135] было предложено модифицировать синтез НК PbS, разработанный в работе [136], чтобы получить стабильные НК PbS в широком диапазоне размеров. Однако отсутствует информация о стабильности синтезированных таким образом НК, приготовленных в сухом виде. В работе [133] была предпринята попытка нанесения защитного атомарного слоя оксида алюминия. Покрытые таким образом пленки из НК PbS демонстрировали отличную стабильность при фототермической обработке и воздействии кислородной среды, но только в тех случаях, когда диаметр НК превышал 5 нм.

В данной главе описаны методы создания и экспериментального исследования НК PbS. Приведены функциональные схемы и технические характеристики используемой для экспериментального анализа аппаратуры. Рассмотрен метод создания образцов НК PbS в пористой матрице с высокой плотностью упаковки, демонстрирующие линейные зависимости оптической плотности и интенсивности ФЛ от концентрации НК, а также однородность и воспроизводимость параметров. Рассмотрена стабильность оптических свойств созданных структур для НК разного размера.

## **2.2 Экспериментальные методы исследования систем нанокристаллов халькогенидов свинца**

### **2.2.1 Абсорбционная спектроскопия**

Для исследования энергетической структуры, поглощательной способности и концентрации растворов НК сульфида свинца использовался оснащенный интегрирующей сферой спектрофотометр Shimadzu UV-3600, предназначенный для проведения спектральных исследований в широкой области спектра – от УФ до ближнего ИК. Высокая чувствительность, низкий уровень шума, широкий спектральный диапазон, различные режимы работы (спектральный, фотометрический, кинетический), позволяют с высокой точностью характеризовать образцы наноструктур.

### **2.2.2 Техника малоуглового рентгеновского рассеяния**

Для исследования упорядоченности структур, получаемых путем внедрения в органическую матрицу PbS НК, использовался метод рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ). Угловые зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния измерялись в диапазоне углов 6–200 угл. мин. на малоугловой рентгеновской установке с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения и Ni-фильтра. Измерения проводились в геометрии бесконечно высокого пучка.

### **2.2.3 Фотолюминесцентная спектроскопия**

#### **2.2.3.1 Комплекс для измерения спектров ФЛ**

Для проведения спектрофлуориметрических измерений был использован оригинальный экспериментальный комплекс для получения спектров ФЛ в ближнем ИК диапазоне. Комплекс построен на основе монохроматора Acton SP-2558 с апертурой  $f/6.5$ , фокусным расстоянием 500 мм и дифракционной решеткой 150 штр/мм [137]. Функциональная схема комплекса приведена на рис. 2.1. При минимальной ширине щелей спектральное разрешение составляет 0.4 нм.

Возбуждение осуществляется с помощью гелий-неонового лазера с длиной волны 633 нм или твердотельного лазера с длиной волны 532 нм, максимальная мощность составляет 15 мВт и контролируется при помощи регулируемого нейтрального поглощающего фильтра. Сфокусированное излучение направляется на кювету с раствором (или образец), закрепленную в кюветном отделении (или держателе образцов). Вторичное свечение ФЛ собирается по 90° схеме.

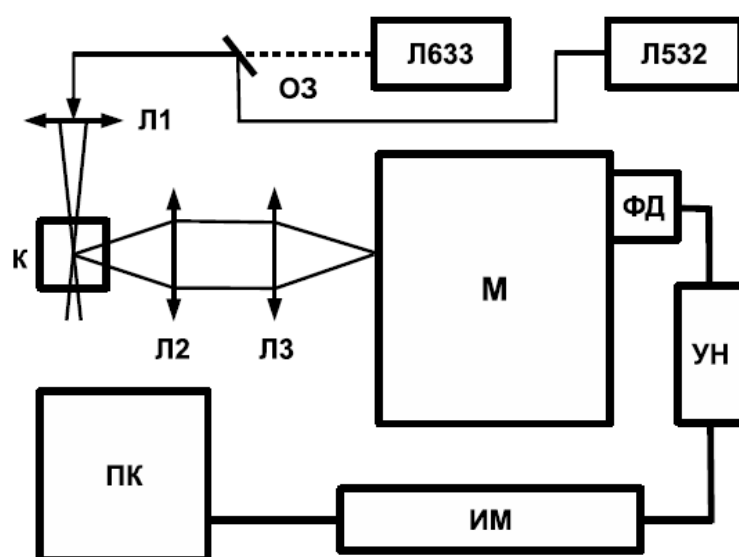


Рисунок 2.1 – Функциональная схема комплекса для спектрального анализа ФЛ наноструктур. Л532, Л633 – св лазеры (с длиной волны излучения 532 и 633 нм соответственно); Л1 – линза, фокусирующая лазерное излучение ( $f=10$  см); К – кюветное отделение / держатель образца; Л2, Л3 – линзы, собирающие и фокусирующие излучение ФЛ ( $f=25$  мм и 15 см соответственно); М – монохроматор; ОЗ – откидывающееся зеркало; ФД – фотодиод; УН – усилитель напряжения; ИМ – интерфейсный модуль оцифровки сигнала; ПК – персональный компьютер

Возбуждающее лазерное излучение блокируется при помощи стеклянных светофильтров, помещенных перед входной щелью монохроматора. В качестве приемника используется InGaAs фотодиод фирмы Hamamatsu расширенного (G5852–21, 0.9–2.1 мкм) спектрального диапазона, охлаждаемый до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и включенный в фотогальваническом режиме. Для согласования выходной щели

монохроматора с приемной площадкой фотодиода применен фокусирующий объектив  $21\times 0.4$ . Предусилители сигналов фотодиодов реализованы на основе операционных усилителей с полевыми входами AD645. После предварительного усиления сигнал фотодиода оцифровывается интерфейсным модулем “SpectraHub”. Чувствительность приемников с учетом предусилителей на длине волны, соответствующей максимуму чувствительности фотодиода, составляет  $2.5 \times 10^8$  В/Вт, минимальный уровень детектируемой световой мощности 0.4 пВт.

Наличие в приемном тракте оптического сигнала различных элементов, параметры которых сильно зависят от длины волны (спектральная чувствительность детектора, эффективность дифракции решетки монохроматора, отражение зеркал, пропускание линз) требует проведения прецизионной калибровки спектральной чувствительности измерений [138]. Калибровка спектральной установки была проведена по спектру абсолютно черного тела (АЧТ) с использованием для ослабления излучения стеклянных светофильтров УФС и ПС, а также сетчатых фильтров. Максимум оптической плотности набора фильтров приходится на область максимальной спектральной чувствительности InGaAs фотодиодов, что позволяет получить надежный уровень сигнала во всем спектральном диапазоне. Калибровка учитывает аппаратные особенности комплекса и влияние поглощения паров воды в воздухе.

### 2.2.3.2 Комплекс для измерения времен затухания ФЛ

Приводимые разными авторами сведения о временах затухания ФЛ растворов НК PbS находятся в диапазоне от десятков наносекунд до микросекунд. Регистрация кинетики затухания с использованием высокоскоростного InGaAs фотодиода, усилителя и осциллографа представляется в данном случае достаточно универсальной. Нижняя граница измерения времен затухания ФЛ ограничена здесь полосой пропускания электроники в несколько сотен МГц, то есть  $\approx 10$  нс, а верхняя граница может достигать десяти микросекунд. Для возбуждения ФЛ оптимально использование импульсного лазера, генерирующего



последовательность периодических импульсов с варьируемым периодом, по крайней мере в 10 раз превышающим ожидаемые времена затухания ФЛ, с длительностью 1–10 нс и невысокой импульсной мощностью для реализации одноэлектронного режима возбуждения НК [139].

На рис. 2.2 приведена функциональная схема экспериментального комплекса для анализа времен затухания ФЛ в ближней ИК области спектра.

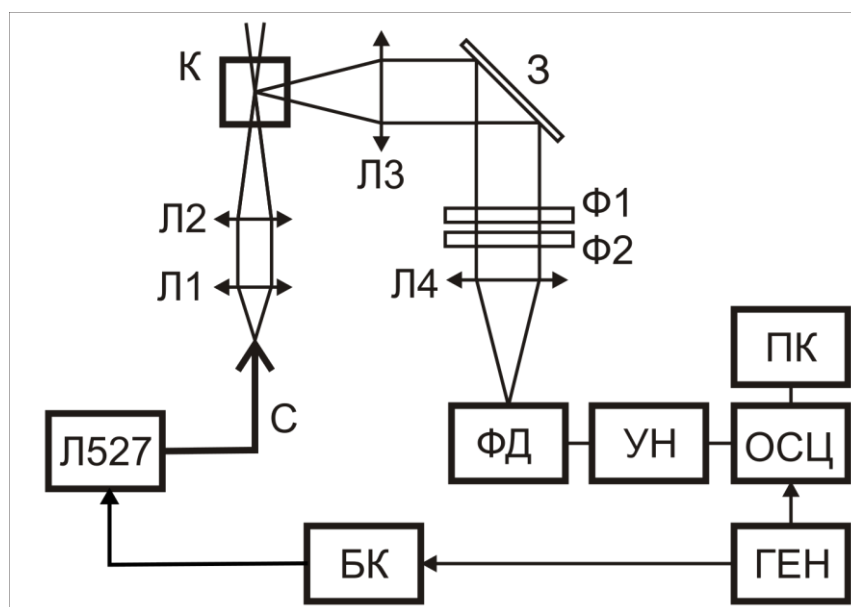


Рисунок 2.2 – Блок-схема экспериментального комплекса для анализа времен затухания ФЛ в ближней ИК области спектра. Л527 – импульсный лазер; БК – блок контроля лазера, ГЕН – внешний генератор импульсов; ОСЦ – осциллоскоп; ПК – персональный компьютер; УН – усилитель напряжения; ФД – фотодиод; Ф1,2 – светофильтры, блокирующие возбуждающее излучение; К – кювета/образец, З – зеркало, Л1-4 – линзы

В качестве источника возбуждающего излучения используется импульсный лазер Laser-Export DTL-339QT, способный генерировать лазерное излучение на длинах волн 351, 527 и 1053 нм в широком диапазоне мощностей. Во всех экспериментах для возбуждения ФЛ использовалась длина волны лазерного излучения 527 нм, излучение на других длинах волн блокировалось соответствующими стеклянными светофильтрами. Длительность импульса составляет ~10 нс, а частота повторения

импульсов может быть точно подобрана как с помощью внутреннего, так и с помощью внешнего (Metex MXG-9810A) задающего генератора. В качестве приемника оптического излучения используется скоростной фотоприемник Femto HCA-S-200M-IN со встроенным InGaAs-фотодиодом с диаметром чувствительной площадки 0.3 мм и паспортной областью спектральной чувствительности 0.9–1.7 мкм. Дополнительное усиление обеспечивалось высокочастотным усилителем Stanford Research SR455A с полосой 350 МГц. Для регистрации усиленного электрического сигнала применен высокоскоростной осциллоскоп PicoScope 3206A. Временное разрешение комплекса для измерения времен затухания фотолюминесценции составляет 3 нс и ограничивается, главным образом, пропускной способностью приемного тракта (200 МГц). Лазерное излучение фокусируется на образце линзой с фокусным расстоянием 130 мм, формируя пятно диаметром  $\sim 0.1$  мм. Сигнал ФЛ фокусируется на фотоприемник при помощи двух линз с фокусным расстоянием 17 мм каждая. Возбуждающее лазерное излучение блокируется при помощи стеклянных светофильтров ИКС-1 и КС-19. Сформированный фотоприемником сигнал, пройдя через усилитель, обрабатывается осциллоском. Осциллоскоп обладает чувствительностью 10 мВ/дел, частотой дискретизации  $0.5 \times 10^9$  выборок в секунду и скоростью накопления 1500 кривых в секунду.

Чтобы повысить соотношение сигнал/шум регистрируемых сигналов, была разработана программа для автоматического накопления и усреднения результатов измерений. Программа предназначена для измерения времен затухания люминесценции с помощью цифрового осциллографа PicoScope 3206A и позволяет накапливать и усреднять кривые затухания со скоростью до 100 тысяч кривых в минуту, что обеспечивает достижение необходимого уровня сигнал/шум. Программа может также применяться при усреднении других быстропротекающих процессов длительностью от 10 нс до 10 мкс с разрешением по времени от 2 нс. Программа основана на библиотеке пакета для разработчиков PS3000a Software Development Kit (Pico Technology Ltd) и написана на языке

программирования C++ в среде разработки приложений Microsoft Visual C++ 2010 Express. Программа функционирует в консольном режиме, что упростило разработку и повысило быстродействие. Скорость накопления в общем случае ограничена скоростью работы осциллографа, USB-соединения и производительностью компьютера. Программа работает с блоками данных по 25 тысяч кривых затухания, каждая такая кривая состоит из 1024 выборок. Число кривых в блоке ограничено внутренней памятью (64 миллиона выборок), поскольку накопление ведется до её заполнения, и лишь после этого данные передаются на компьютер. В общем случае количеством выборок в блоке обратно пропорционально числу блоков, уместяющихся в памяти. Каждый блок из накопленных 25 тысяч кривых используется для расчета усредненной кривой затухания. Такие усредненные кривые, при необходимости усреднения в большем количестве, накапливаются в памяти компьютера и также усредняются, уже друг с другом, давая окончательную кривую затухания ФЛ.

Программа обеспечивает выполнение следующих функций:

- установка частоты выборки и объема выборки,
- установка параметров работы осциллографа,
- усреднение блоками по 25 тыс. кривых затухания,
- запись данных в ASCII файл,
- чтение и запись настроек в файл конфигураций.

### **2.2.3.3 Блок для проведения спектрально-временных измерений фотолюминесценции**

Для исследования процессов переноса энергии фотовозбуждения требуется регистрировать кривые затухания ФЛ в определенных, специально выбранных спектральных областях. В случае образцов с НК разного размера обычно используются наборы соответствующих стеклянных или интерференционных светофильтров. В случае исследования процесса переноса энергии внутри одной и той же полосы ФЛ, т.е. в случае переноса энергии внутри квази-монодисперсного

ансамбля НК, более удобным представляется использование перестраиваемого спектрального фильтра, основанного на светосильном монохроматоре [140]. Такая схема реализована в блоке для проведения спектрально-временных измерений ФЛ. Он позволяет проводить измерения времен затухания ФЛ внутри достаточно узких спектральных полос, ширина которых определяется входной и выходной щелями монохроматора и может варьироваться в диапазоне 1–40 нм. В данном случае излучение ФЛ фокусируется линзой с фокусным расстоянием 80 мм на входную щель монохроматора, а выделенная спектральная компонента фокусируется на фотоприемник при помощи микрообъектива.

#### **2.2.3.4 Измерения при пониженной температуре**

Для исследования спектров и времен затухания ФЛ при пониженных температурах образцы помещались в криостат Linkam THMS600 Microscope Stage, управляемый контроллером Linkam TMS94 и позволяющий проводить измерения в диапазоне температур 77–300 К с высокой точностью задания текущей температуры. Как и в экспериментах, выполняемых при комнатной температуре, возбуждение и сбор излучения ФЛ осуществлялись в 90° геометрии.

### **2.3 Создание систем нанокристаллов сульфида свинца**

#### **2.3.1 Метод создания систем нанокристаллов сульфида свинца**

НК PbS были синтезированы методом горячей инъекции [141]. В качестве реакционной среды использовались смеси октадецена, олеиламина и триоктилфосфиноксида. Реакция проводилась при температуре 70–170 °С в атмосфере аргона с использованием стандартного химического оборудования для работы в инертной атмосфере. В результате проведенного синтеза были получены НК PbS, люминесцирующих в спектральной области 0.8–1.8 мкм, со средним размером 3–8 нм и дисперсией по размерам ~ 10%, которые в дальнейшем называются квази-монодисперсными. Образцы НК сульфида свинца были

приготовлены в виде растворов в тетрахлорметане с различной концентрацией НК. Использование других стандартных для НК PbS растворителей, таких как толуол, хлороформ и гексан, оказалось невозможным в интересующем спектральном диапазоне. Это связано с тем, что указанные растворители имеют собственные полосы поглощения в ближнем ИК диапазоне, а именно обертона колебательных переходов связей C–H в области 1300–1700 нм. Это значительно осложняет анализ спектров поглощения и ФЛ или делает его вовсе невозможным.

Диаметр НК оценивался при помощи абсорбционной спектроскопии на основании выражения, полученного в работе [6] и связывающего средний диаметр НК и положение первого межзонного перехода в спектре поглощения:

$$D = (7.2 \times 10^{-10})\lambda^3 - (1.7 \times 10^{-6})\lambda^2 + (5.7 \times 10^{-3})\lambda - 0.9$$

где  $D$  – средний диаметр НК, а  $\lambda$  – длина волны, соответствующая первому максимуму в спектре поглощения. Зная средний диаметр НК, можно вычислить соответствующий коэффициент экстинкции на основании выражения, полученного в работе [3]:

$$\varepsilon = 19600 \cdot r^{2.32}$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции, а  $r$  – средний радиус НК. Тогда концентрация коллоидного раствора с НК может быть легко получена с помощью закона Бера:

$$c = \frac{A}{l \cdot \varepsilon}$$

где  $A$  – оптическая плотность в максимуме первой полосы поглощения,  $l$  – толщина образца.

В качестве пористой матрицы для инфильтрации НК была использована фильтровальная бумага 388 Grade Sartorius толщиной  $0.14 \pm 0.01$  мм. Данная фильтровальная бумага отличается отсутствием остаточных кислот и золь и любых люминесцирующих добавок. Матрица обеспечивает достаточное

пропускание в спектральном диапазоне 0.4–2.0 мкм, что позволяет проводить прецизионные измерения спектров поглощения НК PbS в широком диапазоне концентраций НК [16,142]. Истинный спектр поглощения НК может быть получен простым вычитанием опорного спектра поглощения фильтровальной бумаги из спектра поглощения образца. Такая процедура оказывается корректной поскольку для измерений используется интегрирующая сфера, позволяющей измерять спектры поглощения сильно рассеивающих образцов. Полоски фильтровальной бумаги опускались в коллоидные растворы НК на определенное время, а затем сушились в условиях окружающей среды. Спектры поглощения всех исследованных образцов показывают, что никаких изменений с НК в процессе инфильтрации не происходит, а спектр поглощения соответствует таковому в растворе тетрахлорметана.

Было обнаружено, что образцы, приготовленные при помощи данного метода, обладают хорошей однородностью оптических откликов от областей диаметром  $\sim 100$  мкм, а также демонстрируют отличную воспроизводимость спектров поглощения и ФЛ. Это продемонстрировано на рис. 2.3(а, б) для НК диаметром 4.9 нм, центры полос поглощения и ФЛ которых располагаются на длинах волн 1.2 и 1.25 мкм, соответственно.

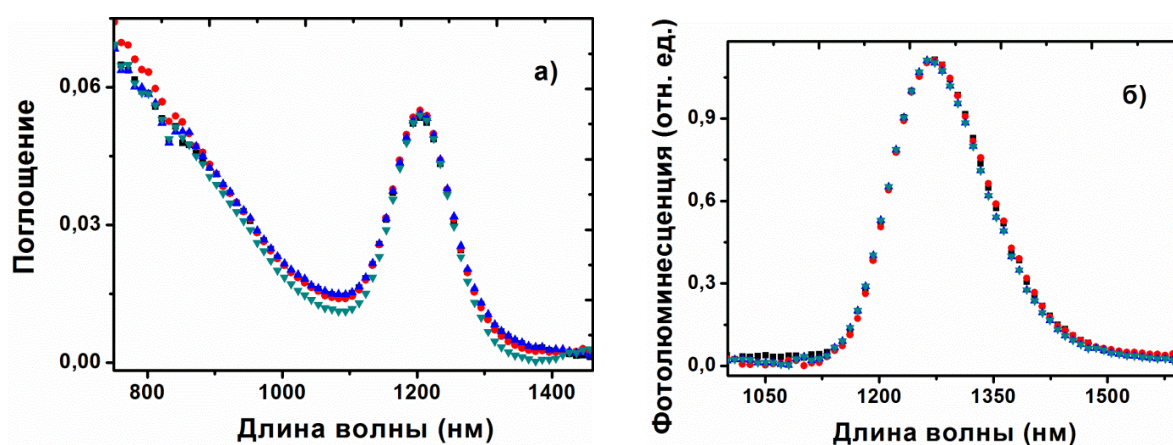


Рисунок 2.3 – а) Спектры поглощения 4 различных образцов с НК PbS диаметром 4.9 нм. б) Спектры ФЛ 4 различных областей образца с НК PbS диаметром 4.9 нм

Было обнаружено, что концентрация внедренных в пористую матрицу НК при одинаковом времени инфильтрации пропорциональна концентрации исходного коллоидного раствора. Спектры поглощения образцов, полученных при инфильтрации коллоидных растворов с концентрациями  $6 \times 10^{14}$ – $4.2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  показывают, что оптическая плотность НК в пористой матрице линейно возрастает с увеличением концентрации исходного коллоидного раствора, что показано на рис. 2.4. Это позволяет создавать образцы с известной концентрацией НК. В указанном диапазоне концентраций интенсивность ФЛ также линейно возрастает с количеством внедренных НК.

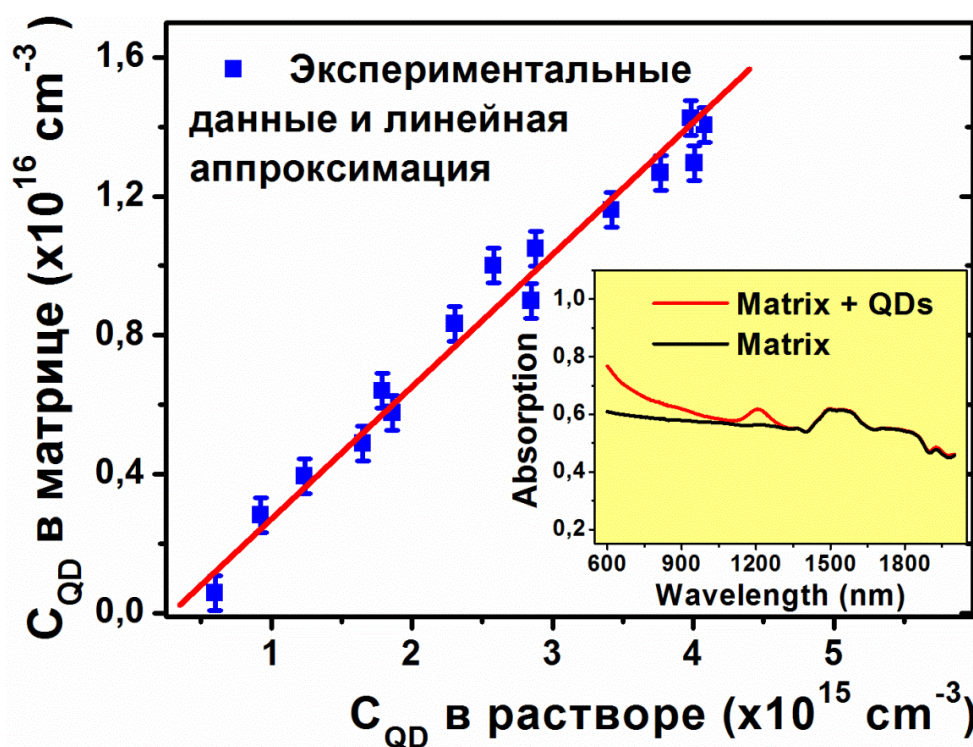


Рисунок 2.4 – Зависимость концентрации НК в пористой матрице от концентрации исходного коллоидного раствора. Вставка – спектры поглощения фильтровальной бумаги (черная линия) и фильтровальной бумаги с внедренными НК диаметром 4.9 нм (красная кривая)

После инфильтрации НК в пористую матрицу наблюдается красный сдвиг полосы их ФЛ, причем величина этого сдвига зависит от концентрации исходного



раствора (Рис. 2.5(а)). Это свидетельствует о процессе безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений внутри ансамбля квази-монодисперсных НК вследствие дисперсии синтезированных НК по размерам [143]. Так, после инфильтрации становится возможным перенос энергии от меньших НК к большиим внутри ансамбля, что свидетельствует о том, что НК в матрице располагаются в непосредственной близости друг от друга. Это подтверждается анализом ФЛ смеси НК двух разных средних размеров, для которых существует перекрытие спектра ФЛ донора (меньшие НК) и спектра поглощения акцептора (большие НК). Наблюдается значительное тушение ФЛ донора и усиление ФЛ акцептора, что свидетельствует о существовании безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений между ними. Спектры ФЛ донора, ФЛ акцептора и ФЛ их смеси в соотношении 1:1 показаны на рис. 2.5(б).

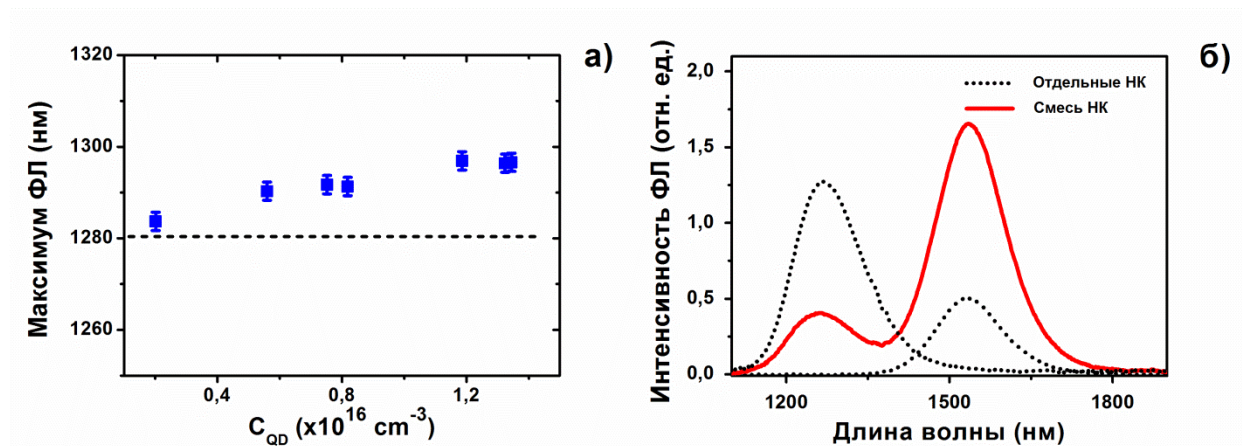


Рисунок 2.5 – а) Полоса ФЛ смещается в красную область спектра при увеличении концентрации НК в матрице. Пунктирная линия – положение центра полосы ФЛ в соответствующем коллоидном растворе. б) Спектры ФЛ донора и акцептора (пунктирные черные линии) и смеси донора и акцептора в соотношении 1:1 (сплошная красная линия)

Для образцов НК в пористой матрице, приготовленных из высококонцентрированных растворов, оказывается возможным проведение РМУ анализа. В качестве примера на рис. 2.6 показана дифрактограмма для НК



диаметром 6.4 нм, внедренных в пористую матрицу. Наличие интерференционного пика на 63 мин указывает на формирование упорядоченной плотноупакованной структуры с расстоянием между НК  $\sim 8.1$  нм, которое может быть легко получено при помощи формулы для дифракции на периодической структуре:

$$d = \frac{\lambda}{\sin \theta},$$

где  $d$  – расстояние между НК,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (0.154 нм),  $\theta$  – положение пика в дифрактограмме РМУ. Полученное среднее расстояние между НК хорошо согласуется с моделью непосредственного контакта при учете толщины оболочки из олеиновой кислоты ( $\sim 1.8$  нм). Таким образом, данный метод позволяет получать структуры из плотноупакованных НК с заданными оптическими свойствами.

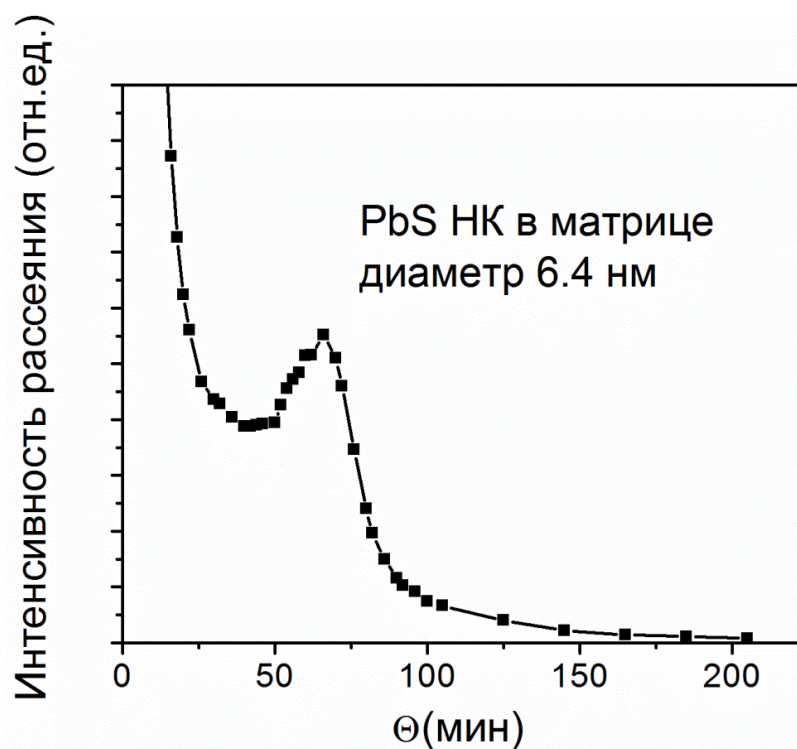


Рисунок 2.6 – РМУ дифрактограмма для 6.4 нм НК PbS, внедренных в пористую матрицу. Интерференционный пик на 63 мин свидетельствует о формировании упорядоченной структуры плотноупакованных НК

### 2.3.2 Стабильность оптических свойств нанокристаллов

Чтобы исследовать стабильность оптических свойств НК PbS в пористой матрице, были проанализированы спектры поглощения, спектры и времена затухания ФЛ сразу после приготовления образцов и спустя определенные промежутки времени. В течение времени между измерениями образцы хранились в негерметичной упаковке без воздействия какого бы то ни было освещения. Измерения, проведенные спустя 9, 15, 30 и 90 дней после приготовления показывают, что наблюдается существенный синий сдвиг и уширение полосы ФЛ для НК малого и среднего размера. На рис. 2.7(а) это продемонстрировано на примере НК PbS диаметром 4.0 нм в пористой матрице. Спустя 30 дней хранения наблюдается синий сдвиг на 100 мЭВ и уширение полосы ФЛ на 20 нм. В то же время не было обнаружено значительных изменений в спектрах ФЛ для НК наибольшего диаметра, 7.4 нм. Спустя тот же промежуток времени синий сдвиг не превышал 1 мЭВ, а уширение полосы ФЛ не превышало 4 нм. Спустя 90 дней хранения сдвиг полосы ФЛ для меньших точек достиг 300 мЭВ, а полоса первого межзонного перехода в спектрах поглощения полностью исчезла, что показано на рис. 2.7(б) для НК диаметром 4.9 нм.

В работах [132,133,144] было показано, что такое поведение спектров может быть вызвано процессом окисления поверхности НК. Окисление ведет к разрушению поверхности НК и сокращению эффективного физического размера НК, что, в свою очередь, приводит к синему сдвиг полос поглощения и ФЛ. Окисление и разрушение НК может также приводить и к увеличению дисперсии НК по размерам, о чем свидетельствует изменение ширины полосы ФЛ. Вероятно, что НК PbS, глубоко внедренные в матрицу, меньше подвержены процессу окисления. В таком случае ФЛ от существенно разрушенных НК, которые ближе к поверхности матрицы, будет накладываться на сигнал ФЛ от НК, глубоко внедренных в матрицу, что будет приводить к уширению суммарного спектра.

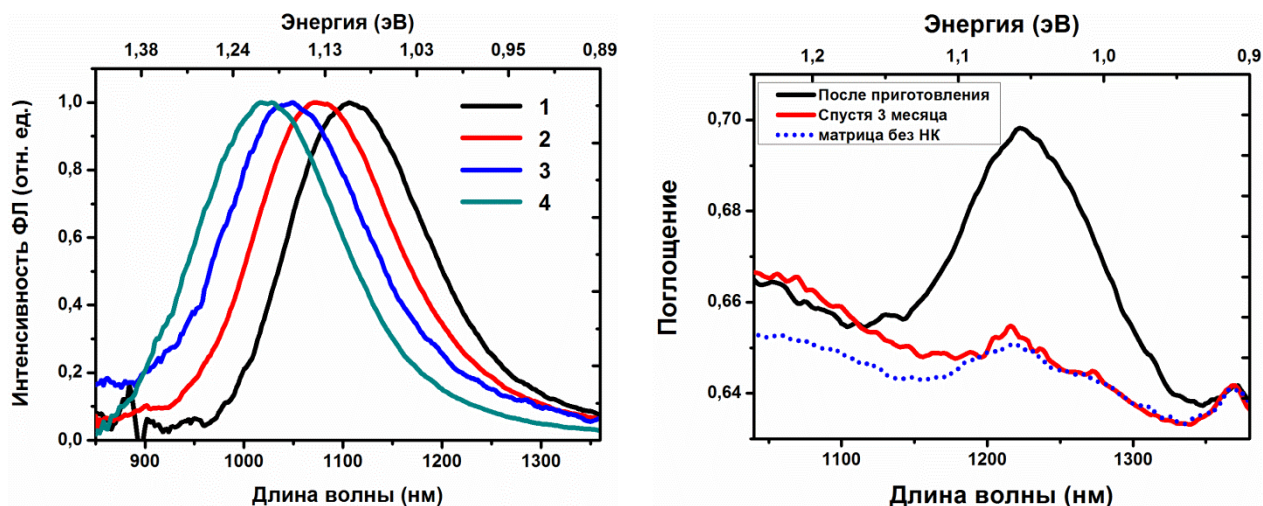


Рисунок 2.7 – (а) Синий сдвиг полосы ФЛ для НК диаметром 4.0 нм. Спектры ФЛ получены непосредственно после приготовления образца (1) и спустя 9, 15 и 30 дней хранения (кривые 2, 3 и 4, соответственно). (б) Спектр поглощения инфльтрованных в пористую матрицу PbS НК диаметром 4.9 нм после приготовления образца (черная кривая) и спустя 90 дней (красная кривая). Пунктирной линией показан спектр поглощения пористой матрицы

Более сильные изменения в спектрах ФЛ для меньших НК по сравнению с большими могут быть также вызваны особенностями электронной структуры НК PbS. Было показано, что излучательная рекомбинация возбужденной электрон-дырочной пары возможна не только через фундаментальный переход, но и через «in-gar» состояние [6] (рис. 1.2). Кроме того, ФЛ через in-gar состояние будет превалировать для меньших НК и будет давать несущественный вклад для больших НК [15]. Излучательная рекомбинация через оба этих канала будет давать вклад в суммарный спектр ФЛ, который будет состоять из двух полос: "синей", связанной с релаксацией через фундаментальный переход, и "красной", связанной с релаксацией через in-gar состояние. Крайне вероятно, что определенные поверхностные состояния ответственны за появление in-gar состояния [6,10,15,145]. Разрушение пассивации поверхности НК будет приводить к формированию дополнительных каналов безызлучательной

релаксации и ослаблению вклада красной компоненты спектра ФЛ. Таким образом, центр тяжести суммарной полосы ФЛ будет смещаться в синюю область спектра. Тот факт, что окисление является только одним из факторов, приводящих к изменению оптических свойств НК халькогенидов свинца, отмечено также в работе [146]. В рамках такой модели следует ожидать сокращения среднего времени жизни при деградации пассивирующей поверхность НК слоя. Чтобы проверить данную гипотезу, были записаны кривые затухания ФЛ НК PbS в пористой матрице диаметром 4.0 и 7.4 нм после 30 дней хранения. Обнаружено, что для 7.4 нм НК спустя 30 дней хранения время затухания ФЛ составило 45 нс, что слабо, в пределах погрешности измерений, отличается от измеренного после приготовления времени жизни 55 нс. Однако, для 4.0 нм НК время затухания ФЛ возросло с 325 до 465 нс, что противоречит предложенной модели. В то же время, данное наблюдение аргументирует в пользу преобладающего вклада окисления и сокращения диаметра в процесс изменения оптических свойств сухих НК PbS с течением времени. Действительно, полоса ФЛ 4.0 нм НК сдвигается в синюю область спектра к  $\sim 1020$  нм после 30 дней хранения, как показано на рис. 2.8. Эта величина близка к положению максимума ФЛ для 3.5 нм НК сразу после приготовления образца, которые имеют характерное время затухания ФЛ после приготовления 440 нс, что близко к времени, полученному для 4.0 нм НК спустя месяц хранения. Это подтверждает предположение о том, что окисление поверхности НК и уменьшение их эффективного физического размера имеет место.

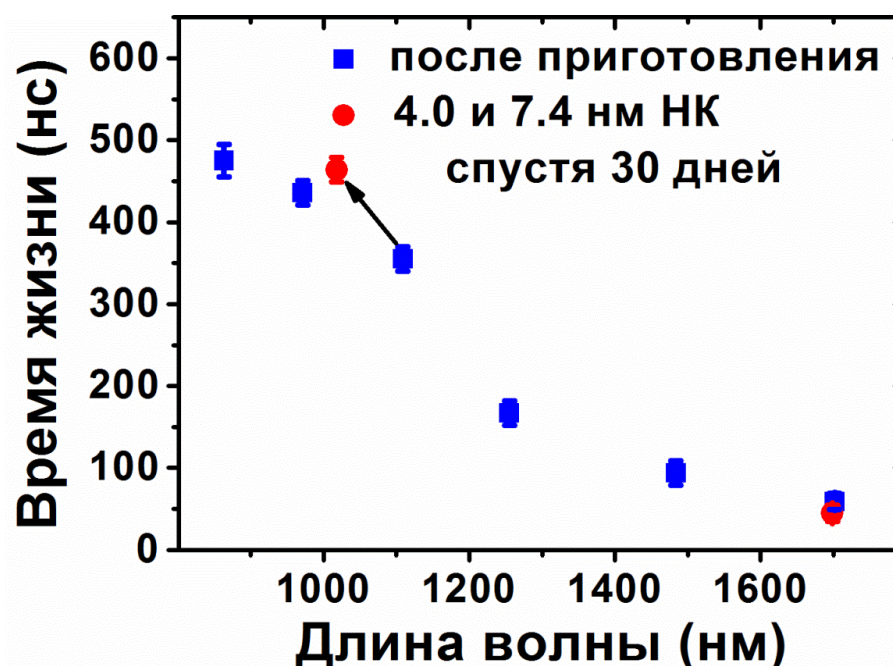


Рисунок 2.8 – Времена затухания ФЛ НК PbS разного размера в пористой матрице (синие квадраты). Красными кружками отмечены значения для 4.0 и 7.4 нм НК, спустя 30 дней хранения. Для 4.0 нм НК спустя 30 дней полоса ФЛ сдвигается в синюю область спектра на 100 мэВ, что сопровождается соответствующим увеличением времени затухания ФЛ на 140 нс

Поскольку окисление и деструкция самих НК являются главной причиной изменения оптических свойств НК, большие сдвиги полосы ФЛ для НК меньшего размера могут быть объяснены с помощью учета геометрического фактора, т.е. соотношения атомов ядра и поверхности. Очевидно, что в случае меньших НК разрушение нескольких атомных слоев приведет к более значительным изменениям оптических свойств НК. Интересно сравнить данные результаты с результатами, полученными в работе [133]. Авторы [133] показали, что для 2.9 нм PbS НК спустя месяц хранения без нагрева и освещения наблюдается синий сдвиг величиной 146 мэВ в кислородной атмосфере, а для 7.0 нм сдвиг составил лишь 54 нм. Обнаруженная авторами значительная разница в сдвигах полос ФЛ для НК разного диаметра на самом деле близка, если принять во внимание отношение их размеров. Столь отличающиеся сдвиги в действительности вызваны схожим

изменением размера НК, на 14% и 10%, соответственно, что согласуется с полученными в данной работе результатами.

## **2.4 Выводы по Главе 2.**

Подготовлена техническая база для проведения прецизионных измерений спектральных и кинетических параметров ФЛ наноструктур в ближней ИК области. Созданный экспериментальный комплекс позволяет исследовать параметры ФЛ в спектральной области 0.7–2 мкм с высоким разрешением (до 0.4 нм), и кинетические параметры ФЛ в спектральной области 0.8–1.7 мкм в диапазоне времен 10 нс – 10 мкс. Комплекс объединяет в себе несколько блоков, предназначенных для проведения различных измерений: 1) блок для спектральных измерений; 2) блок для кинетических измерений; 3) блок для спектрально-временных измерений, который позволяет спектрально разделять сигналы затухания ФЛ от НК разного размера с высокой точностью, что является особенно важным для исследования процессов безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений в системах НК разного размера и в квази-монодисперсных ансамблях НК.

Показано, что при инфильтрации коллоидных растворов НК в пористой матрице формируются ансамбли НК с высокой плотностью упаковки. Приготовленные при помощи данного метода образцы характеризуются линейной зависимостью оптической плотности интенсивности ФЛ от концентрации НК в исходном растворе и высокой однородностью.

Стабильность оптических свойств НК PbS в пористой матрице исследована для НК разного размера. Показано, что окисление поверхности НК является ключевым фактором деградации их оптических свойств с течением времени.

### **ГЛАВА 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛОВ PbS, ВНЕДРЕННЫХ В ПОРИСТУЮ МАТРИЦУ**

#### **3.1 Введение**

С тех пор, как было обнаружено, что НК PbS обладают рядом необычных оптических свойств, были предприняты многочисленные попытки теоретического и экспериментального исследования их низкоэнергетической структуры. При этом, однако, отсутствует единая модель низкоэнергетической электронной структуры НК PbS, что в значительной мере осложняет понимание экспериментально наблюдаемых эффектов и ограничивает применение НК PbS. В ряде работ было указано на существование особого энергетического уровня внутри запрещенной зоны ("in-gap" state, GS), который может быть ответственен за необычные оптические свойства НК PbS. Было показано, что электронные переходы с участием фононов с долгоживущего энергетического уровня внутри запрещенной зоны на первое возбужденное состояние НК могут объяснить наблюдаемое десятикратное сокращение времен затухания НК PbS в коллоидных растворах при увеличении диаметра НК [6,147]. Поскольку температура (наряду с величиной энергетического зазора между двумя упомянутыми энергетическими уровнями) является ключевым параметром, определяющим вероятность таких переходов, исследование ФЛ НК PbS при пониженных температурах должно дать новую информацию, необходимую для понимания физических механизмов, формирующих оптические свойства НК узкозонных полупроводников халькогенидов свинца. Кроме того, для создания устройств, использующих рабочие элементы, основанные на физических процессах в НК PbS, и работающих при пониженных температурах, особенно важной представляется информация о температурной зависимости низкоэнергетической электронной структуры НК. Для решения этой задачи необходимо проведение исследований температурных зависимостей спектральных и кинетических параметров ФЛ при пониженных температурах.

Первый детальный анализ температурной зависимости энергетической структуры НК PbS был проведен в работе [148]. Авторы показали, что температурный коэффициент полосы первого экситонного пика в спектре поглощения  $dE/dT$  для НК в режиме сильного квантового конфайнмента напрямую зависит от диаметра НК. Кроме того, значения этого коэффициента меняются в широких пределах, они отрицательны для НК наименьшего диаметра и стремятся к значению, характеризующему объемный полупроводник PbS ( $\sim 500$   $\mu\text{eV/K}$ ), для наибольших НК. Полученные в дальнейшем значения данного коэффициента для полос поглощения в НК как в органической оболочке, так и выращенных в стеклянной матрице, хорошо ложились на полученную кривую [12,145,149–151]. В то же время литературные данные о значении  $dE/dT$ , полученные из экспериментов по наблюдению низкотемпературной ФЛ, не соответствуют какой бы то ни было общей тенденции. Полученные различными группами результаты для НК диаметром  $\sim 5$  нм меняются от  $\sim 60$  [152] до  $530$   $\mu\text{eV/K}$  [153], сосредоточившись, главным образом, около оценки в  $\sim 300$   $\mu\text{eV/K}$  [12,92,154,155]. Данные значения были получены при аппроксимации полос ФЛ одной гауссовой функцией. Между тем, ряд авторов наблюдали уширение спектров ФЛ и использовали суперпозицию из нескольких гауссовых контуров для описания экспериментальных результатов. Так, в работе [151] наблюдалось появление второй компоненты в спектре ФЛ после химической обработки пленок из НК PbS. Обе компоненты в спектре обладают схожими температурными зависимостями положения максимума люминесценции. Авторы объясняют наличие второй компоненты в спектре ФЛ появлением ловушечных состояний, вызванных дефектами в пассивации поверхности НК органическими лигандами. Похожие особенности в спектрах ФЛ были отмечены авторами [145], при этом они смогли выделить три отдельные полосы люминесценции в итоговом спектре, две из которых связаны с релаксацией через энергетические уровни, образованные поверхностными дефектами. Авторы [156] объясняют появление второй компоненты в высокоэнергетической части спектра ФЛ присутствием ненасыщенных связей атомов Pb, которые формируют ловушечные донорные



состояния. В то же время, атомы S могут создавать дополнительные ловушечные акцепторные уровни, которые могут приводить к появлению дополнительной низкоэнергетической ФЛ. Появление этих энергетических уровней возможно даже в НК, пассивированных олеиновой кислотой, являющейся наиболее распространенной оболочкой, поскольку было показано, что она может не пассивировать эффективно атомы серы [157]. В подтверждение этой гипотезы было установлено, что дополнительная пассивация поверхности НК PbS тиольными соединениями приводит к существенному повышению их квантовой эффективности [158]. Важно заметить, что появление непассивированных атомов серы рассматривалось как причина появления упомянутого энергетического уровня внутри запрещенной зоны, положение и свойства которого находятся в зависимости от величины квантового конфайнмента [10]. В связи с этим, детальное исследование температурных зависимостей спектральных и кинетических параметров ФЛ НК PbS может предоставить новую информацию, которая позволит выяснить строение низкоэнергетической структуры НК PbS и установить причину необычных оптических свойств НК узкозонных полупроводников.

В данной Главе проведен анализ ФЛ нанокристаллов PbS диаметром 3.2–6.9 нм, внедренных в пористую матрицу, в диапазоне температур 77–300 К. Обнаружено, что НК разного размера обладают различными температурными зависимостями их оптических характеристик. Результаты эксперимента позволили предложить модель низкоэнергетической электронной структуры НК, в которой внутри запрещенной зоны находятся два электронных состояния с различными зависимостями их энергии от размера НК, ответственные за энергетическую релаксацию в НК. Энергетические положения этих состояний обладают качественно схожими температурными зависимостями, в то время как природа состояний предполагается различной. Нижайшее энергетическое состояние связано с релаксацией через ловушки для электронов или дырок, образованные поверхностными дефектами, в то время как более

высокоэнергетическое состояние является собственным и возникает благодаря размерно-зависимому расщеплению нижайшего экситонного состояния.

### 3.2 Детали эксперимента

НК PbS диаметром 3.2–6.9 нм были растворены в тетрахлорметане и затем внедрены в пористую матрицу. Чтобы избежать влияния безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений на анализ температурных зависимостей параметров ФЛ, концентрации исходных коллоидных растворов были одинаковыми и поддерживались на значении  $5 \times 10^{-6}$  М. Температурные зависимости были исследованы в диапазоне температур 77–300 К с шагом 25 К. Излучение He-Ne лазера мощностью 15 мВт для стационарных измерений или YLF:Nd<sup>3+</sup> лазера с мощностью 8 мВт и частотой следования импульсов 4 КГц для кинетических измерений фокусировалось в пятно диаметром  $\sim 0.1$  мм, так что поток мощности не превышал значение 15 КВт/см<sup>2</sup>. Спектральное разрешение при измерении спектров ФЛ составляло 6 нм, временное разрешение при анализе кинетики ФЛ составляло 5 нс. Кривые распада ФЛ были получены путем автоматического усреднения  $10^5$  кривых затухания. Четыре независимых измерения в случайных областях образца были выполнены при каждой температуре как для спектрального, так и для кинетического анализа ФЛ.

### 3.3 Исследование спектров поглощения и фотолюминесценции

Репрезентативная выборка спектров поглощения и ФЛ образцов НК PbS разного размера в тетрахлорметане при комнатной температуре представлена на рис. 3.1. Первый экситонный максимум в спектрах поглощения НК хорошо описывается одной Гауссовой функцией.

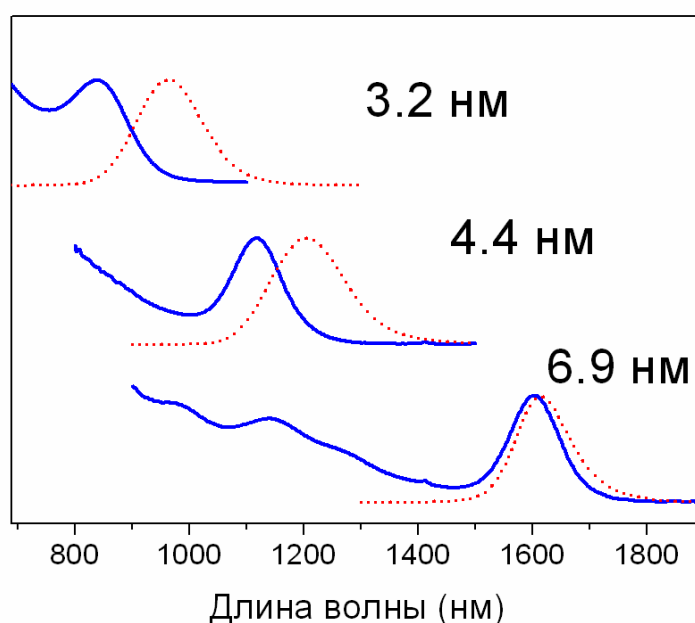


Рисунок 3.1 – Спектры поглощения и ФЛ НК PbS разного размера в тетрагидрофуране. Показаны средние размеры НК

Спектры ФЛ характеризуются стоксовым сдвигом, зависящим от размера НК. Так, при уменьшении диаметра НК от 6.9 нм до 3.2 нм стоксов сдвиг возрастает от 5 до 230 мэВ. Эта особенность вызвана существованием долгоживущего люминесцирующего уровня внутри запрещенной зоны (GS, см. схему электронной структуры НК на Рис.3.2).

В такой системе спектральные и кинетические параметры ФЛ зависят как от величины энергетического зазора  $\Delta E$  между GS и нижайшим электронным состоянием НК (1s1s), так и от температуры. В соответствии с критерием величины  $\Delta E$  можно рассмотреть три случая:

- 1)  $\Delta E$  мал, наличие уровня внутри запрещенной зоны не влияет на ФЛ свойства НК (НК диаметром 6.9 нм);
- 2)  $\Delta E$  сопоставим с  $kT$  при определенной температуре  $T$ , где  $k$  – постоянная Больцмана (НК среднего размера). В этом случае возможны переходы между состояниями 1s1s и GS как с понижением, так и повышением энергии;

3)  $\Delta E$  очень велик, излучательная рекомбинация через GS превалирует в спектрах ФЛ (НК диаметром 3.2, 3.6 нм).

Низкоэнергетическая электронная структура НК для трех описанных случаев представлена на рис.3.2.

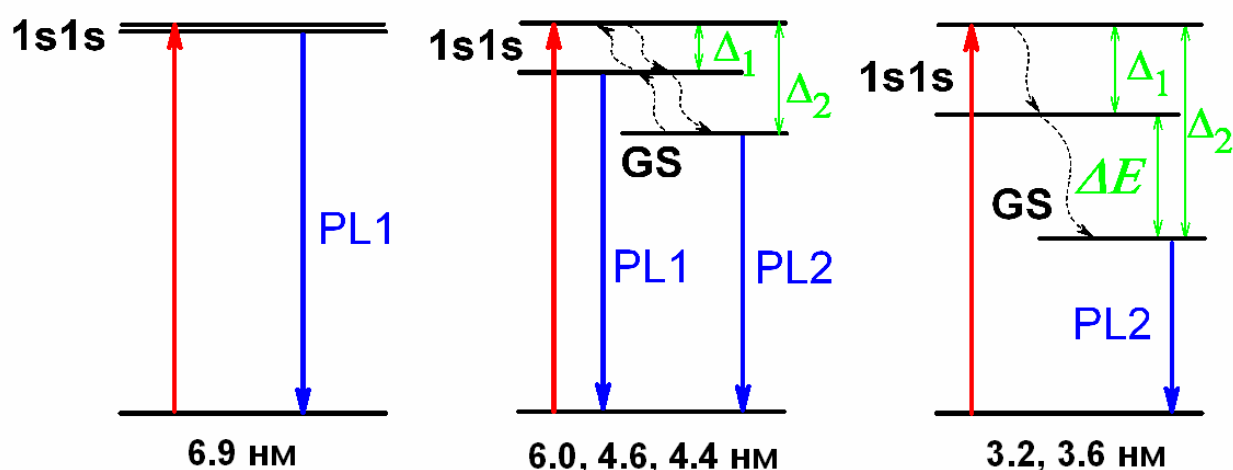


Рисунок 3.2 – Низкоэнергетическая электронная структура НК PbS разного размера (наибольшие НК,  $d = 6.9$  нм; НК среднего размера,  $d = 4.4, 4.6$  и  $6$  нм; наименьшие НК,  $d = 3.2, 3.6$  нм).  $\Delta_1$  and  $\Delta_2$  обозначают стоксов сдвиг для полос люминесценции PL1 и PL2, соответственно.  $\Delta E$  – энергетический зазор между уровнями, ответственными за полосы PL1 и PL2

Отметим, что при понижении температуры полоса ФЛ НК PbS в пористой матрице демонстрируют характерный для PbS сдвиг максимума в низкоэнергетическую сторону, сокращение ширины на полувысоте и увеличение интенсивности ФЛ.

### 3.3.1 Спектры фотолюминесценции нанокристаллов наибольшего размера

Для НК наибольшего размера (6.9 нм) полоса ФЛ хорошо описывается одной Гауссовой функцией во всем температурном диапазоне, а ширины полос поглощения и ФЛ равны. Это свидетельствует о том, что сигнал ФЛ связан только

с релаксацией через фундаментальное  $1s1s$  состояние (PL1). Температурный сдвиг положения максимума ФЛ хорошо описывается функцией Варшни [159]:

$$E_G(T) = E_G(0) + \alpha \frac{T^2}{T + \theta_D},$$

где  $E_G(0)$  – ширина запрещенной зоны при 0 К,  $\alpha$  – коэффициент температурного сдвига  $dE_G/dT$ ,  $\theta_D$  температура Дебая. Аппроксимация положения максимумов спектров ФЛ НК PbS диаметром 6.9 нм при различных температурах функцией Варшни (рис. 3.3) дает коэффициент  $\alpha$  равный  $150 \pm 5$  мкэВ/К, что хорошо согласуется со значением, полученным в работе [148] для спектров поглощения НК PbS такого же размера. Таким образом, подтверждается гипотеза о том, что в данных НК во всем диапазоне температур сигнал ФЛ связан только с релаксацией через фундаментальный переход.

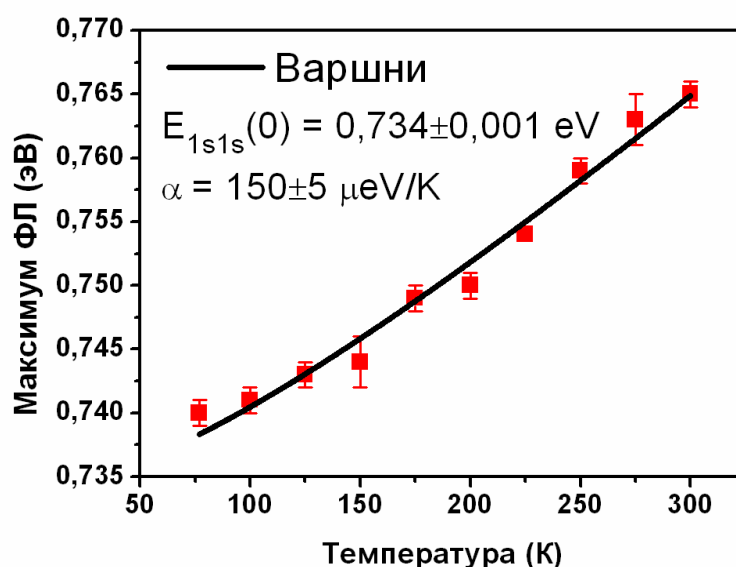


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость положения максимума ФЛ для НК диаметром 6.9 нм и ее аппроксимация функцией Варшни

### 3.3.2 Спектры фотолюминесценции нанокристаллов наименьшего размера

Для НК наименьшего размера (3.2, 3.6 нм) наличие энергетического уровня внутри запрещенной зоны играет ключевую роль, поскольку скорость безызлучательных переходов на него с  $1s1s$  состояния может быть очень высока, а

обратный переход маловероятен из-за большой величины энергетического зазора. Действительно, спектры ФЛ данных НК также хорошо описываются одной гауссовой функцией, относящейся, однако, уже к излучательной рекомбинации через GS, о чем свидетельствует большой стоксов сдвиг, уширение спектра и большие времена затухания ФЛ (PL2). Аппроксимация температурного сдвига положения максимума спектра ФЛ функцией Варшни дает значения  $\alpha$  для релаксации через ловушечные состояния. Для НК диаметром 3.2 и 3.6 нм  $\alpha$  составил  $110 \pm 10$  мкэВ/К и  $120 \pm 25$  мкэВ/К, соответственно.

### 3.3.3 Спектры фотолюминесценции нанокристаллов среднего размера

В случае НК среднего размера возможны переходы между уровнями 1s1s и GS как с понижением, так и повышением энергии. При этом скорость обратного перехода и, следовательно, вклад люминесценции через 1s1s состояние, резко падают с понижением температуры. Действительно, спектры ФЛ НК диаметром 4.4, 4.6 и 6 нм уширены и ассиметричны, для их описания требуется суперпозиция двух Гауссовых функций, PL1 и PL2, как показано на рис. 3.4. При этом вклад высокоэнергетической компоненты, связанной с релаксацией через 1s1s состояние (PL1), сокращается при понижении температуры, как и предсказывается в рамках рассматриваемой модели.

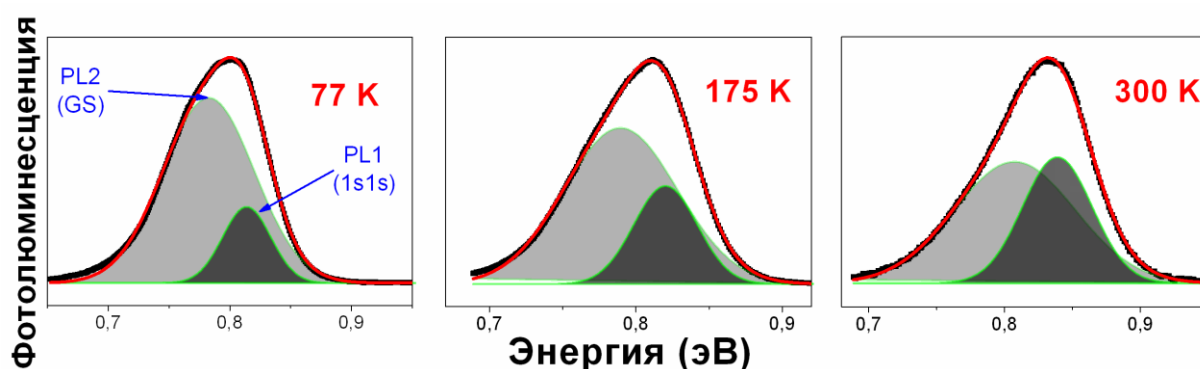


Рисунок 3.4 – Аппроксимация спектров ФЛ НК диаметром 6 нм двумя Гауссовыми функциями при различной температуре

Аналогичное разложение на две составляющие было выполнено для спектров ФЛ НК диаметром 4.4. и 4.6 нм. Оказалось, что, в отличие от спектров ФЛ в коллоидных растворах, высокоэнергетическая компонента, связанная с релаксацией через  $1s1s$  состояние, также обладает стоксовым сдвигом, зависящим от размера НК. Стоксов сдвиг ( $\Delta_1$ ) возрастает от  $5 \pm 3$  мэВ до  $53 \pm 5$  мэВ при уменьшении размера НК от 6.9 до 4.4 нм. Таким образом, кроме рассматриваемого GS внутри запрещенной зоны имеется еще одно состояние, ответственное за излучательную рекомбинацию PL1. Возможная природа этого состояния будет подробно рассмотрена ниже. Значения определенного стоксового сдвига для двух полос ФЛ для НК разного размера приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Стоксов сдвиг  $\Delta$  и температурный коэффициент  $\alpha$  для полос ФЛ PL1 и PL2 для НК PbS разного размера  $d$

| QD $d$ ,<br>нм | Макс. погл<br>(300 K), эВ | $\Delta_1$ (300 K),<br>мэВ | $\Delta_2$ (300 K),<br>мэВ | $\alpha$ (PL1),<br>мкэВ/К | $\alpha$ (PL2),<br>мкэВ/К |
|----------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $6.9 \pm 0.3$  | 0.773                     | 5                          | —                          | $150 \pm 5$               | —                         |
| $6.0 \pm 0.3$  | 0.849                     | 12                         | 46                         | $155 \pm 20$              | $120 \pm 15$              |
| $4.6 \pm 0.2$  | 1.051                     | 40                         | 94                         | $250 \pm 30$              | $135 \pm 25$              |
| $4.4 \pm 0.2$  | 1.107                     | 53                         | 104                        | $250 \pm 15$              | $140 \pm 25$              |
| $3.6 \pm 0.1$  | 1.298                     | —                          | 138                        | —                         | $120 \pm 25$              |
| $3.2 \pm 0.1$  | 1.459                     | —                          | 228                        | —                         | $110 \pm 10$              |

Для обеих полос в спектрах ФЛ была выполнена аппроксимация температурного сдвига функцией Варшни и определены соответствующие коэффициенты  $\alpha$ . Оказалось, что  $\alpha$  для полосы PL2 близки для НК разного размера, т.е.  $\alpha$  не зависит от величины квантового конфайнмента. Это может являться дополнительным свидетельством того, что данная полоса связана с рекомбинацией с участием поверхностных ловушек. Для полосы PL1, напротив,  $\alpha$

сильно зависит от размера НК. Кроме того, в отличие от зависимости, установленной для спектров поглощения [148],  $\alpha$  увеличивается с уменьшением размера НК. Это отличие свидетельствует о том, что высокоэнергетическая компонента PL1 связана с излучательной релаксацией через иное состояние внутри запрещенной зоны.

Наиболее вероятной природой этого состояния может быть размерно-зависимое расщепление нижайшего  $1s1s$  состояния, ранее наблюдавшегося при помещении НК узкозонных полупроводников в различные матрицы [151,160,161]. В качестве возможных механизмов расщепления может выступать междолинное расщепление или обменное электрон-дырочное взаимодействие [13,14], модифицированное присутствием внешних электрических полей, индуцированных поверхностно-локализованными электрическими зарядами [162,163]. Таким образом, низкоэнергетическая электронная структура НК PbS определяется одновременно несколькими эффектами: присутствием долгоживущего энергетического уровня внутри запрещенной зоны, связанного с поверхностными дефектами, и расщеплением фундаментального  $1s1s$  состояния при помещении НК в матрицу. Положение этих энергетических уровней зависит от величины квантового конфайнмента и, следовательно, размера НК, а оптические свойства определяются размером НК и соответствующей величиной энергетического зазора между уровнями, а также температурой окружающей среды.

### **3.4 Кинетика фотолюминесценции нанокристаллов разного размера**

Кривые распада ФЛ для НК наибольшего размера (6.9 нм) могут быть описаны моноэкспоненциальным законом затухания во всем диапазоне температур. Время затухания возрастает с  $\sim 80$  до  $\sim 100$  нс с понижением температуры от 300 до 77 К, что может быть вызвано ослаблением электрон-фононного взаимодействия. В данном случае, моноэкспоненциальный закон



затухания подтверждает то, что в случае НК наибольшего размера излучательная релаксация протекает только через фундаментальное  $1s1s$  состояние.

Для НК наименьшего размера, 3.2 нм, различимы две экспоненциальные составляющие. Постоянная времени одной из них увеличивается со 160 до 240 нс, другой – с 1.5 мкс до 2.1 мкс, при понижении температуры с 300 до 77 К. Появление компоненты с очень большим значением константы затухания связано с существованием долгоживущего энергетического уровня GS внутри запрещенной зоны.

В НК среднего размера также различимы только две компоненты, что свидетельствует о быстрой безызлучательной релаксации между расщепленными уровнями  $1s1s$  состояния. Таким образом, для анализа кинетики ФЛ НК PbS можно рассмотреть простую схему с двумя возбужденными состояниями, связанными между собой безызлучательными переходами. Соответствующая диаграмма приведена на рис. 3.5.

Используя формализм кинетических уравнений для населенностей энергетических уровней, получаем закон затухания для компонент ФЛ PL1 и PL2:

$$PL_{1,2} = A_{1,2}e^{-\frac{t}{\tau^+}} + B_{1,2}e^{-\frac{t}{\tau^-}},$$

где  $A_{1,2}$  и  $B_{1,2}$  – не зависящие от времени коэффициенты, а  $\tau^\pm$  определяется как:

$$\tau^\pm = 2 [ k_{01} + k_{02} \pm \sqrt{(k_{01} - k_{02})^2 + 4k_{21}k_{12}} ]^{-1},$$

где  $k_{01}$  и  $k_{02}$  включают начальные скорости безызлучательной и излучательной рекомбинаций, характеризующие PL1 и PL2, соответственно.

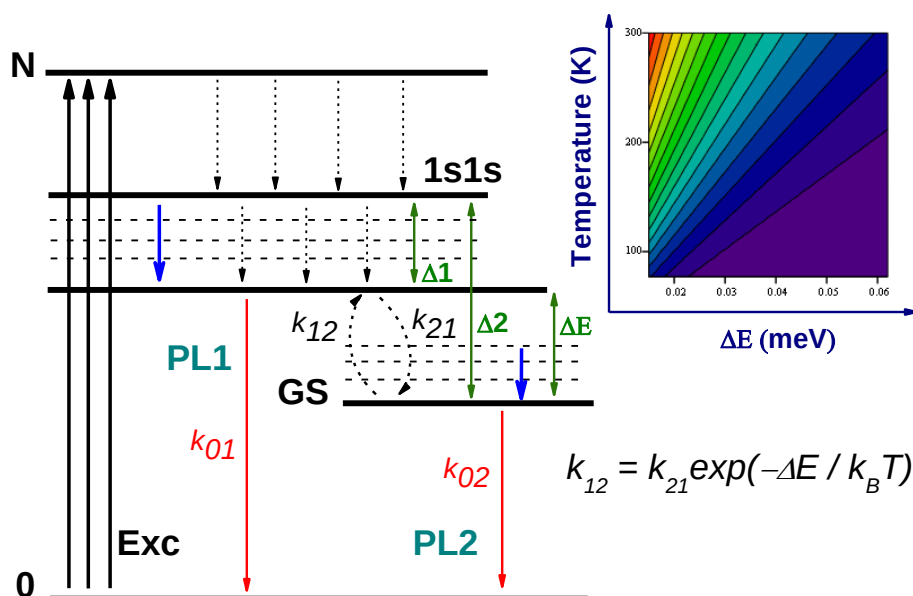


Рисунок 3.5 – Схема электронных энергетических состояний НК PbS, а также излучательных и безызлучательных переходов между ними. Расщепление 1s1s состояния ( $\Delta_1$ ) и сдвиг GS состояния ( $\Delta_2$ ) при уменьшении размера НК показаны черными пунктирными линиями. На вставке представлен расчет скорости обратного перехода с уровня GS на 1s1s в зависимости от температуры и величины энергетического зазора  $\Delta E$  между уровнями

Важно отметить следующее: 1) для всех НК, в которых присутствует эффект GS, ожидается 2-экспоненциальный закон затухания; 2) в такой системе динамика энергетической релаксации для каждого уровня определяется скоростями излучательной и безызлучательной релаксации с обоих уровней, а также скоростями безызлучательных переходов между этими уровнями. Таким образом, скорость обратного безызлучательного перехода с GS на 1s1s состояние будет в значительной степени определять динамику энергетической релаксации для НК разного размера, поскольку  $k_{12}$  существенно зависит от температуры и величины энергетического зазора (рис. 3.5). При этом  $k_{12}$  может быть выражена как:

$$k_{12} = k_{21} \exp(-\Delta E / k_B T),$$

где  $\Delta E$  величина энергетического зазора между 1s1s и GS состояниями, а  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Зависимость  $k_{12}$  и от размера НК ( $\Delta E$ ), и от температуры приводит к тому, что при понижении температуры изменяется размерная зависимость времен затухания ФЛ НК PbS. Так, обнаруженная в работе [6] пороговая размерная зависимость времен затухания будет становиться более резкой и сдвигаться в сторону НК меньшего размера, что проиллюстрировано на рис. 3.6.

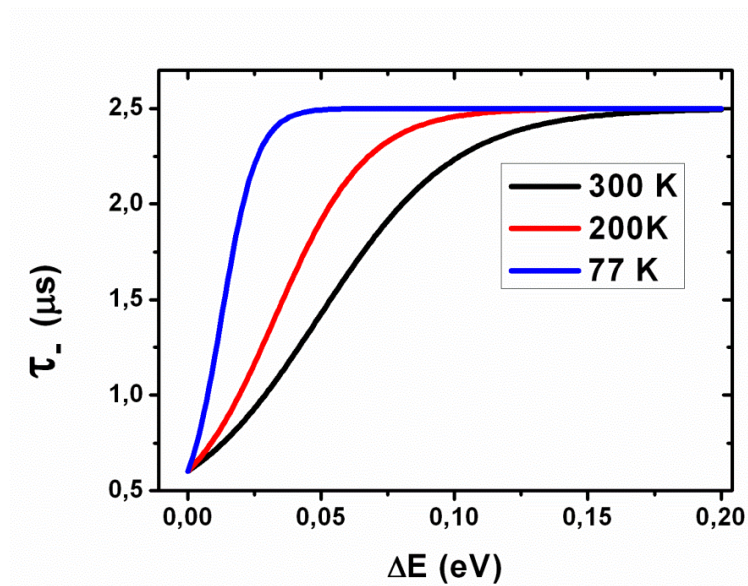


Рисунок 3.6 – Сдвиг размерной зависимости времени затухания ФЛ НК PbS (медленная компонента, PL2)

### 3.5 Температурная зависимость времен затухания фотолюминесценции нанокристаллов

Справедливость рассмотренной модели была проверена на примере температурной зависимости динамики энергетической релаксации НК PbS диаметром 4.4 нм. В НК данного размера время затухания быстрой компоненты возрастает с  $78 \pm 2$  до  $100 \pm 4$  нс, а время затухания медленной компоненты – с  $315 \pm 5$  до  $590 \pm 10$  нс при понижении температуры с 300 до 77 К. Поскольку два энергетических уровня характеризуются различными коэффициентами температурного сдвига  $\alpha$ ,  $\Delta E$  сокращается с 51 до 32 meV с понижением

температуры. Анализ предложенной модели показывает, что  $\tau^+$  слабо зависит от температуры и определяется, в основном, большей скоростью рекомбинации  $k_{01}$ . В то же время  $\tau^-$  изменяется в широком диапазоне. Для моделирования скоростей релаксации в НК диаметром 4.4 нм можно воспользоваться начальным значением  $k_{01}=1.2\times 10^7 \text{ c}^{-1}$  для НК диаметром 6.9 нм, отражающем в чистом виде релаксацию через 1s1s состояние для этих НК. Результат моделирования представлен на рис. 3.7.

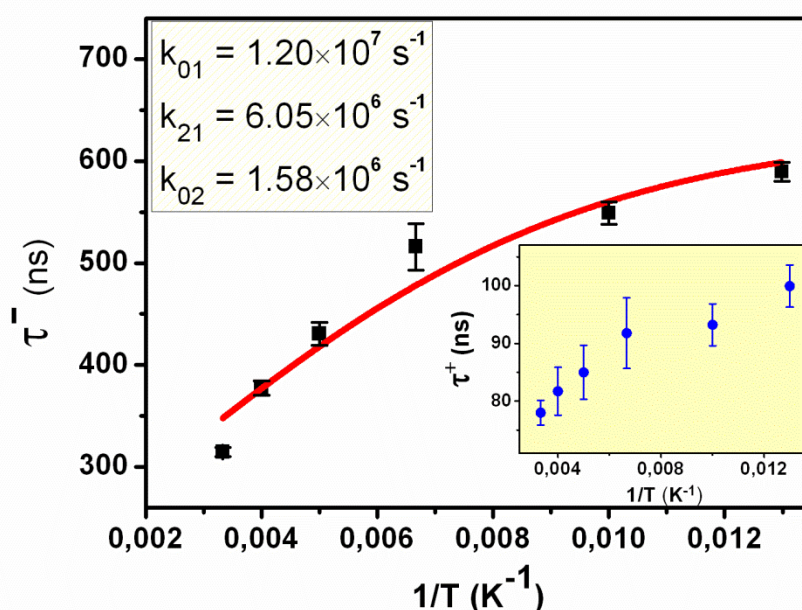


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости медленной и быстрой (представлена на вставке) компонент энергетической релаксации в НК PbS диаметром 4.4 нм.

Красная кривая – расчет для медленной компоненты  $\tau^-$  при начальном параметре  $k_{01}=1.2\times 10^7 \text{ c}^{-1}$ .

Можно заметить, что рассчитанная температурная зависимость медленной компоненты энергетической релаксации  $\tau^-$  хорошо описывает экспериментальные данные. Расчет быстрой компоненты  $\tau^+$  дает значения скорости затухания  $\sim 55\text{--}57$  нс, что немного меньше экспериментально зарегистрированного  $78\text{--}100$  нс. Необходимо заметить, что при моделировании не учитывается естественная зависимость начальных скоростей рекомбинации от температуры, вызванная

изменением электрон-фононного взаимодействия. Так, этот эффект приводит к изменению времени жизни ФЛ НК диаметром 6.9 нм на 20 нс при изменении температуры в указанном диапазоне. Схожее изменение наблюдается и для быстрой компоненты в НК диаметром 4.4 нм, которое не было учтено при моделировании. Кроме того, начальное значение  $k_{01}$  для НК диаметром 4.4 может существенно отличаться от такового для НК диаметром 6.9 нм, использованного для расчета. С другой стороны, невозможно оценить начальное время излучательной релаксации через 1s1s состояние для НК диаметром 4.4 нм из-за присутствия эффекта “in-gap” состояния. С учетом указанных оговорок, предложенная модель хорошо описывает температурную зависимость динамики энергетической релаксации в НК PbS, в которых излучательная релаксация протекает через 1s1s и GS состояния.

### 3.6 Выводы по Главе 3

Впервые проведено исследование температурных зависимостей спектральных и кинетических параметров ФЛ НК PbS с диаметрами в области 3.2–6.9 нм в диапазоне температур 77–300 К. Показано, что в НК PbS наибольшего размера во всем диапазоне температур излучательная рекомбинация протекает через фундаментальное 1s1s состояние нанокристалла, а её затухание описывается моноэкспоненциальной зависимостью. Коэффициент характерного температурного сдвига полосы ФЛ совпадает с известным из литературных данных коэффициентом для полосы поглощения НК данного размера. В НК наименьшего размера излучательная рекомбинация идет через долгоживущий энергетический уровень внутри запрещенной зоны. Другая величина коэффициента температурного сдвига и большие времена жизни дают основания предположить, что это энергетическое состояние соответствует поверхностным дефектам. В НК среднего размера, где энергетический зазор между 1s1s и GS состояниями сопоставим с  $kT$ , спектры ФЛ состоят из двух компонент. Анализ стоксового сдвига и коэффициентов температурного сдвига показал, что в таких

НК излучательная релаксация протекает как через GS состояние, так и через расщепленное  $1s1s$  состояние. Таким образом, низкоэнергетическая электронная структура НК PbS при помещении их в матрицу сильно видоизменяется. Характерным является расщепление фундаментального состояния в результате обменного взаимодействия, модифицированного присутствием внешних электрических полей, индуцированных поверхностно-локализованными электрическими зарядами. Положение  $1s1s$  и GS энергетических уровней зависит от величины квантового конфайнмента и, следовательно, размера НК, поэтому их спектры поглощения и люминесценции определяются размером НК и соответствующей величиной энергетического зазора между уровнями, а также температурой окружающей среды.

Проведен анализ кинетики ФЛ НК разного размера в диапазоне температур 77–300 К. Показано, что для всех НК, в которых излучательная релаксация протекает через  $1s1s$  и GS состояния, ожидается 2-экспоненциальный закон затухания, причем динамика энергетической релаксации для каждого уровня определяется скоростями излучательной и безызлучательной релаксации с обоих уровней, а также скоростями безызлучательных переходов между этими уровнями. Рассмотрено влияние температуры на размерную зависимость времен жизни ФЛ НК PbS. При помощи формализма кинетических уравнений для населенностей энергетических уровней получены аналитические выражения для описания закона затухания с двух люминесцирующих уровней. Предложенная модель позволяет описывать также температурные зависимости энергетической релаксации, что было показано на примере нанокристаллов с диаметром 4.4 нм с двумя излучающими состояниями с зависящим от температуры энергетическим зазором между ними.

## **ГЛАВА 4. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЙ ВНУТРИ КВАЗИ-МОНОДИСПЕРСНОГО АНСАМБЛЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ PbS**

### **4.1 Введение**

Возрастающий интерес к полупроводниковым НК привел к открытию необычных свойств ансамблей НК. Было обнаружено, что оптические свойства ансамблей критическим образом зависят от плотности и типа упаковки НК [98]. Варьирование концентрации НК в таких ансамблях может быть использовано для оптимизации их ФЛ свойств [91,124]. Наиболее часто механизмом, вызывающим изменения оптических свойств ансамбля НК является процесс безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений. Например, безызлучательный перенос энергии может увеличить квантовый выход ФЛ в квази-мономодисперсных ансамблях НК с узким распределением по размерам в случае, когда НК находятся рядом друг с другом и энергия захваченных в ловушки электронных возбуждений может быть безызлучательно передана соседнему НК с последующей излучательной рекомбинацией [123,124]. Особый интерес вызывают самоорганизующиеся СР из НК [99,104,122,164]. Такие структуры могут формироваться из полупроводниковых, металлических и магнитных нанокристаллов на различных подложках и в матрицах. Исследование СР из НК является перспективным направлением дальнейшего развития нанофотоники.

В данной Главе исследован процесс переноса энергии фотовозбуждений внутри квази-мономодисперсного ансамбля НК PbS с достаточно узкой дисперсией НК по размерам. Показано, что процесс переноса энергии от меньших к большим НК внутри ансамбля приводит к фундаментальным изменениям размерной зависимости времен затухания ФЛ. Продемонстрирована связь между эффективностью переноса энергии и структурной самоорганизацией НК в пористой матрице.

## 4.2 Детали эксперимента

Были синтезированы НК PbS со средним диаметром 4.6 нм и дисперсией по размерам ~10%. НК были инфильтрованы в пористую матрицу из коллоидных растворов с различной концентрацией так, что средняя концентрация НК по объему матрицы варьировалась в диапазоне  $(1.2\text{--}2.8) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Для измерений времен затухания ФЛ на разных длинах волн в полосе люминесценции ансамбля НК выделялось 5 узких спектральных полос шириной 40 нм, как показано на рис. 4.1. Центры указанных полос находились на длинах волн 1140, 1200, 1260, 1320 и 1380 нм. Для всех образцов были получены кривые затухания ФЛ в полосах 1, 3 и 5; для образцов с наибольшей, наименьшей и средней концентрациями кривые затухания ФЛ также записаны в полосах 2 и 4.

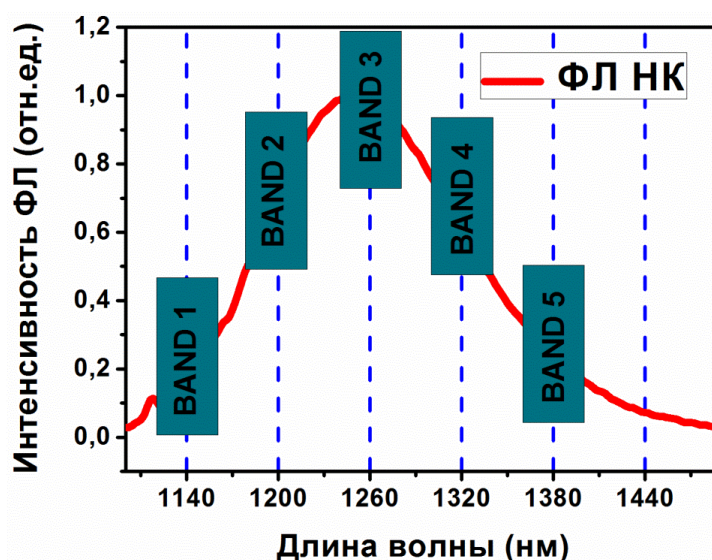


Рисунок 4.1 – Выделение спектральных полос шириной 40 нм в спектре ФЛ НК для проведения измерений кинетики ФЛ со спектральной селекцией

ФЛ возбуждалась импульсным лазерным излучением на длине волны 527 нм с энергией в импульсе 5 мкДж и частотой повторения импульсов 4 кГц. Таким образом, плотность мощности возбуждающего излучения не превышала  $0.01 \text{ кВт/см}^2$ , что на 2 порядка меньше плотности мощности, необходимой для насыщения поглощения [154].



### 4.3 Поглощение и фотолюминесценция в квази-монодисперсных ансамблях нанокристаллов

Спектры поглощения и ФЛ коллоидного раствора НК в тетрахлорметане с максимумами на длинах волн 1185 нм и 1255 нм, соответственно, приведены на рис. 4.2 (а). Поскольку существует перекрытие спектров поглощения и ФЛ, возможен процесс резонансного безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений внутри квази-монодисперсного ансамбля НК.

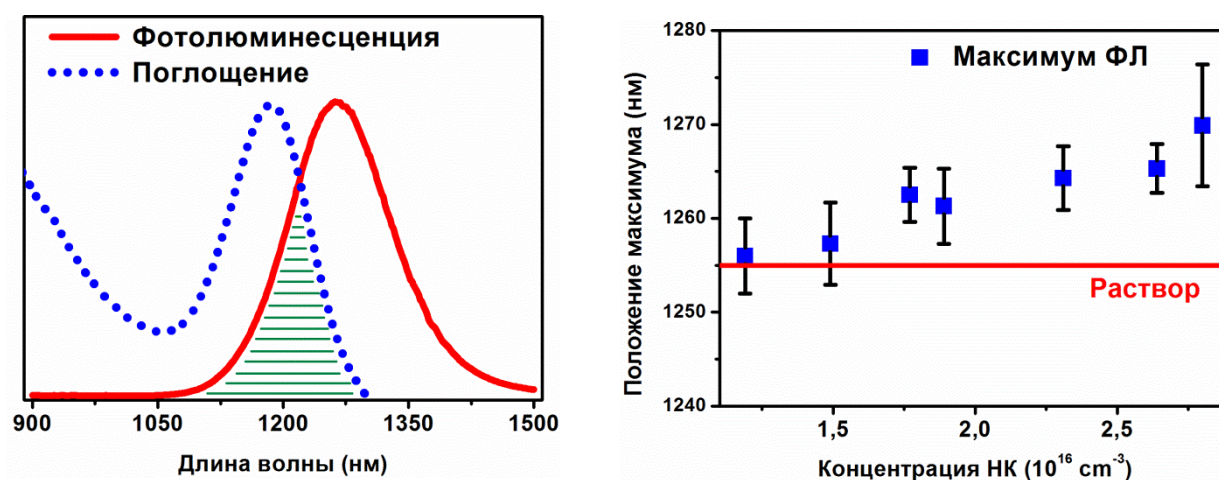


Рисунок 4.2 – а) Нормированные спектры поглощения (синяя пунктирная линия) и ФЛ (красная сплошная линия) коллоидного раствора 4.6 нм НК PbS в тетрахлорметане. б) зависимость величины красного сдвига полосы ФЛ от концентрации НК в пористой матрице

Действительно, исследуемые образцы показывали зависящий от концентрации НК красный сдвиг максимума полосы ФЛ, что свидетельствует о переносе энергии от меньших НК к большим внутри ансамбля [143]. Зависимость величины красного сдвига полосы ФЛ от концентрации НК в пористой матрице показана на рис. 4.2(б).

#### 4.4 Эффективность переноса энергии в квази-монодисперсных ансамблях нанокристаллов

На рис. 4.3 в качестве примера показаны кривые затухания ФЛ для образца с наибольшей концентрацией НК в матрице,  $2.8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Все кривые могут быть хорошо описаны 2-экспоненциальным законом затухания. В каждой выделенной спектральной полосе было вычислено среднее время затухания ФЛ:

$$\tau_{av} = \frac{\sum_i I_i \tau_i^2}{\sum_i I_i \tau_i},$$

где  $I_i$  и  $\tau_i$  – амплитуды и времена затухания  $i$ -й компоненты, соответственно, которое является интегральной характеристикой энергетической релаксации фотовозбужденных нанокристаллов. Среднее время затухания, вычисленное в каждой выделенной спектральной полосе, показано на вставке к рис. 4.3.

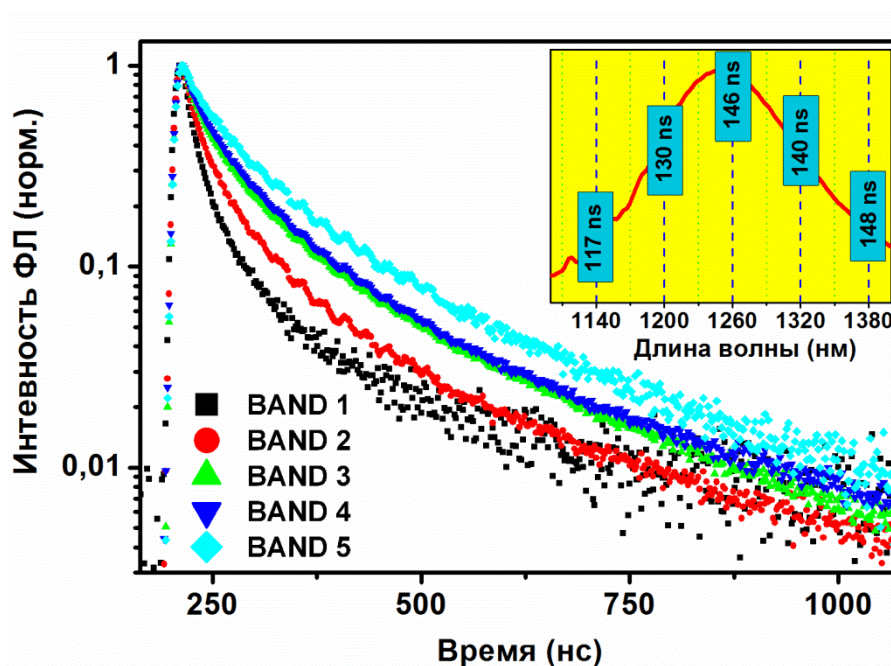


Рисунок 4.3 – Кривые затухания ФЛ для образца с концентрацией НК в матрице  $2.8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , полученные в спектральных полосах 1–5. На вставке указано среднее время затухания, вычисленное в каждой выделенной спектральной полосе

Видно, что времена затухания ФЛ возрастают с увеличением длины волны регистрации, т.е., увеличением диаметра НК. Такая зависимость противоречит

ранее установленной размерной зависимости времен затухания ФЛ для НК PbS в коллоидных растворах и в пористой матрице [6,16]. На рис. 4.4(а) показаны вычисленные времена затухания ФЛ для образцов с различной концентрацией. Видно, что для образца с минимальной концентрацией времена затухания ФЛ, как и ожидалось, возрастают с уменьшением размера НК, в то время как для образца с наибольшей концентрацией наблюдается обратная зависимость. При средних концентрациях НК не наблюдается существенной разницы между временами затухания, измеренными в различных спектральных полосах. Для наименьших НК (их ФЛ соответствует полосе 1) наблюдается сильное сокращение времени затухания ФЛ с увеличением концентрации НК в пористой матрице. В противоположность этому, для наибольших НК (их ФЛ соответствует полосе 5) времена затухания слабо зависят от концентрации. Эти особенности могут быть объяснены, если учесть эффект переноса энергии фотовозбуждений внутри квази-монодисперсного ансамбля НК в пористой матрице, который схематично показан на рис. 4.4(б). Перенос энергии наиболее сильно сказывается на наименьших НК, которые вносят вклад в синюю часть спектра ФЛ, поскольку они могут выступать только в качестве доноров энергии. Эти НК отдают свою энергию другим НК в ансамбле, с большим размером, что приводит к сокращению их собственного времени жизни. ФЛ НК среднего и тем более большего размера не может быть потушена столь же эффективно, кроме того, они могут выступать и в качестве доноров, и в качестве акцепторов энергии. Поэтому ожидается меньшее изменение времен затухания с увеличением размера НК, что подтверждается экспериментально.

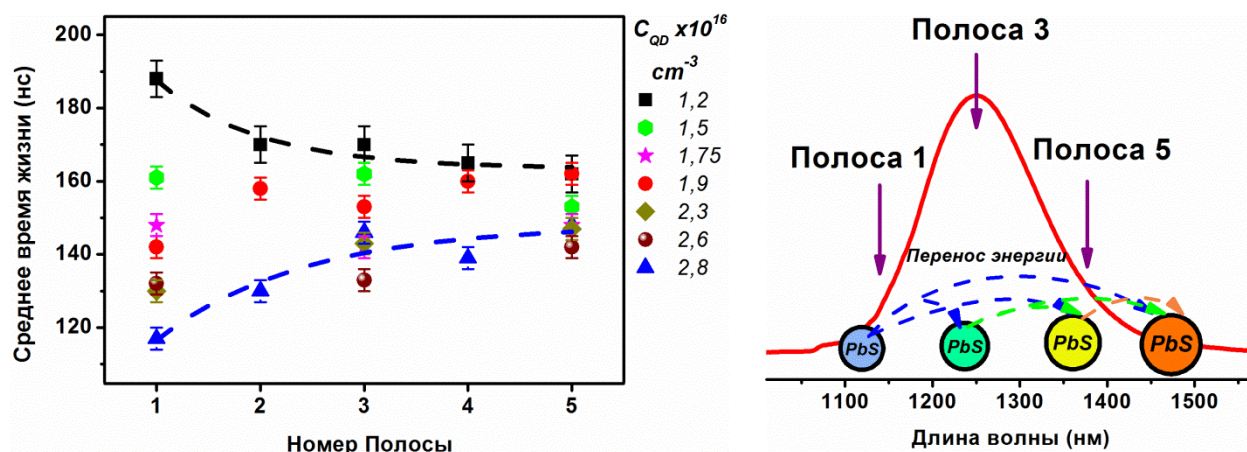


Рисунок 4.4 – а) Вычисленные времена затухания ФЛ для образцов с различной концентрацией. б) Схема резонансного безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений внутри квази-монодисперсного ансамбля НК

Можно предположить, что процесс безызлучательного переноса энергии отсутствует или незначителен при наименьшей концентрации НК, поскольку красный сдвиг максимума полосы ФЛ пренебрежимо мал. Тогда можно использовать время затухания ФЛ в полосе 1 для соответствующего образца как чистое время жизни доноров (в отсутствии акцептора),  $\tau_D$ . Тогда для остальных образцов эффективность процесса переноса энергии внутри квази-монодисперсного ансамбля НК может быть оценена как:

$$E = 1 - \frac{\langle \tau_{DA} \rangle}{\langle \tau_D \rangle}$$

где  $\tau_{DA}$  – время затухания ФЛ в полосе 1 для образцов с большей концентрацией НК в матрице. Времена затухания ФЛ в полосе 1 для всех образцов и вычисленная эффективность переноса энергии как функция концентрации НК показаны на рис. 4.5.

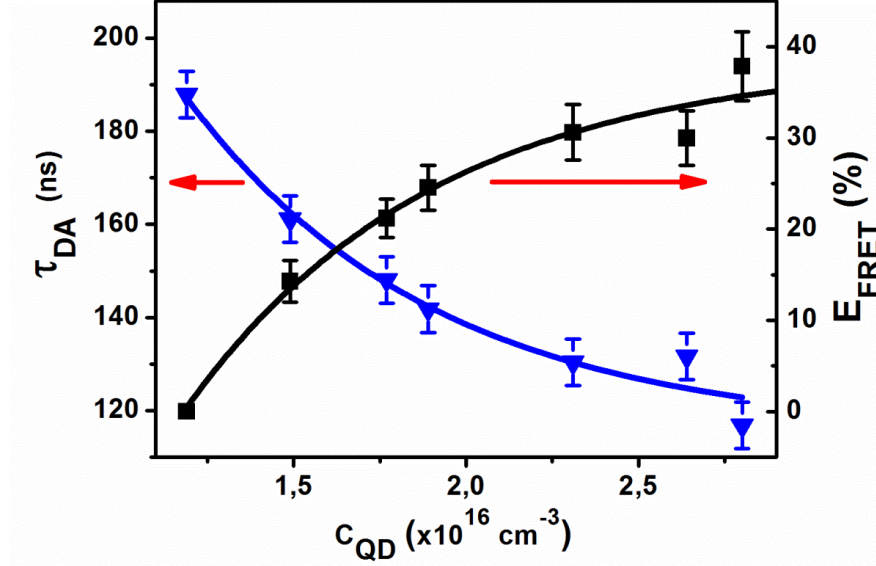


Рисунок 4.5 – Времена затухания ФЛ в полосе 1 ( $\tau_{DA}$ ) и оцененная эффективность переноса энергии фотовозбуждения ( $E_{FRET}$ ) для всех исследованных образцов

Как видно из рис. 4.5, эффективность переноса энергии достигает насыщения около 35% при концентрации НК примерно  $2.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Как известно, эффективность переноса энергии связана со средним расстоянием между НК-донором и НК-акцептором ( $R_{DA}$ ) следующим выражением:

$$E_{FRET}(R_{DA}) = \frac{R_F^6}{R_F^6 + R_{DA}^6},$$

где  $R_F$  – радиус Ферстера, который может быть получен путем интегрирования площади перекрытия спектров поглощения и люминесценции (рис. 4.2(a)):

$$R_F^6 = \frac{9000 \ln 10 k^2 Q_D}{128 \pi^2 n^4 N} \int I_D(v) \varepsilon_A(v) v^{-4} dv,$$

где  $k_2 = 2/3$  – ориентационный фактор,  $Q_D = 0.2$  – квантовый выход донора,  $n = 1.5$  – показатель преломления среды,  $N$  – постоянная Авогадро,  $I_D(v)$  и  $\varepsilon_D(v)$  спектры испускания и поглощения НК, соответственно. Для исследуемой системы нанокристаллов радиус Ферстера составляет  $R_F = 5.7$  нм, и соответствующее



расстояние между нанокристаллами  $R_{DA} = 6.4$  нм может быть вычислено из дистанционной зависимости эффективности переноса энергии  $E_{FRET}(R_{DA})$ .

#### **4.5 Образование упорядоченных структур из нанокристаллов сульфида свинца в пористой матрице**

Наблюдаемое насыщение эффективности переноса энергии может быть объяснено формированием плотноупакованного ансамбля НК в матрице. Действительно, известно, что НК PbS могут формировать упорядоченные структуры на различных подложках [100,165]. В Главе 2 было показано, что НК PbS могут формировать упорядоченные структуры и в используемой пористой матрице. В работе [122] для НК PbS показано, что степень упорядоченности системы НК повышается с увеличением концентрации НК. Процесс самоорганизации может состоять из нескольких стадий. Вначале НК формируют кластеры, состоящие из нескольких частиц. Затем кластеры растут, а их число и размер увеличивается с увеличением концентрации НК. Это сопровождается постепенным ростом эффективности переноса энергии фотовозбуждений между НК внутри ансамбля до значения, соответствующего формированию плотноупакованной структуры [106] в порах матрицы со средним расстоянием между нанокристаллами  $R = 6.4$  нм. Когда такая структура сформирована, оптические свойства и эффективность переноса не могут далее зависеть от концентрации НК. Таким образом, насыщение эффективности переноса может свидетельствовать о формировании плотноупакованной упорядоченной структуры в пористой матрице. Данное предположение подтверждается данными РМУ анализа.

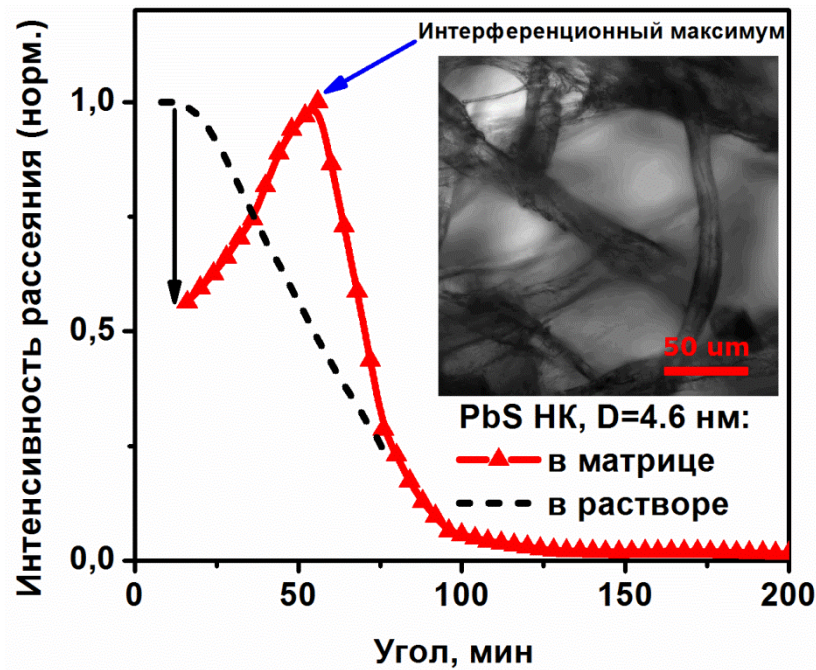


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма, полученная с помощью техники РМУ для НК PbS диаметром 4.6 нм в пористой матрице при концентрации НК  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  (красная сплошная линия). Дифрактограмма для этих НК в коллоидном растворе показана черной пунктирной линией. Вставка – изображение пористой матрицы с внедренными НК PbS, полученное с помощью конфокального микроскопа Carl Zeiss LSM 710 в режиме на просвет

К сожалению, из-за относительно низкой концентрации НК  $\sim 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  нам не удалось получить независимых данных о формировании упорядоченной структуры из НК PbS в исследуемых образцах с использованием техники РМУ, из-за интенсивного рассеяния матрицей. Однако, для образцов с более высокой,  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , концентрацией дифрактограмма РМУ (рис. 3.6) показывала ярко выраженный интерференционный пик на 55 мин, свидетельствующий о формировании упорядоченной структуры со средним расстоянием между НК  $6.3 \pm 0.5 \text{ нм}$ . Данное значение прекрасно согласуется с полученным оптическими методами. Расстояние между НК для сильно концентрированного образца, оцененное с помощью РМУ анализа, крайне близко таковому для образца с более низкой концентрацией, полученному с помощью ФЛ анализа. Следовательно,

анализ процесса переноса энергии фотовозбуждений может дать информацию о формировании упорядоченной структуры в области концентраций, в которой техника РМУ еще не может быть применена напрямую.

#### **4.6 Выводы по Главе 4**

Показано, что безызлучательный резонансный перенос энергии фотовозбуждений между НК разного размера внутри квази-монодисперсного ансамбля приводит к значительным изменениям оптических свойств НК. В частности, он приводит к изменению размерной зависимости времен затухания ФЛ.

Эффективность безызлучательного резонансного переноса энергии постепенно увеличивается при повышении концентрации НК вплоть до значения, соответствующего формированию упорядоченной плотноупакованной структуры из НК PbS в пористой матрице.



## ГЛАВА 5. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЙ МЕЖДУ НАНОКРИСТАЛЛАМИ PbS РАЗНОГО РАЗМЕРА

### 5.1 Введение

Новой платформой для создания современных элементов солнечных батарей становятся структуры, состоящие из полупроводниковых НК разного размера. В таких структурах НК наносятся послойно, создавая каскадную структуру энергетических зон [126]. Во-первых, это обеспечивает более эффективное использование энергии солнечного излучения, поскольку минимизируются тепловые потери. Во-вторых, процесс безызлучательного переноса энергии между НК разного размера позволяет не только направленно концентрировать энергию солнечного излучения, но и повышать общую эффективность устройства за счет использования захваченных в ловушки носителей зарядов [123,125–127]. Так, усиление сигнала ФЛ было продемонстрировано для каскадных структур, состоящих из НК CdTe [123], CdSe/ZnS [124] и PbS [105,166]. Тщательный подбор химического состава, оптимизация энергетической структуры и пространственного распределения НК предвещает дальнейшее усовершенствование фотовольтаических элементов для солнечной энергетики на базе НК.

Для достоверного прогноза использования систем с плотной упаковкой нанокристаллов PbS в элементах солнечных батарей, необходимым условием является исследование процесса переноса энергии фотовозбуждения между НК разного размера. О тех или иных проявлениях переноса энергии сообщалось для квази-монодисперсных ансамблей НК PbS [92,93,102], для пар НК PbS разного размера [92,93], сверхрешеток [99] и каскадных многослойных структур [105], состоящих из НК PbS разного размера.

Как было показано в Главе 3, НК PbS обладают уникальной энергетической структурой, включающей долгоживущее GS состояние, энергетическое положение и время жизни которого сильно зависят от размера НК. Хотя влияние

GS на динамику энергетической релаксации внутри одиночных НК очевидно, его роль в процессе переноса энергии в плотноупакованных структурах НК до сих пор была не известна.

В ряде работ отмечалось, что некоторые состояния внутри запрещенной зоны, образованные, вероятно, поверхностными дефектами, могут принимать участие в процессе безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений между НК PbS [92,105], однако данных об изменении динамики энергетической релаксации, однозначно свидетельствующих об этом не было представлено. С другой стороны, в том случае, если в процессе переноса энергии задействовано GS состояние в НК-доноре энергии, можно ожидать существенное увеличение времени жизни НК-акцептора энергии. Подобное замедление релаксационных процессов внутри НК позволит существенно повысить эффективность фотовольтаического элемента на основе смеси НК разного размера.

В данной главе проведен анализ оптических свойств парных и тройных смесей случайно расположенных НК PbS разного размера, внедренных в пористую матрицу с высокой степенью упаковки, допускающей эффективный безызлучательный перенос энергии фотовозбуждений, методами стационарной и кинетической ФЛ спектроскопии. В таких системах НК наименьшего размера могут выступать только в качестве доноров энергии ( $\text{НК}^{\text{Д}}$ ), наибольшего размера – только в качестве акцепторов энергии ( $\text{НК}^{\text{А}}$ ), а НК среднего размера – и в качестве доноров, и в качестве акцепторов энергии. Кроме типичных проявлений процесса переноса энергии, а именно, уменьшения интенсивности ФЛ и сокращения времени жизни  $\text{НК}^{\text{Д}}$  одновременно с увеличением интенсивности ФЛ  $\text{НК}^{\text{А}}$ , было обнаружено значительное увеличение времени жизни люминесценции  $\text{НК}^{\text{А}}$  вплоть до соответствующих времен для  $\text{НК}^{\text{Д}}$ . Увеличение времени затухания ФЛ  $\text{НК}^{\text{А}}$  объясняется безызлучательным переносом энергии фотовозбуждений с долгоживущего уровня внутри запрещенной зоны  $\text{НК}^{\text{Д}}$ , которое в данной ситуации играет роль, аналогичную долгоживущему триплетному состоянию при термически-активированной замедленной флуоресценции в молекулярных

системах. Подобный эффект можно интерпретировать как FRET-активированную замедленную флуоресценцию в системах плотноупакованных НК PbS разного размера.

## 5.2 Детали эксперимента

НК со средними диаметрами 3.5, 4.6 и 6.0 нм (НК1, НК2, НК3) были приготовлены в виде растворов в тетрахлорметане в различных концентрациях в диапазоне  $1-7 \times 10^{-6}$  М. Затем были приготовлены растворы парных и тройных смесей НК в различных концентрационных соотношениях и опорные образцы для сравнения с НК одного размера. Для каждого эксперимента концентрация НК каждого размера в опорных образцах и смесях НК поддерживалась постоянной. Это позволяет исключить из рассмотрения процесс переноса энергии фотовозбуждения между НК внутри квази-монодисперсного ансамбля, рассмотренный в Главе 4. Затем из соответствующих растворов были приготовлены образцы НК в пористой матрице. Таким образом, в каждом эксперименте рассматривалось 7 образцов, включающих опорные образцы (S1, S2, S3), парные смеси (S12, S13, S23) и тройную смесь (S123), как указано в Табл. 5.1. Для возбуждения спектров ФЛ использовалось несфокусированное излучение 633 нм He-Ne лазера, поток лазерной мощности не превышал  $0.5 \text{ Вт/см}^2$ . Поскольку в смесях НК при проведении исследования кинетики затухания ФЛ сигнал от НК разного размера может накладываться друг на друга, кинетические измерения проводились при спектральном выделении полос с шириной  $\sim 40$  нм в спектре ФЛ смесей при помощи перестраиваемого ИК фильтра, с центрами полос на 1020, 1240 и 1500 нм для НК1, НК2 и НК3, соответственно. При проведении кинетических измерений для возбуждения ФЛ использовалось импульсное лазерное излучение на длине волны 527 нм, длительность импульсов 10 нс, частота повторения 5 кГц, поток мощности не превышал  $0.5 \text{ Вт/см}^2$ . Кривые затухания усреднялись по  $10^5$  измерений. Эффект перепоглощения исключен из рассмотрения в связи с малым поглощением ( $A < 0.1$ ) рассматриваемых образцов.

Таблица 5.1 – Обозначения и составы образцов со смесями НК PbS разного размера

|     |                | Образцы НК PbS, внедренные в пористую матрицу |    |    |     |     |     |      |
|-----|----------------|-----------------------------------------------|----|----|-----|-----|-----|------|
|     | Диаметр НК, нм | S1                                            | S2 | S3 | S12 | S13 | S23 | S123 |
| НК1 | 3.5            | x                                             |    |    | x   | x   |     | x    |
| НК2 | 4.6            |                                               | x  |    | x   |     | x   | x    |
| НК3 | 6.0            |                                               |    | x  |     | x   | x   | x    |

### 5.3 Спектры фотолюминесценции нанокристаллов разного размера

На рис. 5.1 показаны спектры поглощения и ФЛ НК PbS трех разных размеров в тетрахлорметане. Видно, что для всех рассматриваемых пар наблюдается перекрытие спектров испускания и поглощения. Следовательно, если НК находятся достаточно близко друг к другу, что, как показано в Главе 2, реализуется в пористой матрице, можно ожидать проявление безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений в смесях НК разного размера.

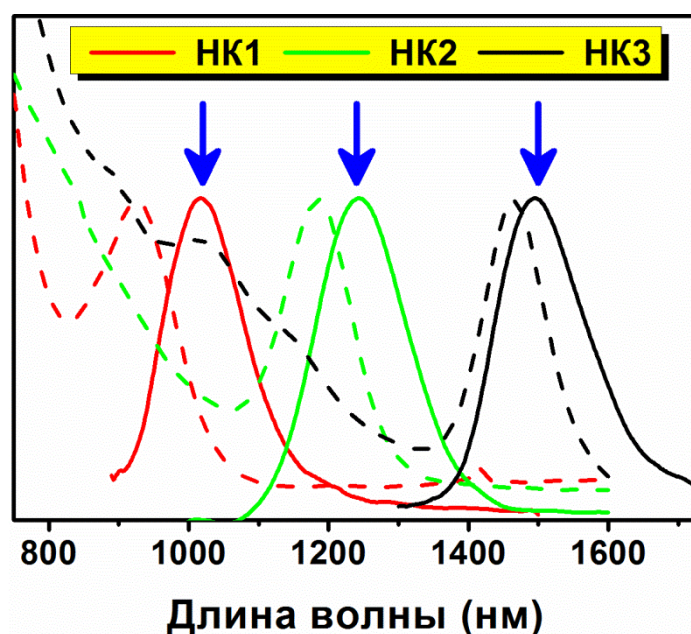


Рисунок 5.1 – Спектры поглощения (штриховые линии) и ФЛ (сплошные линии) растворов НК PbS разного размера в тетрахлорметане (НК1 – красные линии, НК2 – зеленые линии, НК3 – черные линии). Стрелки обозначают

положения центров спектральных полос, выделяемых при записи кривых затухания ФЛ.

На рис. 5.2 показаны спектр ФЛ образца S123, содержащего НК PbS трех разных размеров в концентрационном соотношении 3.5:2:1 и спектры ФЛ соответствующих опорных образцов НК с той же концентрацией, внедренных в пористую матрицу. Тушение ФЛ НК1 и усиление ФЛ НК2 и НК3 в образце S123 явно свидетельствуют о процессе переноса энергии между НК разного размера.

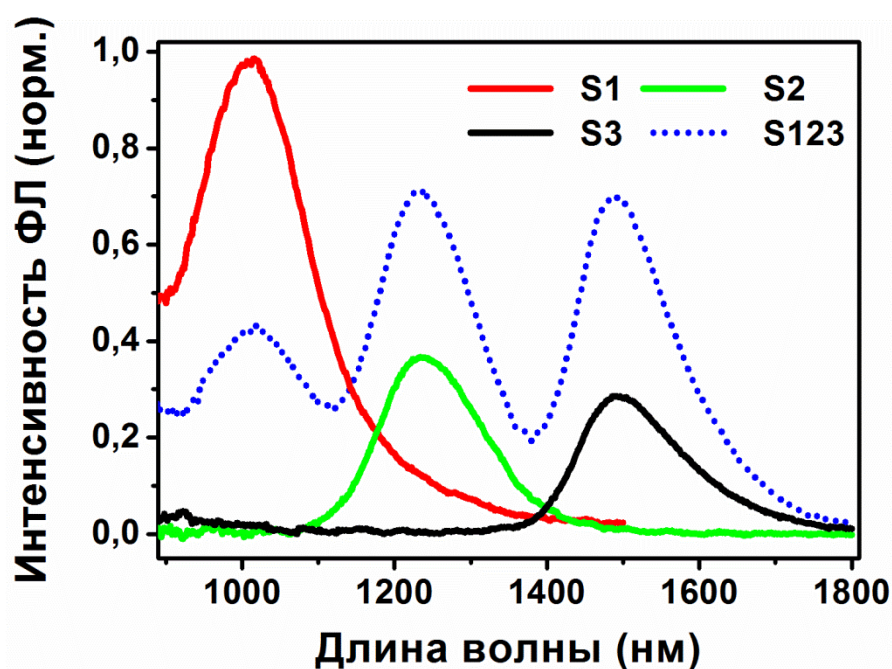


Рисунок 5.2 – Спектр ФЛ тройной смеси НК PbS разного размера в пористой матрице при концентрационном соотношении 3.5:2:1 (пунктирная линия) и спектры ФЛ опорных образцов (сплошные линии) при тех же концентрациях НК каждого размера, нормированные на интенсивность ФЛ образца S1

В Таблице 5.2 приведены интенсивности максимумов ФЛ всех образцов при данном концентрационном соотношении, нормированные на интенсивность ФЛ опорного образца S1. Данные в Таблице 5.2 свидетельствуют о существовании переноса энергии во всех смесях НК. Видно, что в тройной смеси НК наименьшего размера испытывают дополнительное тушение по сравнению с

парными смесями НК, в то время как НК наибольшего размера испытывают дополнительное усиление их ФЛ. Это вызвано тем, что НК среднего размера выполняют роль и доноров, и акцепторов энергии, приводя к дополнительному тушению НК1 и большему усилению ФЛ НК3. Кроме того, перенос энергии приводит к более значительному усилению ФЛ акцепторов, нежели тушению ФЛ соответствующих доноров, что может объясняться эффективным использованием носителей, захваченным в ловушки в НК<sup>Д</sup>.

Таблица 5.2 – Интенсивности в максимумах ФЛ для опорных и смешанных образцов НК PbS в пористой матрице. В скобках указано концентрационное соотношение для смешанных образцов

|     |                               | Образцы НК, внедренных в пористую матрицу |      |      |                |                |              |                   |
|-----|-------------------------------|-------------------------------------------|------|------|----------------|----------------|--------------|-------------------|
|     |                               | S1                                        | S2   | S3   | S12<br>(3.5:2) | S13<br>(3.5:1) | S23<br>(2:1) | S123<br>(3.5:2:1) |
|     | Положение максимума<br>ФЛ, нм | Интенсивность максимума ФЛ, отн. ед.      |      |      |                |                |              |                   |
| НК1 | 1020                          | 1.00                                      |      |      | 0.55           | 0.85           |              | 0.45              |
| НК2 | 1240                          |                                           | 0.40 |      | 0.85           |                | 0.20         | 0.75              |
| НК3 | 1500                          |                                           |      | 0.30 |                | 0.65           | 0.35         | 0.75              |

#### 5.4 Времена затухания фотолюминесценции

Анализ кривых затухания ФЛ НК в опорных образцах и смесях НК приводит дополнительное свидетельство существования переноса энергии между НК PbS разного размера. Известно, что времена затухания ФЛ НК PbS уменьшаются при увеличении размера НК, что присуще и исследуемым в данном эксперименте образцам. Затухание ФЛ НК1, НК2 и НК3 в тетрахлорметане и в пористой матрице приведены на Рис. 5.3 (а, б).

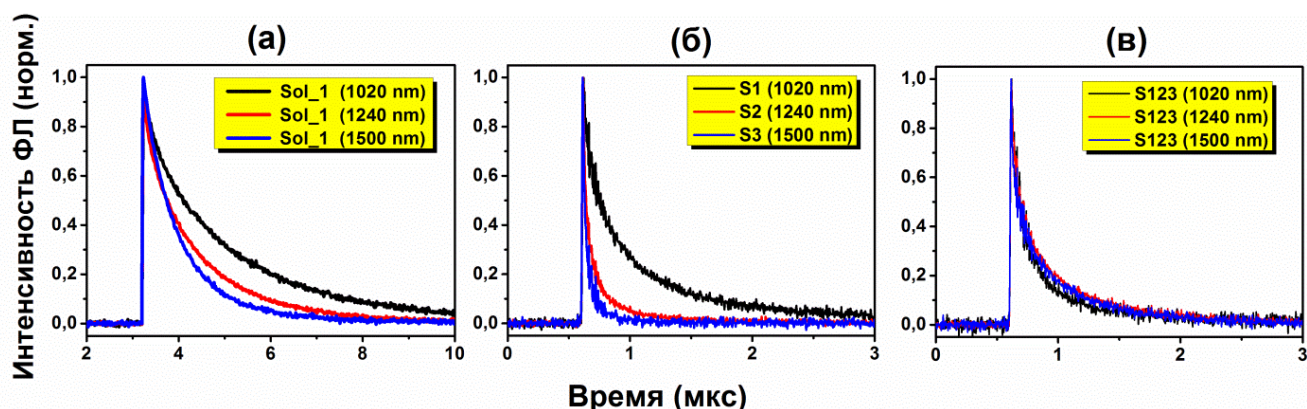


Рисунок 5.3 – Кривые затухания ФЛ НК1, НК2 и НК3 в растворах в тетрахлорметане (а), в опорных образцах в пористой матрице (б), в тройной смеси в матрице (в). В скобках указана длина волны регистрации сигнала ФЛ.

Как показано в Главе 3, кривые затухания ФЛ НК в коллоидных растворах и в опорных образцах можно описать биэкспоненциальным законом затухания с медленной ( $\tau_{long}$ ) и быстрой ( $\tau_{short}$ ) постоянными времени затухания:

$$PL_{QD}^{pure} = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{long}}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{short}}\right),$$

где  $A_1$  и  $A_2$  – амплитуды, соответствующие вкладу быстрой и медленной компонент в затухание сигнала ФЛ.

Постоянные времени затухания для НК в пористой матрице в опорных образцах приведены в Таблице 5.3 вместе со средневзвешенными значениями времени затухания:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum A_i \tau_i}{\sum A_i}.$$

Обнаруженное сокращение средневзвешенного времени жизни ФЛ для НК<sup>D</sup> в образцах S12, S13, S23 и S123 по сравнению с опорным образцом подтверждает появление дополнительного канала энергетической релаксации в виде переноса энергии фотовозбуждений с НК меньшего размера на НК большего размера в смешанных образцах.

Сокращение времени жизни в НК<sup>Д</sup> может быть использовано для вычисления эффективности переноса энергии,  $E$  [167]:

$$E = 1 - \frac{\langle \tau_{DA} \rangle}{\langle \tau_D \rangle},$$

где  $\langle \tau_{DA} \rangle$  и  $\langle \tau_D \rangle$  – средневзвешенные по амплитуде времени затухания ФЛ НК<sup>Д</sup> в смешанных и опорных образцах, соответственно.  $\langle \tau_D \rangle$  для опорных образцов S1 и S2 ( $\langle \tau_D \rangle = \langle \tau \rangle$ ) и для эквимольных смесей, представленных образцами S12, S13, and S23, приведены в Таблице 5.3. Вычисленные эффективности переноса энергии фотовозбуждения составили ~55%, ~39% и ~33%, соответственно.

Таблица 5.3 – Времена затухания ФЛ в опорных образцах и в эквимольных смесях НК разного размера, внедренных в пористую матрицу

|                                         | Образцы НК, внедренных в пористую матрицу |        |       |        |        |        |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|
|                                         | S1                                        | S2     | S3    | S12    | S13    | S23    |
| Постоянная времени затухания, нс        |                                           |        |       |        |        |        |
| $\tau_{long}$                           | 970±30                                    | 280±10 | 185±5 | –      | –      | –      |
| $\tau_{short}$                          | 180±10                                    | 55±5   | 45±5  | –      | –      | –      |
| $\tau_{long}^{DA}$                      |                                           | –      | –     | 490±15 | 580±15 | 240±10 |
| Средневзвешенное время затухания ФЛ, нс |                                           |        |       |        |        |        |
| $\langle \tau \rangle$                  | 500±15                                    | 125±10 | 90±10 | –      | –      | –      |
| $\langle \tau^{DA} \rangle$             |                                           | –      | –     | 230±10 | 300±10 | 75±5   |
| $\langle \tau^{AD} \rangle$             |                                           | –      | –     | 340±10 | 280±10 | 130±10 |

Аналогичные вычисления были выполнены при анализе затухания ФЛ данных образцов при 77 К. Для всех трех пар эффективность переноса энергии



имеет ту же величину, что дополнительно свидетельствует о диполь-дипольном или мультипольном характере переноса энергии [86].

С другой стороны, было обнаружено резкое увеличение времени затухания ФЛ для НК<sup>А</sup> вплоть до значений времени затухания ФЛ НК<sup>Д</sup>. Как видно из рис. 5.3 (в), на котором представлены кривые затухания ФЛ для НК1, НК2 и НК3 в образце S123, одновременное сокращение времени затухания ФЛ доноров и увеличение времени затухания акцепторов приводит практически к слиянию кривых затухания для НК разного размера, исходно имевших существенно разные времена жизни.

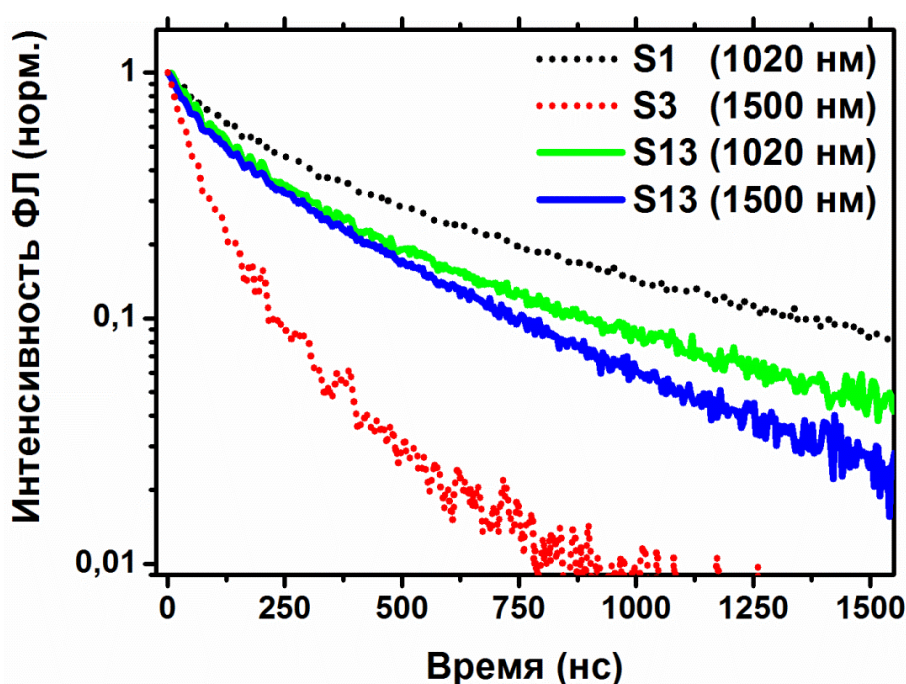


Рисунок 5.4 – Кривые затухания ФЛ от НК1 и НК3 в пористой матрице в опорных образцах (пунктирные линии) и в смеси НК1-НК3 (сплошные линии), зарегистрированные на длинах волн 1020 и 1500 нм, соответственно

Увеличение времени жизни НК<sup>А</sup> отчетливо видно для образцов парных смесей НК. Например, сравнение кривых затухания ФЛ в эквимольной смеси S13 и в опорных образцах, представленных на рис. 5.4, показывает значительное увеличение времени жизни НК<sup>А</sup> (НК3) в смеси, в то время как время жизни НК<sup>Д</sup> (НК1) сокращается, в результате чего они становятся сопоставимы. Аналогичное увеличение времени жизни НК2 и НК3, когда они выступают в качестве

акцепторов энергии, было обнаружено для образцов S12 и S23 при различных концентрационных соотношениях.

Увеличение времени жизни  $\text{НК}^{\text{A}}$  можно объяснить участием в переносе энергии долгоживущего состояния внутри запрещенной зоны в  $\text{НК}^{\text{D}}$ . В данном случае он играет роль, аналогичную долгоживущему триплетному состоянию при термически-активированной замедленной флуоресценции в молекулярных системах [168]. Схема низкоэнергетической структуры НК и возможные пути энергетической релаксации, в том числе посредством переноса энергии фотовозбуждений, представлены на рис. 5.5.

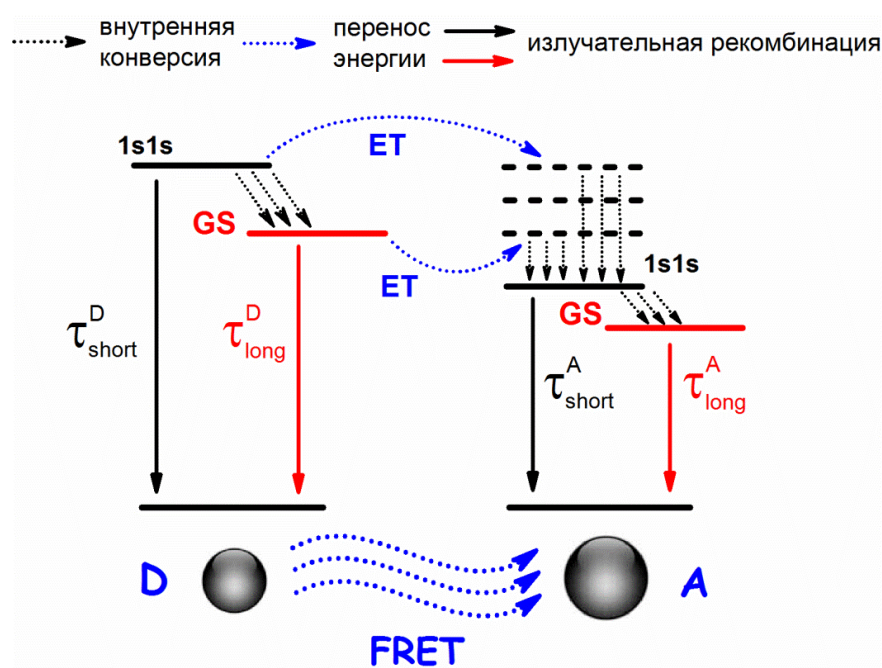


Рисунок 5.5 – Схема энергетической структуры НК и возможных путей энергетической релаксации в НК PbS двух разных размеров

Кривые затухания ФЛ  $\text{НК}^{\text{D}}$  в смесях НК описываются, как и в опорных образцах, двумя экспонентами. Однако постоянные затухания уменьшаются вследствие появления дополнительного канала энергетической релаксации посредством переноса энергии на НК большего размера. ФЛ  $\text{НК}^{\text{A}}$  может быть возбуждена как непосредственно лазерным излучением, так и посредством переноса энергии, а ее затухание должно описываться набором 4 экспонент: 2

представляют собственное затухание НК<sup>A</sup> ( $\tau_{long}^A, \tau_{short}^A$ ), а две совпадают с временем затухания НК<sup>D</sup> в присутствии НК<sup>A</sup> ( $\tau_{long}^{DA}, \tau_{short}^{DA}$ ). Разумно предположить, что увеличение времени затухания ФЛ НК<sup>A</sup> вызвано, в первую очередь, появлением длительной компоненты затухания НК<sup>D</sup> ( $\tau_{long}^{DA}$ ), так что в смеси НК двух разных размеров затухание НК<sup>A</sup> можно описать при помощи 3 экспонент:

$$PL_A^D = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{long}^A}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{short}^A}\right) + A_3 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{long}^{DA}}\right).$$

Константы времени затухания в данном выражении могут быть изначально определены из кривых затухания опорных образцов и кривых затухания НК<sup>D</sup> в присутствии соответствующих акцепторов. Результаты аппроксимации затухания НК<sup>A</sup> в парных смесях представлены на рис. 5.6, а соответствующие константы времени затухания сведены в Таблице 5.3. Видно, что подобный подход позволяет хорошо описать затухание НК<sup>A</sup> для всех исследуемых пар НК.

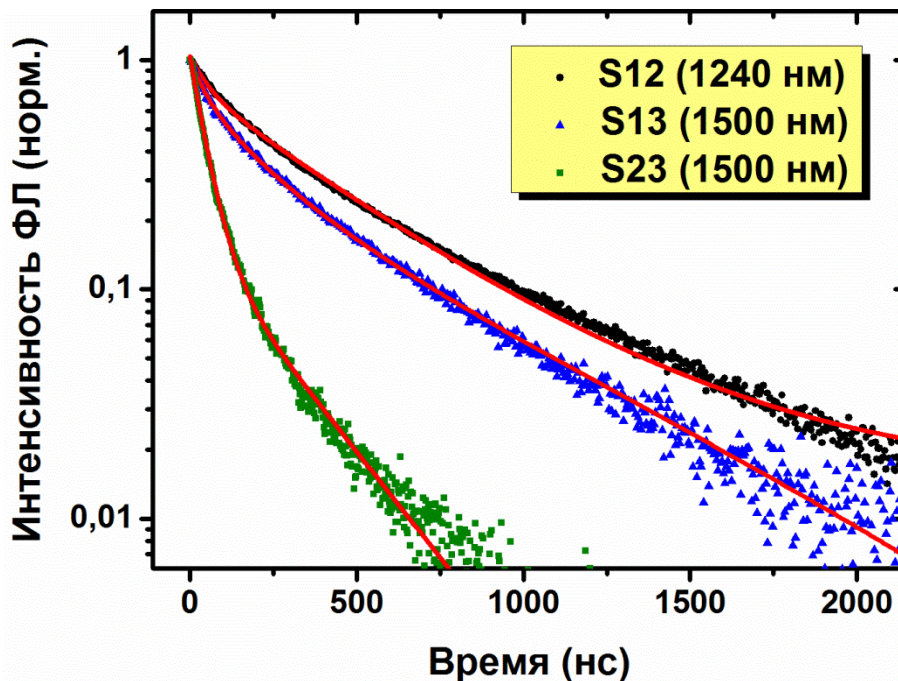


Рисунок 5.6 – Аппроксимация кривых затухания ФЛ НК<sup>A</sup> в образцах S12 (черная линия), S13 (синяя линия), и S23 (зеленая линия) суммой трех экспонент с постоянными времени затухания, приведенными в Таблице 5.3

Схожий подход может быть использован для описания кривых затухания ФЛ НК в тройной смеси. НК1 здесь могут выступать только в качестве доноров энергии, поэтому закон затухания их ФЛ, зарегистрированный на длине волны 1020 нм, должен описываться двумя экспонентами. Соответствующие константы времени затухания составляют в эквимольной смеси  $580 \pm 15$  нс и  $90 \pm 10$  нс.

НК2 могут выступать как в качестве доноров, так и в качестве акцепторов энергии, а затухание их ФЛ на длине волны 1240 нм может быть описано суммой 3 экспонент: одна с постоянной затухания  $\tau_{long}^{DA} = 580 \pm 15$  нс, соответствующая долгой компоненте в затухании НК1 в тройной смеси, и две экспоненты с постоянными затухания  $\tau_{short}^{DA}$  и  $\tau_{long}^{DA}$ , описывающими собственное затухание НК2 в тройной смеси. Последние должны быть несколько меньше, нежели постоянные затухания для НК2 в опорном образце вследствие переноса энергии между НК2 и НК3. Аппроксимация затухания ФЛ НК2 при данном подходе и фиксированном  $\tau_{long}^{DA} = 580 \pm 10$  для НК1 дает значения для этих компонент  $\tau_{short}^{DA} = 50 \pm 5$  нс и  $\tau_{long}^{DA} = 130 \pm 10$  нс.

НК3 выступают только в качестве акцепторов энергии. Соответствующий им закон затухания ФЛ должен содержать, в общем случае, 6 экспонент, однако их количество также может быть сокращено до 3. По аналогии с парными смесями НК, увеличение времени жизни НК3 должно быть связано с долгими компонентами в затухании доноров,  $\tau_{long}^{DA}$  НК1 и  $\tau_{long}^{DA}$  НК2. Однако,  $\tau_{long}^{DA}$  НК2 в тройной смеси, определенное выше, слабо отличается от  $\tau_{long}^A$  для НК3, измеренного в опорном образце S3. Поэтому две эти компоненты в затухании НК3 в тройной смеси могут быть представлены одной компонентой. Следовательно, затухание ФЛ НК3 может быть описано суммой трех экспонент: одной с постоянно затухания  $\tau_{long}^{DA} = 580 \pm 10$  для НК1 и двумя другими, близкими к собственному затуханию НК3 в опорном образце. Аппроксимация затухания НК3 в смеси S123 дает значения для постоянных затухания  $200 \pm 10$  нс и  $55 \pm 5$  нс,



соответственно. Рис. 5.7 показывает, что подобный подход позволяет хорошо описать затухание всех НК в тройной смеси НК PbS.

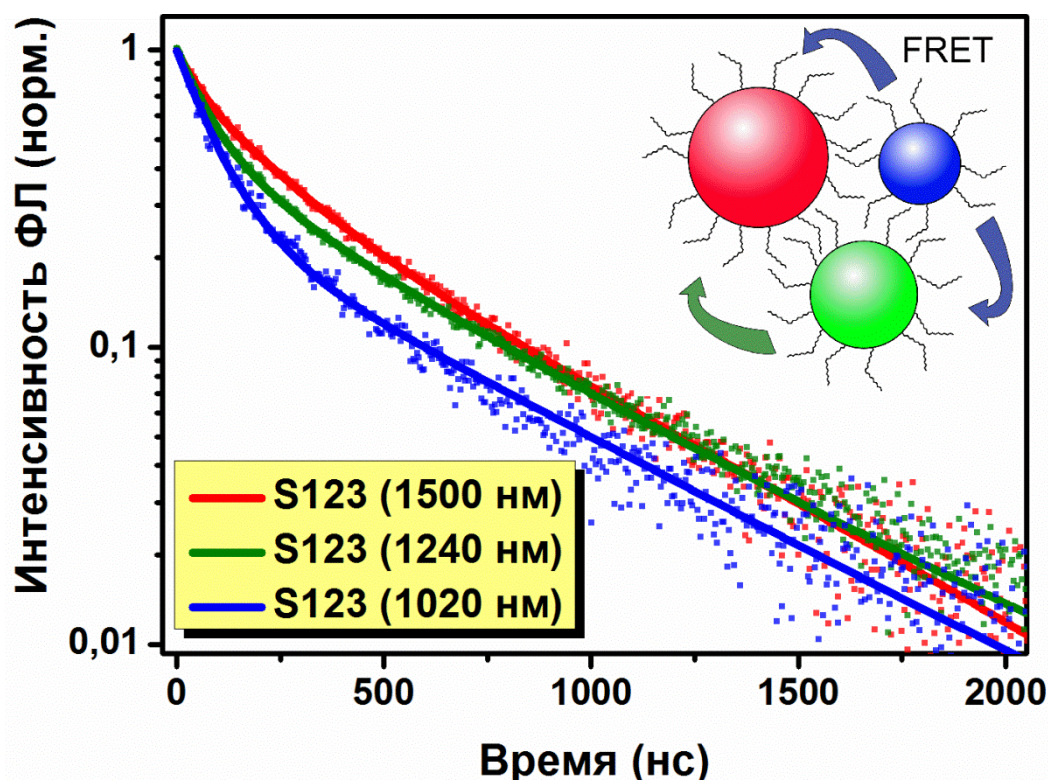


Рисунок 5.7 – Аппроксимация кривых затухания ФЛ в тройной смеси НК, зарегистрированных на длинах волн 1020 нм (синяя кривая), 1240 нм (зеленая кривая) и 1500 нм (красная кривая, что соответствует затухания ФЛ от НК1, НК2 и НК3, соответственно. На вставке схематически изображен перенос энергии фотовозбуждений в системе трех НК разного размера

Следует заметить, что увеличение среднего времени жизни более выражено для пар НК1-НК2 и НК2-НК3, нежели для пары НК1-НК3. Это может быть вызвано тем, что перенос энергии может протекать не только через GS состояние в НК<sup>D</sup>, но и через фундаментальное состояние. Этот процесс будет особенно эффективен для пары НК1-НК3, поскольку, как видно из рис. 5.8, энергия фундаментального перехода в НК1, определенная с помощью ФЛ спектроскопии, совпадает с энергией экситонного перехода в НК3, определенной с помощью абсорбционной спектроскопии. Такой канал переноса энергии фотовозбуждений

может конкурировать с переносом энергии через GS состояние в НК<sup>Д</sup>. В этом случае долгая компонента НК<sup>Д</sup> по-прежнему будет присутствовать в затухании НК<sup>Д</sup>, однако ее вклад будет меньше, что приведет к меньшему увеличению среднего времени жизни НК<sup>А</sup>, что и наблюдается в эксперименте.

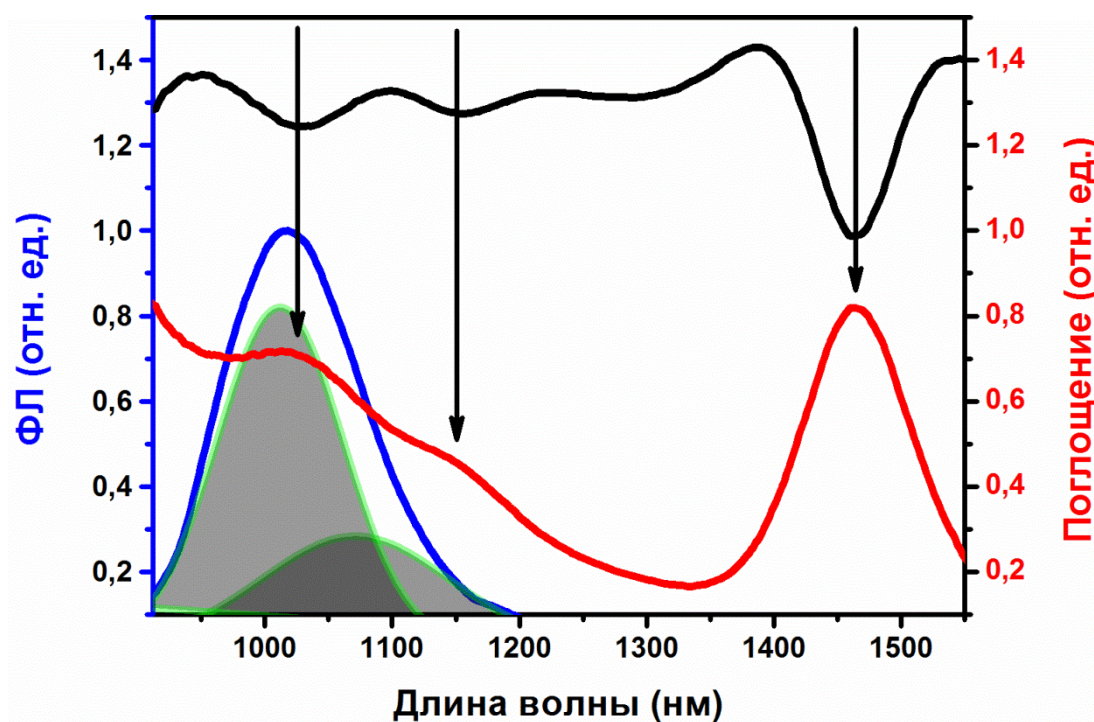


Рисунок 5.8 – Спектр ФЛ НК1 (синяя линия) разложен на две составляющие (зеленые линии), соответствующие ФЛ с фундаментального и GS состояний.

Высокоэнергетическая составляющая, связанная с излучательной релаксацией через фундаментальное состояние, энергетически совпадает с экситонным переходом в НК3, спектр поглощения которых показан красной линией. Вторая производная спектра поглощения (черная кривая), и стрелки показывают межзонные переходы в НК3

Предложенный сценарий безызлучательного переноса энергии согласуется с известными литературными данными по переносу энергии между НК PbS. В частности, в работе [169] указывается, что некоторые “in-gap” состояния могут принимать участие в переносе энергии, будучи начальным или конечным местом

нахождения возбуждения. Вовлеченность состояний внутри запрещенной зоны в перенос энергии между НК PbS также отмечалось в работах [92,101,105].

В литературе также известны примеры того, что НК могут выступать в роли акцепторов энергии в системах, в которых доноры имеют крайне большие значения времен жизни. При этом времена жизни доноров сокращаются вследствие переноса энергии, а времена жизни акцепторов могут увеличиваться вплоть до значений времени жизни доноров. Безызлучательный перенос триплетных экситонов с агрегатов тетрацена на НК PbS с последующим увеличением времени затухания ФЛ НК PbS наблюдался в работе [170]. Триплетный перенос энергии на НК CdSe/ZnS в матрице поли(N-винилкарбазол) с матрицы, в которой происходит фотовозбуждение в триплетное состояние, описан в работе [171]. В обоих случаях Декстеровский механизм переноса энергии превалировал вследствие малого расстояния между объектами (прямой контакт). Перенос энергии наблюдался в тонкой пленке, состоящей из слоя CdSe/ZnS НК и флуоресцирующей матрицы (ТСТА), допированной фосфоресцирующей органической молекулой (Flrpic) [172]. Авторами был сделан вывод о том, что и миграция возбуждения, и перенос энергии по механизму FRET ответственны за каскадный перенос энергии от ТСТА к Flrpic и затем к НК в такой гибридной пленке. Это приводит к усилению ФЛ НК и увеличению их времени жизни в 2.5 раза по сравнению с изолированными НК.

Перенос энергии между ионами Tb и НК CdSe/ZnS НК приводил к 1000-кратному увеличению времени затухания НК вплоть до 0.5 мкс, что близко к времени затухания самих ионов Tb [173]. Достаточно большое расстояние между взаимодействующими объектами позволяло сделать вывод, что именно FRET является механизмом взаимодействия. Аналогичный вывод сделали авторы работы [174], в которой был исследован перенос энергии между фосфоресцирующими лантаноидами (ионы  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ ), внедренными в 30 нм фторидные НК и выступающими в качестве доноров энергии, и CdSe НК, выступающими в качестве акцепторов энергии. Тушение свечения  $\text{Er}^{3+}$  и

сокращение его длительность сопровождалось появлением оранжевого свечения от НК с крайне большим значением времени затухания.

В изучаемой системе плотноупакованных НК перенос энергии по механизму FRET представляется наиболее вероятным, поскольку расстояние между НК не может быть меньше, чем толщина одного слоя олеиновой кислоты (1.8 нм) [104], что является слишком большим для непосредственного переноса носителя заряда или триплетного экситона. Так, например, в работе [175] было показано, что проводимость пленок из НК PbTe падает на 10-12 порядков при увеличении расстояния между НК с 0.3 до 1.8 нм. В работе [176] экспериментально показано, что в ансамблях НК PbS, покрытых олеиновой кислотой, невозможен перенос электрона, а единственным механизмом взаимодействия является безызлучательный перенос энергии. Следовательно, именно перенос по механизму FRET приводит к существенному увеличению времени затухания ФЛ акцепторов энергии в системах НК PbS разного размера.

## 5.5 Выводы по Главе 5

Показано, что эффективный резонансный безызлучательный перенос энергии фотовозбуждений (FRET) в системах плотноупакованных НК PbS разного размера приводит к существенным изменениям динамики энергетической релаксации НК. Обнаружено, что из-за переноса энергии многократно отличающиеся времена затухания ФЛ для НК разных размеров становятся близкими и приближаются к значениям, характерным для долгоживущих НК-доноров энергии.

Обнаруженный эффект объясняется переносом энергии через долгоживущее состояние внутри запрещенной зоны в НК-доноре и может быть охарактеризован как FRET-активированная замедленная флуоресценция в системах плотноупакованных НК PbS разного размера.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе методами абсорбционной, стационарной и кинетической фотолюминесцентной спектроскопии исследованы энергетическая структура нанокристаллов сульфида свинца, внедренных в пористую матрицу, особенности резонансного безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений внутри квази-монодисперсного ансамбля нанокристаллов и между нанокристаллами сульфида свинца разного размера. В результате проведенных исследований были получены следующие новые результаты:

- предложен метод создания плотноупакованных ансамблей НК сульфида свинца при инфильтрации коллоидных растворов НК в пористую матрицу;
- установлены размерная и температурная зависимости энергии и динамики низкоэнергетической электронной структуры НК сульфида свинца, внедренных в пористую матрицу.;
- установлены особенности безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений между НК сульфида свинца внутри квази-монодисперсного ансамбля и его влияние на кинетику затухания ФЛ НК;
- установлены закономерности влияния безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений в ансамблях НК сульфида свинца с высокой плотностью упаковки на динамику электронных переходов в НК.

Полученные результаты работы опубликованы в 11 статьях в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и в 6 публикациях в трудах конференций.

Статьи в журналах из перечня ВАК и иностранных журналах, включенных в международные базы цитирования:

1. П.С. Парфенов, А.П. Литвин, А.В. Баранов, А.В. Вениаминов, Е.В. Ушакова. Калибровка спектральной чувствительности приборов для ближней

- инфракрасной области // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2011. – Т. 78, № 3. – С. 460–466.
2. П.С. Парфенов, А.П. Литвин, А.В. Баранов, Е.В. Ушакова, А.В. Федоров, А.В. Прудников, М.В. Артемьев. Измерение времен затухания люминесценции квантовых точек PbS в ближнем инфракрасном диапазоне // *Оптика и спектроскопия*. – 2012. – Т. 112, № 6. – С. 939–944.
  3. **A.P. Litvin**, P.S. Parfenov, E.V. Ushakova, A.V. Fedorov, M.V. Artemyev, A.V. Prudnikau, V.V. Golubkov, and A.V. Baranov. PbS Quantum Dots in a Porous Matrix: Optical Characterization // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – Vol. 117, № 23. – P. 12318–12324.
  4. **A.P. Litvin**, P.S. Parfenov, E.V. Ushakova, A.V. Fedorov, M.V. Artemyev, A.V. Prudnikau, I.D. Rukhlenko, A.V. Baranov. Optical properties and aging of PbS quantum dots embedded in a porous matrix // *Proc. SPIE*. – 2013. – Vol. 8807. – P. 88070T.
  5. P. S. Parfenov, **A. P. Litvin**, E. V. Ushakova, A. V. Fedorov, A. V. Baranov, K. Berwick. Note: Near Infrared Spectral and Transient Measurements of PbS Quantum Dots Luminescence. // *Rev. Sci. Instrum.* – 2013. – Vol. 84. – P. 116104.
  6. **A.P. Litvin**, E.V. Ushakova, P.S. Parfenov, A.V. Fedorov, A.V. Baranov. FRET between Close-Packed Quasi-Monodispersed PbS QDs in a Porous Matrix // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 6531–6535.
  7. **A.P. Litvin**, E.V. Ushakova, P.S. Parfenov, S.A. Cherevko, A.V. Fedorov, A.V. Baranov. Förster resonant energy transfer in lead sulfide QD assemblies // *Proc. SPIE*. – 2014. – Vol. 9126. – P. 912626.
  8. P. Parfenov, **A. Litvin**, E. Ushakova, A. Veniaminov, A. Fedorov, and A. Baranov. A porous matrix for studying the optical properties of systems of close-packed quantum dots // *J. Opt. Technol.* – 2014. – Vol. 81. – P. 449–453.

9. **A.P. Litvin**, P.S. Parfenov, E.V. Ushakova, A.L. Simões Gamboa, A.V. Fedorov, A.V. Baranov. Size and Temperature Dependencies of the Low-Energy Electronic Structure of PbS Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 20721–20726.
10. **A.P. Litvin**, P.S. Parfenov, E.V. Ushakova, A.L. Simoes Gamboa, A.V. Fedorov, A.V. Baranov. Temperature dependencies of spectral and kinetic properties of PbS QDs photoluminescence // NANOCON 2014, 6<sup>th</sup> International conference – 2015. – P. 41–46.
11. **A.P. Litvin**, P.S. Parfenov, E.V. Ushakova, T.A. Vorsina, A.L. Simões Gamboa, A.V. Fedorov, A.V. Baranov. FRET-activated Delayed Fluorescence in Densely-Packed PbS Quantum Dot Ensembles // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119. – P. 17016-17022.

Статьи в сборниках трудов международных и всероссийских конференций:

1. **А.П. Литвин**, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова. Создание и исследование систем плотноупакованных квантовых точек сульфида свинца в пористой матрице // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых – СПб: НИУ ИТМО, 2013. – вып. 2. – С. 334–335.
2. **А.П. Литвин**, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова, С.А. Черевков, А.В. Баранов. Безызлучательный перенос энергии фотовозбуждения в системах плотноупакованных КТ PbS // Сборник трудов международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика–2013», Под ред. проф. В.Г. Беспалова, проф. С.А. Козлова. – СПб: НИУИТМО, 2013. – С. 413–414.
3. **A. Litvin**, E. Ushakova, P. Parfenov, A. Fedorov, A. Baranov. Near-infrared quantum dots embedded into a porous matrix // Proceedings of 15<sup>th</sup> International workshop on nanoscience & nanotechnology, Sofia, Bulgaria. – 2013. – P. 56.

4. **А.П. Литвин**, П.С. Парфенов, Е.В. Ушакова. Температурная зависимость люминесценции квантовых точек сульфида свинца // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых, – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – вып. 2. – С. 336.
5. P.S. Parfenov, A.P. **Litvin**, E.V. Ushakova, A.V. Fedorov, A.V. Baranov. Luminescence and morphology study of PbS quantum dots in a porous matrix. // Laser Optics, 2014 International Conference. – IEEE, 2014. – С. 1-1.
6. **A. Litvin**, P. Parfenov, E. Ushakova, A. Fedorov, A. Baranov. Energy Transfer in a Blend of PbS QDs of Different Size // MRS Proceedings. – 2015. – Vol. 1787. – P. mrss15-2135658.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученная в ходе исследований информация об энергетической структуре НК сульфида свинца и особенностях безызлучательного переноса энергии фотовозбуждений между ними открывает возможность создания на их основе новых высокоэффективных устройств для солнечной энергетики, детектировании и генерации оптического излучения ближнего ИК диапазона, функционирующих, в том числе, при пониженных температурах.

Результаты диссертационной работы использованы и используются в НИУ ИТМО при выполнении проектов в рамках государственных контрактов, грантов РФФИ и Правительства Санкт-Петербурга, аналитических ведомственных программ Министерства образования и науки РФ.

Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе кафедры Оптической физики и современного естествознания НИУ ИТМО при подготовке студентов по двум профилям 200700 «Оптика наноструктур» и «Физика наноструктур».

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

|      |                                   |
|------|-----------------------------------|
| КТ   | Квантовая точка                   |
| НК   | Нанокристалл                      |
| ИК   | Инфракрасный                      |
| ФЛ   | Фотолюминесценция                 |
| ВОЛС | Волоконно-оптическая линия связи  |
| GS   | “in-gap” state                    |
| MEG  | Multiple excitons generation      |
| FRET | Förster resonance energy transfer |
| СР   | Сверхрешетка                      |
| СК   | Суперкристалл                     |
| 2D   | Двумерный                         |
| 3D   | Трёхмерный                        |
| РМУ  | Рассеяние под малыми углами       |
| АЧТ  | Абсолютно черное тело             |
| ИКС  | Инфракрасный светофильтр          |
| КС   | Красный светофильтр               |

**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Федоров А.В. et al. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб.: Наука, 2011. 188 p.
2. Rogach A.L. et al. Infrared-emitting colloidal nanocrystals: synthesis, assembly, spectroscopy, and applications. // *Small*. 2007. Vol. 3, № 4. P. 536–557.
3. Cademartiri L. et al. Size-dependent extinction coefficients of PbS quantum dots. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 31. P. 10337–10346.
4. H. Sargent E. Infrared Quantum Dots // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17, № 5. P. 515–522.
5. Cinteza L.O. Quantum dots in biomedical applications: advances and challenges // *J. Nanophotonics*. 2010. Vol. 4, № 1. P. 042503.
6. Ushakova E. V et al. Anomalous Size-Dependent Decay of Low-Energy Luminescence from PbS Quantum Dots in Colloidal Solution // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6, № 10. P. 8913–8921.
7. Du H. et al. Optical Properties of Colloidal PbSe Nanocrystals // *Nano Lett.* 2002. Vol. 2, № 11. P. 1321–1324.
8. Moreels I. et al. Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots. // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3, № 10. P. 3023–3030.
9. Warner J.H. et al. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of ligand-capped PbS nanocrystals. // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16, № 2. P. 175–179.
10. Fernée M.J. et al. Highly efficient luminescence from a hybrid state found in strongly quantum confined PbS nanocrystals. // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17, № 4. P. 956–962.
11. Zhang J., Jiang X. Confinement-dependent below-gap state in PbS quantum dot films probed by continuous-wave photoinduced absorption. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. Vol. 112, № 32. P. 9557–9560.
12. Lewis J.E., Wu S., Jiang X.J. Unconventional gap state of trapped exciton in lead sulfide quantum dots. // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21, № 45. P. 455402.
13. An J.M., Franceschetti A., Zunger A. The Excitonic Exchange Splitting and Radiative Lifetime in PbSe Quantum Dots // *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, № 7. P. 2129–2135.

14. Kang I., Wise F.W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots // J. Opt. Soc. Am. B. 1997. Vol. 14, № 7. P. 1632.
15. Litvin A.P. et al. Size-dependent room-temperature luminescence decay from PbS quantum dots // Proc. of SPIE. 2012. Vol. 8564, № 812. P. 85641Z – 85641Z – 7.
16. Litvin A.P. et al. PbS Quantum Dots in a Porous Matrix: Optical Characterization // J. Phys. Chem. C. American Chemical Society, 2013. Vol. 117, № 23. P. 12318–12324.
17. Konstantatos G., Sargent E.H. Colloidal quantum dot photodetectors // Infrared Phys. Technol. Elsevier B.V., 2011. Vol. 54, № 3. P. 278–282.
18. Stiff-Roberts A.D. Quantum-dot infrared photodetectors: a review // J. Nanophotonics. 2009. Vol. 3, № 1. P. 031607.
19. Klimov V.I. Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots // Science (80-. ). 2000. Vol. 290, № 5490. P. 314–317.
20. Oh D.K. et al. The Progress of QD Laser in the near IR wavelength Region // Proc. SPIE / ed. Razeghi M., Sudharsanan R., Brown G.J. 2011. Vol. 7945. P. 79450D – 79450D – 7.
21. Auxier J. et al. PbS quantum-dot-doped glasses for ultrashort-pulse generation “. 2000. Vol. 76, № 1. P. 10–12.
22. Dong G. et al. Broadband near-infrared luminescence and tunable optical amplification around 1.55 $\mu$ m and 1.33 $\mu$ m of PbS quantum dots in glasses // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509, № 38. P. 9335–9339.
23. McDonald S. a et al. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics. // Nat. Mater. 2005. Vol. 4, № 2. P. 138–142.
24. Choudhury K.R. et al. Efficient photoconductive devices at infrared wavelengths using quantum dot-polymer nanocomposites // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing, 2005. Vol. 87, № 7. P. 073110.
25. Qi D. et al. Efficient polymer-nanocrystal quantum-dot photodetectors // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing, 2005. Vol. 86, № 9. P. 093103.
26. Konstantatos G. et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors. // Nature. 2006. Vol. 442, № 7099. P. 180–183.
27. Emin S. et al. Colloidal quantum dot solar cells // Sol. Energy. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 85, № 6. P. 1264–1282.

28. Nozik A.. Quantum dot solar cells // *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*. 2002. Vol. 14, № 1-2. P. 115–120.
29. Chen Y. et al. Suppressed Auger Recombination in “ Giant ” Nanocrystals Boosts Optical. 2009.
30. Lee D.C. et al. Infrared-active heterostructured nanocrystals with ultralong carrier lifetimes. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 29. P. 9960–9962.
31. Николенко Л.М., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки в солнечных элементах // *Успехи химии*. 2013. Vol. 82, № 5. P. 429–448.
32. Semonin O.E. et al. Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. // *Science*. 2011. Vol. 334, № 6062. P. 1530–1533.
33. Midgett A.G. et al. Size and Composition Dependent Multiple Exciton Generation Efficiency in PbS, PbSe, and PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Alloyed Quantum Dots. // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13. P. 3078–3085.
34. Giansante C. et al. Colloidal Arenethiolate-Capped PbS Quantum Dots: Optoelectronic Properties, Self-Assembly, and Application in Solution-Cast Photovoltaics // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2013. Vol. 117, № 25. P. 13305–13317.
35. Watt a. a. R. et al. A PbS quantum-cube: conducting polymer composite for photovoltaic applications // *Curr. Appl. Phys.* 2004. Vol. 4, № 2-4. P. 320–322.
36. Johnston K.W. et al. Schottky-quantum dot photovoltaics for efficient infrared power conversion // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing, 2008. Vol. 92, № 15. P. 151115.
37. Debnath R. et al. Depleted-heterojunction colloidal quantum dot photovoltaics employing low-cost electrical contacts // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing, 2010. Vol. 97, № 2. P. 023109.
38. Koley G.I. et al. Efficient, stable infrared photovoltaics based on solution-cast colloidal quantum dots. // *ACS Nano. American Chemical Society*, 2008. Vol. 2, № 5. P. 833–840.
39. Luther J.M. et al. Schottky solar cells based on colloidal nanocrystal films. // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, № 10. P. 3488–3492.
40. Tang J. et al. Schottky quantum dot solar cells stable in air under solar illumination. // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, № 12. P. 1398–1402.



41. Fu H. et al. Impact of the Growth Conditions of Colloidal PbS Nanocrystals on Photovoltaic Device Performance // Chem. Mater. American Chemical Society, 2011. Vol. 23, № 7. P. 1805–1810.
42. Kuo C.-Y. et al. An Organic Hole Transport Layer Enhances the Performance of Colloidal PbSe Quantum Dot Photovoltaic Devices // Adv. Funct. Mater. 2010. Vol. 20, № 20. P. 3555–3560.
43. Debnath R. et al. Ambient-processed colloidal quantum dot solar cells via individual pre-encapsulation of nanoparticles. // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2010. Vol. 132, № 17. P. 5952–5953.
44. Pattantyus-Abraham A.G. et al. Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells. // ACS Nano. American Chemical Society, 2010. Vol. 4, № 6. P. 3374–3380.
45. Gao J. et al. Quantum dot size dependent J-V characteristics in heterojunction ZnO/PbS quantum dot solar cells. // Nano Lett. American Chemical Society, 2011. Vol. 11, № 3. P. 1002–1008.
46. Liu H. et al. Electron acceptor materials engineering in colloidal quantum dot solar cells. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23, № 33. P. 3832–3837.
47. Tang J. et al. Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation. // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2011. Vol. 10, № 10. P. 765–771.
48. Choi J.J. et al. PbSe nanocrystal excitonic solar cells. // Nano Lett. American Chemical Society, 2009. Vol. 9, № 11. P. 3749–3755.
49. Leschkies K.S. et al. Solar cells based on junctions between colloidal PbSe nanocrystals and thin ZnO films. // ACS Nano. American Chemical Society, 2009. Vol. 3, № 11. P. 3638–3648.
50. Acharya K.P. et al. Heteroepitaxial growth of colloidal nanocrystals onto substrate films via hot-injection routes. // ACS Nano. American Chemical Society, 2011. Vol. 5, № 6. P. 4953–4964.
51. Lu H. et al. Pyridine-Coated Lead Sulfide Quantum Dots for Polymer Hybrid Photovoltaic Devices // Adv. Sci. Lett. American Scientific Publishers, 2010. Vol. 3, № 2. P. 101–109.
52. Seo J. et al. Efficient heterojunction photovoltaic cell utilizing nanocomposites of lead sulfide nanocrystals and a low-bandgap polymer. // Adv. Mater. 2011. Vol. 23, № 34. P. 3984–3988.

53. Noone K.M. et al. Broadband absorbing bulk heterojunction photovoltaics using low-bandgap solution-processed quantum dots. // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2010. Vol. 10, № 7. P. 2635–2639.
54. Lee H.J. et al. Regenerative PbS and CdS quantum dot sensitized solar cells with a cobalt complex as hole mediator. // *Langmuir.* American Chemical Society, 2009. Vol. 25, № 13. P. 7602–7608.
55. Lee W. et al. Effect of single-walled carbon nanotube in PbS/TiO<sub>2</sub> quantum dots-sensitized solar cells // *Mater. Sci. Eng. B.* 2009. Vol. 156, № 1-3. P. 48–51.
56. Sambur J.B., Novet T., Parkinson B.A. Multiple exciton collection in a sensitized photovoltaic system. // *Science.* 2010. Vol. 330, № 6000. P. 63–66.
57. Tang J., Sargent E.H. Infrared colloidal quantum dots for photovoltaics: fundamentals and recent progress. // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, № 1. P. 12–29.
58. Talapin D. V, Murray C.B. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. // *Science.* 2005. Vol. 310, № 5745. P. 86–89.
59. Klem E.J.D. et al. Impact of dithiol treatment and air annealing on the conductivity, mobility, and hole density in PbS colloidal quantum dot solids // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, № 21. P. 212105.
60. Гапоненко С.В. et al. Оптика наноструктур / ed. Федоров А.В. СПб.: “Недра,” 2005. 326 p.
61. Bruchez Jr. M. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels // *Science* (80-. ). 1998. Vol. 281, № 5385. P. 2013–2016.
62. Biju V. et al. Bioconjugated quantum dots for cancer research: present status, prospects and remaining issues. // *Biotechnol. Adv.* Elsevier Inc., 2010. Vol. 28, № 2. P. 199–213.
63. Samia A.C.S., Chen X., Burda C. Semiconductor quantum dots for photodynamic therapy. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, № 51. P. 15736–15737.
64. Priem G. et al. Design of All-Optical Nonlinear Functionalities Based on Resonators // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* IEEE, 2004. Vol. 10, № 5. P. 1070–1078.
65. Koos C. et al. Nonlinear silicon-on-insulator waveguides for all-optical signal processing // *Opt. Express.* Optical Society of America, 2007. Vol. 15, № 10. P. 5976.

66. Cumpston B.H. et al. Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. 1999. Vol. 398, № 6722. P. 51–54.
67. Guerreiro P.T. et al. PbS quantum-dot doped glasses as saturable absorbers for mode locking of a Cr:forsterite laser // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing, 1997. Vol. 71, № 12. P. 1595.
68. Philipps J.F. et al. Diode-pumped erbium-ytterbium-glass laser passively Q-switched with a PbS semiconductor quantum-dot doped glass // *Appl. Phys. B.* 2001. Vol. 72, № 2. P. 175–178.
69. Malyarevich A.M. et al. Glass Doped with PbS Quantum Dots for Passive Q Switching of a 1.54-  $\mu\text{m}$  Laser // *Appl. Opt.* Optical Society of America, 2000. Vol. 39, № 24. P. 4345.
70. Lagatsky A.A. et al. Passive mode locking of a Cr<sup>4+</sup>:YAG laser by PbS quantum-dot-doped glass saturable absorber // *Opt. Commun.* 2004. Vol. 241, № 4-6. P. 449–454.
71. Gaponenko M.S. et al. Holmium lasers passively Q-switched with PbS quantum-dot-doped glasses // *Appl. Opt.* Optical Society of America, 2006. Vol. 45, № 3. P. 536.
72. Wise F.W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. // *Acc. Chem. Res.* 2000. Vol. 33, № 11. P. 773–780.
73. Schmitt-Rink S., Miller D.A.B., Chemla D.S. Theory of linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 35, № 15.
74. Yoffe a. D. Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems // *Adv. Phys.* 2002. Vol. 51, № 2. P. 799–890.
75. Lu S.W. et al. Nonlinear optical properties of lead sulfide nanocrystals in polymeric coatings // *Nanotechnology.* 2002. Vol. 13, № 5. P. 669–673.
76. Kim H.S., Yoon K.B. Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite Y and their applications for nonlinear optical materials and solar cell // *Coord. Chem. Rev.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 263-264. P. 239–256.
77. Kim H.S., Yoon K.B. Increase of third-order nonlinear optical activity of PbS quantum dots in zeolite Y by increasing cation size. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 5. P. 2539–2542.

78. Kurian P.A. et al. Two-photon-assisted excited state absorption in nanocomposite films of PbS stabilized in a synthetic glue matrix. // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18, № 7. P. 075708.
79. Asunskis D.J., Bolotin I.L., Hanley L. Nonlinear Optical Properties of PbS Nanocrystals Grown in Polymer Solutions // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112, № 26. P. 9555–9558.
80. Gao M. et al. Synthesis PbS Polymer. 1994. Vol. 081. P. 2779–2780.
81. Omari A. et al. Role of interband and photoinduced absorption in the nonlinear refraction and absorption of resonantly excited PbS quantum dots around 1550 nm // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85, № 11. P. 115318.
82. Ермолаев В.Л. et al. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., “Наука,” 1977. P. 311.
83. Förster T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz // *Ann. Phys.* 1948. Vol. 437, № 1-2. P. 55–75.
84. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy // Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science & Business Media, 2013.
85. Jares-Erijman E. a, Jovin T.M. FRET imaging. // *Nat. Biotechnol.* 2003. Vol. 21, № 11. P. 1387–1395.
86. Rogach A.L. et al. Energy transfer with semiconductor nanocrystals // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19, № 9. P. 1208.
87. Scholes G., Andrews D. Resonance energy transfer and quantum dots // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72, № 12. P. 125331.
88. Wargnier R. et al. Energy Transfer in Aqueous Solutions of Oppositely Charged CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots and in Quantum Dot–Nanogold Assemblies // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, № 3. P. 451–457.
89. Das A., Hall E., Wai C.M. Energy transfer between lead sulfide quantum dots in the liquid phase // *Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V*, 2014. Vol. 147, № 3. P. 514–520.
90. Higgins C. et al. Energy transfer in colloidal CdTe quantum dot nanoclusters. // *Opt. Express*. 2010. Vol. 18, № 24. P. 24486–24494.
91. Lunz M. et al. Concentration dependence of Förster resonant energy transfer between donor and acceptor nanocrystal quantum dot layers: Effect of donor-donor interactions // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 83, № 11. P. 115423.

92. Rinnerbauer V. et al. Energy transfer in close-packed PbS nanocrystal films // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, № 8. P. 085322.
93. Clark S.W., Harbold J.M., Wise F.W. Resonant Energy Transfer in PbS Quantum Dots // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111, № 20. P. 7302–7305.
94. Achermann M. et al. Picosecond Energy Transfer in Quantum Dot Langmuir–Blodgett Nanoassemblies // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107, № 50. P. 13782–13787.
95. Dantas N.O. et al. Energy transfer in PbS quantum dots assemblies measured by means of spatially resolved photoluminescence // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 238, № 1-4. P. 209–212.
96. Franzl T. et al. Fast energy transfer in layer-by-layer assembled CdTe nanocrystal bilayers // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84, № 15. P. 2904.
97. Lunz M. et al. Two-Dimensional Förster Resonant Energy Transfer in a Mixed Quantum Dot Monolayer: Experiment and Theory // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113, № 8. P. 3084–3088.
98. Lunz M. et al. Influence of quantum dot concentration on Förster resonant energy transfer in monodispersed nanocrystal quantum dot monolayers // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81, № 20. P. 205316.
99. Corricelli M. et al. Self-organization of mono- and bi-modal PbS nanocrystal populations in superlattices // *CrystEngComm*. 2011. Vol. 13, № 12. P. 3988.
100. Wang J.S. et al. Morphology and energy transfer in PbS quantum dot arrays formed with supercritical fluid deposition // *Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V*, 2013. Vol. 141, № 1. P. 195–202.
101. Lü W. et al. Temperature dependence of electronic energy transfer in PbS quantum dot films // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95, № 8. P. 083102.
102. Litvin A.P. et al. FRET between Close-Packed Quasi-Monodispersed PbS QDs in a Porous Matrix // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, № 12. P. 6531–6535.
103. Litvin A.P. et al. Förster resonant energy transfer in lead sulfide QD assemblies / ed. Andrews D.L., Nunzi J.-M., Ostendorf A. 2014. Vol. 9126. P. 912626.
104. Baranov A. V et al. Self-organization of colloidal PbS quantum dots into highly ordered superlattices. // *Langmuir*. 2015. Vol. 31, № 1. P. 506–513.
105. Xu F. et al. Efficient Exciton Funneling in Cascaded PbS Quantum Dot Superstructures // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, № 12. P. 9950–9957.

106. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000. Vol. 30, № 1. P. 545–610.
107. Goodfellow B.W., Korgel B.A. Reversible solvent vapor-mediated phase changes in nanocrystal superlattices. // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2011. Vol. 5, № 4. P. 2419–2424.
108. Sayle D.C. et al. Mapping nanostructure: a systematic enumeration of nanomaterials by assembling nanobuilding blocks at crystallographic positions. // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2008. Vol. 2, № 6. P. 1237–1251.
109. Coe S. et al. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. // *Nature*. 2002. Vol. 420, № 6917. P. 800–803.
110. Colvin V.L., Schlamp M.C., Alivisatos A.P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer // *SPIE milestone Ser.* Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers. Vol. 180. P. 396–398.
111. Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. // *Science*. 2002. Vol. 295, № 5564. P. 2425–2427.
112. Konstantatos G. et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors. // *Nature*. 2006. Vol. 442, № 7099. P. 180–183.
113. Poudel B. et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. // *Science*. 2008. Vol. 320, № 5876. P. 634–638.
114. Lee J., Govorov A.O., Kotov N.A. Nanoparticle Assemblies with Molecular Springs: A Nanoscale Thermometer // *Angew. Chemie*. 2005. Vol. 117, № 45. P. 7605–7608.
115. Lee J.-S., Han M.S., Mirkin C.A. Colorimetric Detection of Mercuric Ion ( $Hg^{2+}$ ) in Aqueous Media using DNA-Functionalized Gold Nanoparticles // *Angew. Chemie*. 2007. Vol. 119, № 22. P. 4171–4174.
116. Murray C.B. et al. Monodisperse 3 d ( Co , Ni , Fe ) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle. 2001. № December. P. 985–991.
117. Kiely C.J. et al. Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters. 1998. Vol. 396, № 6710. P. 444–446.
118. Overgaag K. et al. Binary superlattices of PbSe and CdSe nanocrystals. // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2008. Vol. 130, № 25. P. 7833–7835.

119. Saunders A.E., Korgel B.A. Observation of an AB phase in bidisperse nanocrystal superlattices. // *Chemphyschem*. 2005. Vol. 6, № 1. P. 61–65.
120. Baimuratov A.S. et al. Quantum-dot supercrystals for future nanophotonics. // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3. P. 1727.
121. Wang Z. et al. Correlating superlattice polymorphs to internanoparticle distance, packing density, and surface lattice in assemblies of PbS nanoparticles. // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 3. P. 1303–1311.
122. Corricelli M. et al. Near Infrared Emission from Monomodal and Bimodal PbS Nanocrystal Superlattices // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116, № 10. P. 6143–6152.
123. Franzl T. et al. Exciton Recycling in Graded Gap Nanocrystal Structures // *Nano Lett.* 2004. Vol. 4, № 9. P. 1599–1603.
124. Nizamoglu S., Akin O., Demir H.V. Quantum efficiency enhancement in nanocrystals using nonradiative energy transfer with optimized donor-acceptor ratio for hybrid LEDs // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94, № 24. P. 243107.
125. Santra P.K., Kamat P. V. Tandem-layered quantum dot solar cells: tuning the photovoltaic response with luminescent ternary cadmium chalcogenides. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 2. P. 877–885.
126. Choi S. et al. Layer-by-Layer Quantum Dot Assemblies for the Enhanced Energy Transfers and Their Applications toward Efficient Solar Cells. 2012.
127. Choi H., Santra P.K., Kamat P. V. Synchronized energy and electron transfer processes in covalently linked CdSe-squaraine dye-TiO<sub>2</sub> light harvesting assembly. // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2012. Vol. 6, № 6. P. 5718–5726.
128. Giansante C. et al. Colloidal Arenethiolate-Capped PbS Quantum Dots: Optoelectronic Properties, Self-Assembly, and Application in Solution-Cast Photovoltaics // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117, № 25. P. 13305–13317.
129. Chang L.-Y. et al. Low-temperature solution-processed solar cells based on PbS colloidal quantum dot/CdS heterojunctions. // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 3. P. 994–999.
130. Andreakou P. et al. Resonance energy transfer from PbS colloidal quantum dots to bulk silicon: The road to hybrid photovoltaics // *Proc. SPIE*. 2012. Vol. 8256. P. 82561L – 82561L – 6.

131. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites // *Science* (80-. ). 1997. Vol. 277, № 5330. P. 1232–1237.
132. Justo Y. et al. Langmuir-Blodgett monolayers of colloidal lead chalcogenide quantum dots: morphology and photoluminescence. // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21, № 29. P. 295606.
133. Ihly R. et al. The photothermal stability of PbS quantum dot solids. // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, № 10. P. 8175–8186.
134. Litvin A.P. et al. Optical properties and aging of PbS quantum dots embedded in a porous matrix / ed. Cabrini S. et al. 2013. Vol. 8807. P. 88070T – 88070T – 7.
135. Moreels I. et al. Size-Tunable, Bright, and Stable PbS Quantum Dots: A Surface Chemistry Study // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2011. Vol. 5, № 3. P. 2004–2012.
136. Cademartiri L. et al. Multigram scale, solventless, and diffusion-controlled route to highly monodisperse PbS nanocrystals. // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society, 2006. Vol. 110, № 2. P. 671–673.
137. Parfenov P.S. et al. A complex for the fluorescence analysis of macro- and microsamples in the near-infrared // *J. Opt. Technol*. 2011. Vol. 78, № 2. P. 120.
138. Parfenov P.S. et al. Calibration of the spectral sensitivity of instruments for the near infrared region // *J. Appl. Spectrosc*. 2011. Vol. 78, № 3. P. 433–439.
139. Parfenov P.S. et al. Measurement of the luminescence decay times of PbS quantum dots in the near-IR spectral range // *Opt. Spectrosc*. 2012. Vol. 112, № 6. P. 868–873.
140. Parfenov P.S. et al. Note: Near infrared spectral and transient measurements of PbS quantum dots luminescence. // *Rev. Sci. Instrum*. 2013. Vol. 84, № 11. P. 116104.
141. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites // *J. Am. Chem. Soc*. American Chemical Society, 1993. Vol. 115, № 19. P. 8706–8715.
142. Parfenov P.S. et al. A porous matrix for studying the optical properties of systems of close-packed quantum dots // *J. Opt. Technol*. 2014. Vol. 81, № 8. P. 449.
143. Kagan C., Murray C., Bawendi M. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids. // *Phys. Rev. B. Condens. Matter*. 1996. Vol. 54, № 12. P. 8633–8643.



144. Peterson J.J., Krauss T.D. Fluorescence spectroscopy of single lead sulfide quantum dots. // Nano Lett. 2006. Vol. 6, № 3. P. 510–514.
145. Kim D., Kuwabara T., Nakayama M. Photoluminescence properties related to localized states in colloidal PbS quantum dots // J. Lumin. 2006. Vol. 119-120. P. 214–218.
146. Quintero-Torres R. et al. Photoluminescence dynamics in solid formulations of colloidal PbSe quantum dots: Three-dimensional versus two-dimensional films // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing, 2012. Vol. 101, № 12. P. 121904.
147. Rukhlenko I.D. et al. Kinetics of pulse-induced photoluminescence from a semiconductor quantum dot // Opt. Express. 2012. Vol. 20, № 25. P. 27612–27635.
148. Olkhovets A. et al. Size-Dependent Temperature Variation of the Energy Gap in Lead-Salt Quantum Dots // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 81, № 16. P. 3539–3542.
149. Dey P. et al. Origin of the temperature dependence of the band gap of PbS and PbSe quantum dots // Solid State Commun. Elsevier, 2013. Vol. 165. P. 49–54.
150. Gaponenko M.S., Yumashev K. V, Onushchenko A.A. Luminescence of lead sulfide nanocrystals in a silicate glass matrix // J. Appl. Spectrosc. 2010. Vol. 77, № 5. P. 663–667.
151. Szendrei K. et al. Exploring the Origin of the Temperature-Dependent Behavior of PbS Nanocrystal Thin Films and Solar Cells // Adv. Funct. Mater. 2012. Vol. 22, № 8. P. 1598–1605.
152. Yue F., Tamm J.W., Kruschke D. Spontaneous and stimulated emission dynamics of PbS quantum dots in a glass matrix // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87, № 19. P. 195314.
153. Ullrich B., Wang J.S., Brown G.J. Analysis of thermal band gap variations of PbS quantum dots by Fourier transform transmission and emission spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 99, № 8. P. 081901.
154. Gaponenko M.S. et al. Temperature-dependent photoluminescence of PbS quantum dots in glass: Evidence of exciton state splitting and carrier trapping // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82, № 12. P. 125320.
155. Turyanska L. et al. Temperature dependence of the photoluminescence emission from thiol-capped PbS quantum dots // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90, № 10. P. 101913.

156. Pendyala N.B., Koteswara Rao K.S.R. Identification of surface states in PbS quantum dots by temperature dependent photoluminescence // *J. Lumin.* 2008. Vol. 128, № 11. P. 1826–1830.
157. Lobo a et al. Photoelectron spectroscopic investigations of chemical bonding in organically stabilized PbS nanocrystals. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 37. P. 17422–17428.
158. Barkhouse D.A.R. et al. Thiols passivate recombination centers in colloidal quantum dots leading to enhanced photovoltaic device efficiency. // *ACS Nano.* 2008. Vol. 2, № 11. P. 2356–2362.
159. Varshni Y.P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors // *Physica.* 1967. Vol. 34, № 1. P. 149–154.
160. Gaponenko M.S. et al. Temperature-dependent photoluminescence Stokes shift in PbS quantum dots // *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures.* Elsevier, 2013. Vol. 53. P. 63–65.
161. Yue F., Tomm J.W., Kruschke D. Experimental observation of exciton splitting and relaxation dynamics from PbS quantum dots in a glass matrix // *Phys. Rev. B.* 2014. Vol. 89, № 8. P. 081303.
162. Diaconescu B. et al. Measurement of Electronic States of PbS Nanocrystal Quantum Dots Using Scanning Tunneling Spectroscopy: The Role of Parity Selection Rules in Optical Absorption // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 110, № 12. P. 127406.
163. Shim M., Guyot-Sionnest P. Permanent dipole moment and charges in colloidal semiconductor quantum dots // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111, № 15. P. 6955.
164. Ushakova E. V. et al. Self-organization of lead sulfide quantum dots of different sizes. 2014. Vol. 9126. P. 912625.
165. Lü W., Yamada F., Kamiya I. Self-assembled colloidal PbS quantum dots on GaAs substrates // *J. Phys. Conf. Ser.* 2010. Vol. 245. P. 012069.
166. Kramer I.J. et al. Solar cells using quantum funnels. // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11, № 9. P. 3701–3706.
167. Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications.* New York, NY, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002. Vol. 8.
168. Tao Y. et al. Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics. // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26, № 47. P. 7931–7958.

169. Lingley Z., Lu S., Madhukar A. The dynamics of energy and charge transfer in lead sulfide quantum dot solids // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 115, № 8. P. 084302.
170. Thompson N.J. et al. Energy harvesting of non-emissive triplet excitons in tetracene by emissive PbS nanocrystals. // Nat. Mater. 2014. Vol. 13, № 11. P. 1039–1043.
171. Khetubol A. et al. Ligand exchange leads to efficient triplet energy transfer to CdSe/ZnS Q-dots in a poly(N-vinylcarbazole) matrix nanocomposite // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113, № 8. P. 083507.
172. Guzelturk B. et al. Singlet and Triplet Exciton Harvesting in the Thin Films of Colloidal Quantum Dots Interfacing Phosphorescent Small Organic Molecules // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118, № 45. P. 25964–25969.
173. Hildebrandt N., Charbonnière L.J., Löhmansröben H.-G. Time-resolved analysis of a highly sensitive Förster resonance energy transfer immunoassay using terbium complexes as donors and quantum dots as acceptors. // J. Biomed. Biotechnol. 2007. Vol. 2007, № 7. P. 79169.
174. Bednarkiewicz A. et al. Up-conversion FRET from  $\text{Er}^{3+} / \text{Yb}^{3+} : \text{NaYF}_4$  Nanophosphor to CdSe Quantum Dots. 2010. P. 17535–17541.
175. Urban J.J. et al. Self-assembly of PbTe quantum dots into nanocrystal superlattices and glassy films. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128, № 10. P. 3248–3255.
176. Choi J.J. et al. Photogenerated exciton dissociation in highly coupled lead salt nanocrystal assemblies. // Nano Lett. 2010. Vol. 10, № 5. P. 1805–1811.