

М.В. БОНДАР,<sup>1</sup> М.С. БРОДИН,<sup>1</sup> О.В. ТВЕРДОХЛІБОВА,<sup>1</sup> Н.А. МАТВЄЄВСЬКА,<sup>2</sup>  
Т.Г. БЕЙНІК<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики НАН України  
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

<sup>2</sup> Інститут монокристалів НАН України  
(Просп. Науки, 60, Харків 61001)

## ВПЛИВ ПОКРИВАЮЧОГО ЛІГАНДУ НА ВЕЛИЧИНУ ЩІЛНОСТІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ РІВНІ ЕКСИТОНІВ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ПЛІВОК КВАНТОВИХ ТОЧОК ZnSe

УДК 535.37

*Квантові точки напівпровідників є перспективними наноструктурами для їх використання в сонячних комірках 3-го покоління, фотодетекторах, світловипромінюючих діодах та як біологічні маркери. Однак залишається відкритим питання впливу поверхневих органічних стабілізаторів (лігандів) на енергію екситонів квантових точок. На основі аналізу оптичних спектрів колоїдних розчинів та плівок квантових точок ZnSe, стабілізованих 1-тіогліцеролом, ми встановили, що енергія екситонів та їх міграція залежать не тільки від квантово-розмірного ефекту, а й поверхневого внеску за рахунок тіольної -SH групи стабілізатора. Вперше показана експериментальна залежність енергії екситонів у квантових точках ZnSe від концентрації поверхневого стабілізатора. Також показано, що короткий розмір молекулярного ланцюжка стабілізатора та велика початкова енергія екситонів, зумовлюють їх ефективну міграцію у масиві квантових точок.*

*Ключові слова:* квантові точки, екситон, ZnSe, передача енергії, ліганди.

### 1. Вступ

Органічні ліганди на поверхні квантових точок (КТ) напівпровідників відіграють важливу роль і в залежності від хімічної природи, довжини молекулярних ланцюжків, сили зв'язку з поверхнею КТ та концентрації виконують різні функції [1]. Найбільш простою з них є пасивація обірваних зв'язків поверхневих атомів, яка запобігає утворенню дефектних станів КТ і збільшує їх квантовий вихід. Стабілізація КТ органічними лігандами також перешкоджає їх агрегації в розчинах, даючи змогу утворювати упорядковані та щільноупаковані 3D або 2D масиви (надґратки або плівки). Однак, якщо довжина молекулярного ланцюжка ліганда є значною, як, наприклад, в олеїнових кислотах (~2,0 нм), то в електричному сенсі такі структури можуть стати ізоляторами, тому часто виникає необхідність заміни довгих органічних лігандів на більш короткі, з довжиною ланцюжка

≤1 нм [1–3]. Дослідження процесів покриття поверхні КТ також виявило, що оптичні та електричні властивості оброблених КТ та їх масивів, в значній мірі залежать від типу органічних лігандів, хімічної природи, кінцевої (anchor) групи та їх кількості на поверхні КТ [1]. Виявилось, що, в залежності від хімічної природи кінцевої групи ліганду і його кількості, оптична щільність комплексу КТ+ліганд може зменшуватись або збільшуватись. У першому випадку, це дає можливість “витягувати” електрон або дірку із КТ, перешкоджаючи їх рекомбінації; у другому навпаки, за рахунок стиску екситонної хвильової функції, є можливість збільшувати енергію  $e - \hbar$  пар [1–5]. Поряд з квантово-розмірним ефектом, який, на сьогодні, є найбільш дослідженою властивістю КТ напівпровідників, це дає змогу контролювати їх енергію у широкому діапазоні розмірів та здійснювати інженерію хвильової функції носіїв заряду у КТ без зміни їх реальних розмірів.

Типовими органічними лігандами колоїдних КТ є, у переважній більшості, ліганди з кінцевими гідроксильною, тіольною, карбоксильною групами

© М.В. БОНДАР, М.С. БРОДИН,  
О.В. ТВЕРДОХЛІБОВА, Н.А. МАТВЄЄВСЬКА,  
Т.Г. БЕЙНІК, 2019

або аміногрупою. Ліганди мають різну спорідненість до поверхневих атомів КТ в залежності від типу зв'язку, який вони утворюють з ними. Наприклад, найбільшу спорідненість до КТ CdSe і CdS мають тіоли (тіолати), які утворюють ковалентний зв'язок з поверхневими атомами Cd [4, 5]. Обробка поверхні КТ CdS і CdSe дітіокарбатами (dithiocarbamate) зменшує їх заборонену щільну на, відповідно,  $\sim 970$  і  $\sim 220$  меВ через делокалізацію дірки на молекулярну орбіталь ліганду. Це так званий батохромний ефект, який дозволяє "втягувати" дірки або електрони із КТ, перешкоджаючи їх рекомбінації і не змінюючи при цьому хімічного складу КТ [4]. Ефективність цих процесів у колоїдних розчинах дірково-акцепторних комплексів залежить від положення НОМО-LUMO рівнів ліганду відносно валентної та зони провідності КТ і рівня вакууму. Якщо комплекс КТ-ліганд належить до другого типу (type-II), то відбувається швидкий перехід дірок із КТ в оболонку ліганду, як, наприклад, в КТ CdSe – РТС (phenyldithiocarbamate) [6–11]. На сьогодні, перераховані процеси досліджуються переважно на КТ халькогенідів CdX та PbX ( $X = S, Se, Te$ ) [1, 4, 5], в той час, як КТ ZnX, залишаються мало дослідженими через складну процедуру їх синтезу та досить значну оптичну щільну.

Реверсивна дія органічних лігандів також досліджена порівняно мало, оскільки вважається, що з практичної точки зору вона менш затребувана і призводить до додаткової локалізації екситонів у КТ. У результаті реверсивної дії виникає гіпсохромний зсув (а hypsochromic shift), який є наслідком збільшення оптичної щільності КТ. Як наслідок, виникає короткохвильовий зсув смуг спектрів поглинання (СП) або пропускання, що спостерігалось у плівках КТ CdSe та CdS, оброблених іонними ціанідами. Автори [12–14], дослідивши це явище, дійшли висновку, що причиною збільшення оптичної щільності КТ CdSe може бути електростатичний стиск хвильової функції екситонів через взаємодію ціанідів (негативного фрагменту  $CN^-$ ) з поверхневими атомами Cd і Se. Короткохвильовий зсув смуги СП також спостерігався в КТ CdSe при обробці їх поверхні амінами, однак пояснювався змінами розміру або хімічної структури КТ, тому, на сьогодні, немає єдиної думки щодо природи виникнення цього явища. Ще одна задача, яка на сьогодні мало вивчена, це створення плівок на

основі колоїдних розчинів з обробленими КТ та дослідження трансформації оптичних спектрів енергії носіїв заряду при переході від колоїдних розчинів до твердих плівок. Важливість цих досліджень полягає у тому, що саме плівки КТ є матеріальною основою для створення приладів оптоелектроніки, однак, ще раз повторимо, такі дослідження, на сьогодні, є недостатніми.

У роботі проведено аналіз оптичних спектрів колоїдних розчинів чистих КТ ZnSe та стабілізованих 1-тіогліцеролом (у подальшому, КТ ZnSe-TG), а також плівок на їх основі. Вибраний ліганд на основі тіолів добре відомий і часто використовується для стабілізації КТ, оскільки на одному кінці його молекулярного ланцюжка є тіольна група –SH споріднена до атомів КТ ZnSe. В роботі вперше показано, що взаємодія тіольної –SH групи стабілізатора із поверхневими атомами КТ ZnSe, поряд з квантово-розмірним ефектом, робить значний внесок в збільшення енергії екситонів КТ та їх оптичної щільності. Врахування такого внеску дозволяє добре узгодити експериментальні результати та теоретичні оцінки.

## 2. Експеримент

Для отримання колоїдних розчинів та плівок КТ ZnSe на кварцових підкладках використовувались матеріали фірми Sigma-Aldrich без доочищення. КТ ZnSe були синтезовані по обмінній реакції між NaHSe та  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  у присутності TG ( $C_3H_8O_2S$ ) у водяному розчині [15]. Для отримання колоїдних розчинів КТ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  розчиняли в деіонізованій воді з додаванням TG при  $pH = 11$ , протягом 30 хв. через розчин пропускали  $N_2$  при кімнатній температурі, після чого додавали 5 мл NaHSe та перемішували 2 години в атмосфері  $N_2$  і  $T \sim 100$  °C. Були синтезовані дві серії зразків КТ ZnSe з мольними співвідношеннями  $Zn^{2+} : Se^{2-} = 2 : 1$  (зразки S21) і  $Zn^{2+} : Se^{2-} = 1 : 1$  (S11). Для отримання КТ ZnSe-TG у розчин додавали TG з мольною концентрацією  $n(TG) = 2,5, 5, 7$  і 10 ммоль для зразків S21 і 3,5, 5 і 10 ммоль для зразків S11. Зміна кольору розчину з прозорого на помаранчевий при додаванні TG, спостерігалась в першому випадку при  $\sim 5$  ммоль, а в другому при  $\sim 10$  ммоль. Концентрація КТ ZnSe в зразках S21 і S11 була однаковою:  $n_0(QD) = 8,3$  ммоль/л.

Гідродинамічний радіус комплексу КТ ZnSe-TG був отриманий за допомогою динамічного розсія-

ння світла (ДРС) на Zetasizer Nano ZS, звідки, з урахуванням довжина молекули TG,  $\ell \sim 0,75$  нм, був визначений середній радіус КТ ZnSe:  $R_0 \sim 2,9 \pm 0,2$  нм. В КТ такого радіусу енергія екситонів за рахунок квантово-розмірного ефекту становить тільки  $\sim 10\%$  від енергії щілини об'ємного ZnSe,  $E_{g0}$ , що можна оцінити за допомогою моделі "частинки у сферичній потенціальній ямі" з нескінченною висотою бар'єра, або з висотою, яка співставна з  $E_{g0}$ (TG), (див. нижче). За допомогою ДРС контролювались також розміри комплексу КТ ZnSe-TG при кожному додаванні стабілізатора.

Тонкі плівки на основі зразків S21 з  $n(\text{TG}) = 2,5, 5, 7$  і  $10$  ммоль (F2,5, F5, F7, F10), були отримані на кварцових підкладках за методикою spin-coating. Відношення кількості молекул TG до КТ ZnSe у розчинах, з яких були отримані ці плівки, можна грубо оцінити як:  $\sim 0,28 \cdot 10^2, 0,55 \cdot 10^2, 0,77 \cdot 10^2, 1,1 \cdot 10^2$ , однак оцінити кількість молекул TG, яка безпосередньо зв'язалась з поверхневими атомами КТ ZnSe досить складно. На сьогодні така оцінка є однією з найбільших складних і навіть використання таких методик, як  $^1\text{H}$  NMR (ядерний магнітний резонанс) дозволяє тільки приблизно визначити їх кількість.

Морфологію та структуру плівок досліджували на скануючому електронному мікроскопі JSM-6490 LV (JEOL) з приставкою для хімічного аналізу Oxford Instruments EDS INCAxact. Стаціонарні СП розчинів чистого TG і КТ ZnSe-TG, розміщених у стандартній кварцовій 1-см кюветі, були записані на спектрометрі SHIMADZU UV mini-1240, а СП твердих плівок КТ ZnSe-TG на SHIMADZU-2450 UV-vis-NIR. Для запису спектрів ФЛ використовувався спектрофотометр PERKIN-ELMER LS-55.

### 3. Отримані результати та їх обговорення

#### 3.1. Прояв поверхневого внеску в енергію $1S$ екситонного переходу в оптичних спектрах колоїдних розчинів та плівок КТ ZnSe

В роботі ми покажемо та якісно обґрунтуємо виникнення гіпсохромного ефекту КТ ZnSe, стабілізованих TG, тобто, реверсивної (оборотної) дії ліганду на величину оптичної щілини КТ. На відміну від батохромного ефекту, який інтенсивно до-

сліджується [1], гіпсохромний, наскільки відомо, згадується лише у двох роботах по КТ CdSe, поверхня яких була оброблена ціанідами (ціаногрупа CN) [12–14]. Можливість існування такого ефекту і в КТ ZnSe, оброблених лігандами з тіольною групою –SH, теоретично була показана в [16]. В згаданих роботах зазначалось, що реверсивна дія ліганду є електростатичною за природою і, в загальних рисах, схожа на поляризаційний ефект, виявлений раніше в КТ II–VI напівпровідників, синтезованих у боросилікатному склі [17]. Діелектричне непогодження між КТ та склом призводить до поляризації межі поділу та появи поляризаційного потенціалу і зарядів зображення, які впливають на рух екситонів в КТ, збільшуючи їх енергію. Автори [16] у рамках теорії функціонала густини показали, що дія тіольної групи –SH на поверхневі атоми металу КТ ZnSe, може також призводити до схожого наслідку. В результаті хемосорбції, пасивуючий атом H групи –SH зв'язується з атомом Zn і частково забирає заряд, локалізуючи його на власному вузлі. При зв'язуванні H з Se, заряд накопичується поблизу середньої точки між цими атомами. У вільному стані тіоли не можуть приєднатися до поверхневих атомів ZnSe, тому дегідрогенізують з віддачею H, в результаті чого зв'язаний стан стає тіолятом (a thiolate). Енергія зв'язку при цьому сильно зростає із зменшенням радіуса КТ [18–20]. Накопичений заряд на поверхні КТ ZnSe утворює потенціал, який збільшує енергію екситонів за рахунок електростатичного стиснення їх хвильової функції, внаслідок чого виникає короткохвильовий зсув енергії  $1S$  переходу КТ ZnSe-TG. Необхідно зазначити, що, можливо, така дія TG на енергію носіїв заряду КТ ZnSe є вибірковою і не буде спостерігатись в інших системах.

Спочатку розглянемо енергетичну діаграму КТ ZnSe-TG комплексу і оцінимо енергію екситонів за рахунок квантово-розмірного ефекту. На рис. 1 показана енергетична діаграма КТ ZnSe-TG комплексу, яка належить до type-I, де хвильові функції  $e - h$  пар локалізовані в КТ. Також показані положення зони провідності (CB) та валентної (VB) об'ємного ZnSe відносно рівня вакууму,  $1S$  та  $2S$  квантові рівні енергії електронів та дірок в КТ та НОМО-LUMO рівні TG. Зазначимо, що належність енергетичної діаграми до type-I чи II, визначається положеннями НОМО-LUMO рівнів TG як відносно рівня вакууму, так і відносно CB та

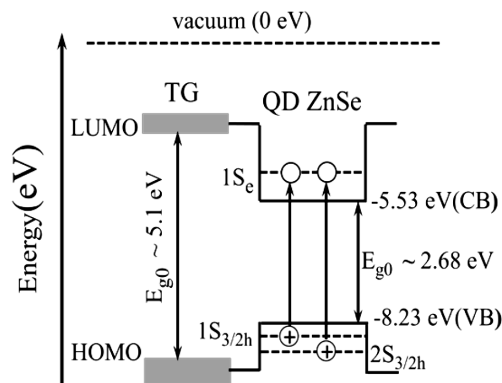


Рис. 1. Енергетична діаграма комплексу КТ ZnSe-TG

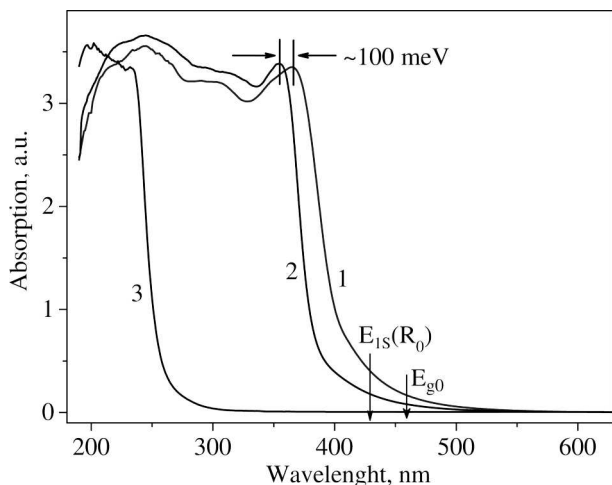


Рис. 2. Спектри поглинання зразків S11 (1), S21 (2) з  $n(\text{TG}) = 10$  ммоль та чистого TG (3); стрілками показані положення розрахованої енергії  $1S$  екситонного переходу в КТ ZnSe,  $E_{1s}$ , та  $E_{g0} \sim 462$  нм ( $\sim 2,68$  еВ) – ширини щілини ZnSe

VB ZnSe. Хоча величина щілини TG є досить значною,  $E_{g0}(\text{TG}) \sim 5,1$  еВ [20], саме абсолютні положення НОМО – LUMO рівнів визначають тип енергетичної діаграми комплексу. Ми встановили, що покриття поверхні КТ молекулами TG не змінює оптичної щільності комплексу КТ ZnSe-TG, про що також свідчать положення смуг СП і ФЛ досліджених зразків. Це могло б статися у разі, якби НОМО (LUMO) – рівень TG знаходився б нижче (вище) рівня VB (CB) ZnSe. Тоді дисоціація екситону привела б до захоплення електрона або дірки в оболонку ліганду і до зменшення оптичної щільності КТ, внаслідок чого спостерігався б довгохви-

льовий зсув смуги СП КТ ZnSe-TG відносно аналогічної смуги СП чистих КТ.

Оскільки цього не відбувається, то можна стверджувати, що енергетична діаграма комплексу КТ ZnSe-TG належить до type-I. Це дає можливість в рамках моделі “частинки у сферичному потенціалі” [17] оцінити енергію  $1S$  екситонного переходу  $E_{1s}(R_0) \sim 2,9$  еВ ( $\lambda \sim 427$  нм) в КТ ZnSe з  $R_0$ , якщо прийняти потенціал конфайменту на поверхні КТ ZnSe, створений TG, нескінченно високим. Розрахована величина  $E_{1s}(R_0)$  добре корелює з аналогічною, отриманою в [20] для КТ ZnSe з  $2R_0 \sim 5,7 \pm 0,4$  нм ( $\lambda \sim 423$  нм). Положення величина  $E_{1s}(R_0)$ , показане стрілкою на рис. 2, зсунуте на  $E_q \sim 220$  меВ відносно  $E_{g0}$  завдяки квантоворозмірному ефекту. Якби роль молекул TG обмежувалась тільки стабілізацією КТ ZnSe і створенням потенціального бар’єра для носіїв заряду, то максимум смуги СП комплексу КТ ZnSe-TG співпадав би з  $E_{1s}(R_0)$ , однак, як видно із рисунка, це не так.

На рис. 2 також показані смуги СП колоїдних розчинів S11 (1), S21 (2) та чистого TG (3). Форма смуги 1 має кілька особливостей. Перший її пік ( $\sim 365$  нм) утворений переходами екситонів із  $1S$  стану, зсунутий у короткохвильовий бік на величину  $E_s \sim 500$  меВ відносно величини  $E_{1s}(R_0)$ . У смуги 1 є пік ( $\sim 300$  нм), утворений або  $(1S_e - 2S_{hh})$  екситонними переходами, або  $(1S_e - 1S_{lh})$  – переходами електронів на рівень енергії легких дірок ( $lh$ ). В області ультрафіолету ця смуга має ще один пік ( $\sim 250$  нм), утворений поглинанням молекул TG, закріплених на поверхні КТ ZnSe, зсунутий у бік менших енергій відносно аналогічного піка смуги 3, утвореного молекулами чистого TG.

Положення першого піка смуги 1 відносно  $E_{1s}(R_0)$  можна було б пояснити КТ ZnSe менших розмірів (і більшою енергією екситонів), які могли утворитись під час росту при додаванні TG. Це типова ситуація, коли у процесі росту КТ додають певну кількість стабілізатора [1]. Однак, як зазначалось у розділі 2, розміри КТ ZnSe зберігались однаковими при додаванні TG під час росту, що показав контроль за допомогою ДРС. Звідси можна зробити висновок про те, що зсув  $1S$  рівня енергії екситонів на величину  $E_s$  у зразках S11 зумовлений реверсивною дією TG, яка викликає стикування хвильової функції екситонів в КТ, збільшуючи їх енергію. Хемосорбція молекул на поверхні

КТ призводить до зменшення їх НОМО-LUMO щільності у порівнянні з молекулами чистого TG, що є доказом на користь того, що поверхневий внесок в енергію екситонів зумовлений саме дією ліганду. Важливим показником реверсивної дії ліганду на енергію екситонів КТ є співвідношення величин  $E_q$  і  $E_s$ , яке у нашому випадку  $< 1$ . Раніше ми показали [15], що для таких же КТ ZnSe-TG з  $R_0 \sim 2,0$  нм, закріплених на квазісферичних підкладках, воно було  $> 1$ . Така зміна співвідношення величин  $E_q$  і  $E_s$  є наслідком їх різної залежності від радіуса КТ. На якісному рівні, це можна пояснити таким чином. Якщо величина  $E_q$  залежить від розміру КТ як  $(R_0)^{-2}$ , то  $E_s$ , скоріш за все, має лінійну або суперлінійну залежність і при певному значенні  $R_0$ , стає більшою за  $E_q$ .

Інший доказ реверсивної дії TG можна отримати із аналізу положення смуги 2 СП зразків S21, яка також показана на рис. 2. Нагадаємо, що КТ зразків S21 мають мольне співвідношення  $Zn^{2+} : Se^{2-} = 2 : 1$ . Різні співвідношення компонент КТ часто використовують для зменшення дисперсії КТ за розмірами, тому асиметрія мольних концентрацій компонент не призводить до збільшення розмірів КТ. За допомогою ДРС ми також встановили, що збільшення концентрації  $Zn^{2+}$  у розчині не призвело до збільшення розміру КТ, а надлишок  $Zn^{2+}$ , скоріш за все, зв'язується з  $-OH$  групою TG. Надлишок  $Zn^{2+}$  на поверхні КТ, ймовірно призводить до збільшення поверхневого заряду та потенціалу у порівнянні із розчинами S11 і, як наслідок, до короткохвильового зсуву ( $\sim 100$  меВ) енергії 1S переходу в цих розчинах у порівнянні з аналогічним переходом у розчинах S11.

Смуги СП 1 і 2 на рис. 2 записані на зразках S11 і S21 з максимальною мольною концентрацією TG, 10 ммоль. Якщо поверхневий внесок залежить від кількості молекул TG, зв'язаних з поверхневими атомами КТ, то положення смуг СП 1 і 2 повинні залежати від  $n(TG)$ . Однак, в межах експериментальної точності, нам не вдалось переконливо зафіксувати таку залежність. Можлива причина у тому, що вже при  $n(TG) \geq 2,5$  ммоль, процес зв'язування молекул TG з поверхневими атомами КТ стає іншим, в результаті чого відбувається зміна кольору зразків (див. також дві моделі зв'язку ліганду  $CH_3-TP$  з КТ CdSe [21]). Ймовірно це маскує виявлення такої залежності. Щоб цього позбутися, ми виготовили тверді плівки на основі

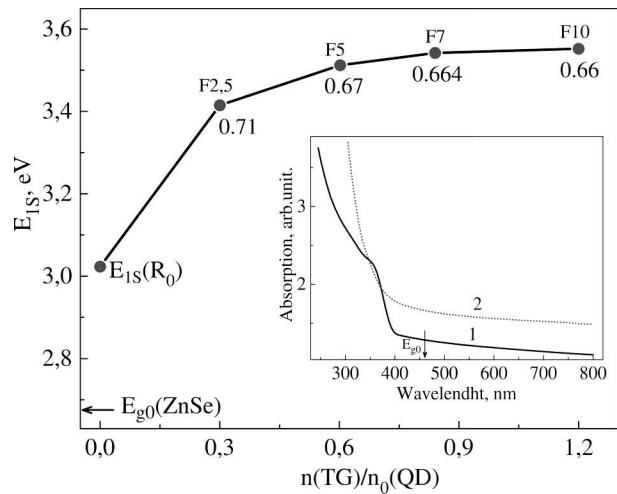


Рис. 3. Залежність енергії 1S екситонного переходу у плівках F2,5, F5, F7, F10 зразків S21 від величини  $n(TG)/n_0(QD)$ ; числа біля точок показують відношення розміру хвильової функції екситона до реального розміру КТ  $R_0$ ; на вставці – смуги СП плівок F2,5 (1) і F10 (2)

розчинів S21 на кварцових підкладках. Термічна обробка та утворення плівок можуть зменшувати кількість молекул TG на поверхні КТ і змінювати їх внутрішню структуру. Незважаючи на це, СП плівок мали більш чіткі піки СП, утворені 1S переходами, що дозволяло фіксувати їх залежність від  $n(TG)$ . На рис. 3 точками показані енергії 1S переходів у плівках F2,5, F5, F7, F10, отримані із відповідних смуг СП при різних значеннях величин  $n(TG)/n_0(QD)$ ; на вставці показані тільки смуги СП плівок F2,5 і F10, щоб не захащувати рисунок. На рис. 3 також показані енергії  $E_{1S}(R_0)$  і щільності ZnSe. Із рисунка видно, що, із збільшенням кількості молекул TG у розчині, енергія 1S переходу екситонів в КТ росте. Оскільки, в умовах експерименту, реальний розмір КТ не змінювався, то збільшення енергії із збільшенням  $n(TG)/n_0(QD)$  можна пояснити поверхневим внеском. Цифри при відповідних значеннях показують відношення розміру екситонів до реального розміру КТ,  $R_0$  і є наслідком електростатичного стискування їх хвильової функції, а оскільки воно не може бути надто великим, то енергія виходить на “поличку”, як це видно із рисунка.

Як зазначалось вище, ця ситуація нагадує ту, що спостерігалась в сферичних КТ II–VI напівпровідників з діелектричною сталюю  $\epsilon_0$ , розміщених у ма-

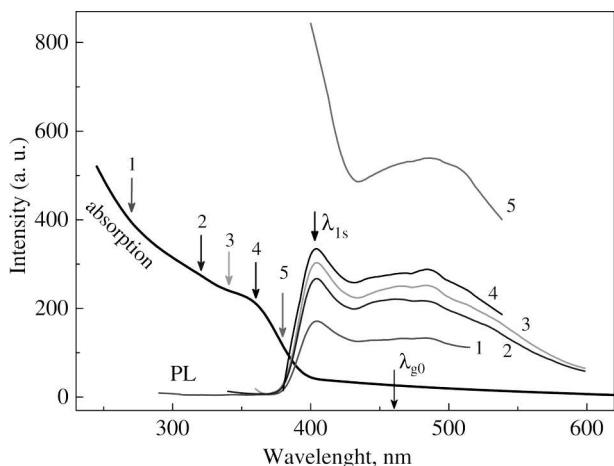


Рис. 4. Смуги СП та ФЛ плівки F2,5 при різних довжинах хвиль збудження:  $\lambda_{1-5} = 270, 320, 340, 360, 380$  нм

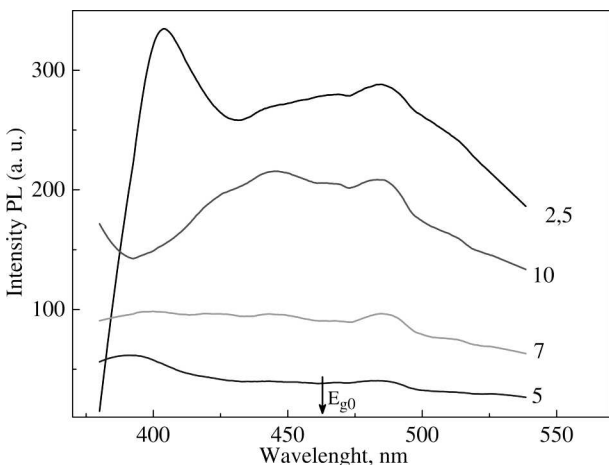


Рис. 5. Спектри фотолумінесценції плівок F2,5, 5, 7, 10

триці з  $\varepsilon_1$ , коли  $\varepsilon_1 < \varepsilon_0$ . Поляризаційний внесок в енергію екситонів там становив  $\sim(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)/(2R_0\varepsilon_1)$  і виникав через діелектричне непогодження і поляризацію межі поділу між КТ і матрицею [17]. В наших структурах поверхневий внесок в енергію екситонів також повинен залежати не тільки від кількості молекул ТГ, зв'язаних з поверхневими атомами КТ, а і від діелектричної сталої приповерхневого шару товщиною  $\sim\ell$ , утвореного ТГ навколо КТ ZnSe. Вона також буде визначатись не тільки зв'язаними молекулами ТГ, а й тими, що знаходяться на поверхні КТ і не зв'язані з нею. На жаль, на сьогодні, теоретичне обґрунтування зазначених проблем майже відсутнє.

### 3.2. Прояви міграції екситонів у спектрах фотолумінесценції твердих плівок КТ ZnSe

На відміну від смуг СП плівок, положення та форма смуг ФЛ зумовлені міграцією екситонів та дисперсією КТ ZnSe за розмірами. За наявності дисперсії КТ, процес міграції, в загальних рисах, можна пояснити таким чином. Фотоактивовані світлом  $e - h$  пари в КТ, намагаючись знизити свою енергію, тунелюють в сусідні (найближчі) КТ з меншою енергією, перекриття хвильових функцій з якими найбільше. Тунельні стрибки екситонів між такими КТ можливі за умови, якщо час їх випромінювальної рекомбінації в КТ ( $\tau_0$ ) більший за час їх стрибка в сусідні КТ ( $\tau_h$ ), тобто,  $\tau_0 > \tau_h$ . Тунельні стрибки контролюються кількома параметрами: енергією екситонів (квантово-розмірний ефект), мінімальною відстанню ( $\ell$ ) між поверхнями сусідніх КТ, висотою потенціального бар'єра, створеного ТГ та величиною щільної упаковки КТ у масиві. Три останні параметри у вільному щільноупакованому масиві КТ є майже незмінними, у той час, як енергія екситонів при кожному стрибку зменшується як  $\sim R^{-2}$ . У процесі міграції екситони досягають КТ з радіусом  $R_c$ , де  $\tau_0 \approx \tau_h$  і де вони накопичуються, формуючи пік смуги ФЛ. Наявність КТ з таким радіусом робить процес міграції екситонів та положення їх піка смуги ФЛ незалежними від довжини хвилі збудження.

Для ефективної міграції екситонів у масиві необхідно, щоб екситонні хвильові функції сусідніх КТ суттєво перекривались, для чого, відносний об'єм, який КТ займають в плівках, повинен бути не меншим, ніж  $\sim 0,3$  [22, 23]. В наших зразках він становить  $\varphi = (4/3)\pi(R_0 + \ell)^3 n_0(QD) \sim 0,5$ . Вважаючи просторовий розподіл КТ випадковим (пуасонівським), а також те, що вони мають реальний розмір, а не є точками і скориставшись результатами наших робіт [22, 23], ми оцінили відстань між центрами найближчих КТ ZnSe-TG:  $\sim(6,0-6,2)$  нм, яка співставна з величиною  $(2R_0 + \ell)$ . Це доводить, що КТ у плівці дійсно щільноупаковані, тому процес міграції екситонів є ефективним. На рис. 4 показана смуга ФЛ плівки F2,5, записана при різних довжинах хвиль збудження  $\lambda_{1-5}$ , 1S пік якої знаходиться при  $\lambda_{1s} \sim 403$  нм і зсунутий на  $\sim 440$  меВ відносно піка смуги СП. Характерною рисою цього піка, як видно із рисунка, є те, що його положення не залежить від довжини хвилі збудження,

що доводить існування КТ з  $R_c$  в рамках моделі, запропонованої вище. Skorиставшись моделлю “частинки в сферичному потенціалі”, ми визначили радіус КТ, що відповідає максимуму смуги ФЛ:  $R_c \sim 2,3$  нм і відношення  $R_c/R_0 \sim 0,8$ .

Іншою характерною рисою цього піка є ріст його інтенсивності при збільшенні величини  $\lambda_{1-5}$  (зменшенні енергії збудження), хоча кількість збуджених КТ при цьому зменшується. Це можна пояснити збільшенням глибини поглинання плівки та наближенням до резонансу, де основна кількість утворених екситонів рекомбінує в  $1S$  стані, про що свідчить різке зростання інтенсивності смуги ФЛ 5. Положення смуги ФЛ екситонів на рис. 4 є нетиповим саме через те, що  $R < R_0$ . Як правило, у щільноупакованих масивах у процесі міграції, екситони досягають КТ з радіусами  $\sim(1-2)R_0$ , які знаходяться в хвості функції розподілу (гаус) [24]. Однак, у нашому випадку, стиск екситонів зменшує величину перекриття їх хвильових функцій між сусідніми КТ, яке стає експоненційно малим. Перекриття є достатнім тільки для малих КТ з великою кінетичною енергією екситонів, які знаходяться на початку функції розподілу. Міграція екситонів відбувається саме серед таких КТ, тому інтенсивність короткохвильової ділянки смуги ФЛ різко падає, на відміну від довгохвильової, яка зумовлена функцією розподілу. Це є ще одним доказом на користь запропонованої нами моделі електростатичного стиску хвильової функції екситонів в КТ.

Інший канал рекомбінації, який формує широкий пік смуги ФЛ з максимумом  $\sim\lambda_{g0}$ , показаний на рис. 4, зумовлений екситонами, захопленими на рівні енергії всередині забороненої зони КТ. Ці рівні можуть бути пов'язані як з внутрішніми дефектами ґратки КТ, так і з станами на їх поверхні. На користь останніх свідчить той факт, що при збільшенні кількості молекул TG на поверхні КТ, інтенсивність  $1S$  переходу смуги ФЛ плівки F5 падає у  $\sim 6$  разів у порівнянні із аналогічним переходом плівки F2,5, показаним на рис. 5. Таким чином, відкривається канал рекомбінації екситонів через поверхневі дефектні стани, утворення яких призводить і до зміни кольору плівки: від світло-сірого при  $n(TG) = 2,5$  ммоль до червоно-коричневого при 5 ммоль, що є характерною ознакою утворення дефектних станів в квантових структурах на основі ZnSe різної розмірності.

При подальшому збільшенні кількості TG до 7 і 10 ммоль, число дефектних станів і інтенсивність ФЛ із них продовжують рости. Потрібно зазначити, що при концентраціях  $TG \geq 5$  ммоль, стабільність КТ ZnSe у розчині стає оптимальною і зумовлена, скоріш за все, стеричною стабілізацією КТ, яка є наслідком значної кількості молекул TG на їх поверхнях. На сьогодні, зв'язок між оптимальною стабільністю розчинів КТ ZnSe з  $n(TG) \geq 5$  ммоль та утворенням при цьому значної кількості дефектних станів КТ, залишається незрозумілим, тому ця проблема потребує подальшого дослідження.

#### 4. Висновки

Отримані результати досліджень розчинів та твердих плівок КТ ZnSe, стабілізовані 1-тіогліцеролом, дозволили вперше виявити значний внесок ( $\sim 500$  меВ) в енергію екситонів від даного стабілізатора та розкрити його механізм. Аналіз спектрів поглинання розчинів показав, що природа внеску є електростатичною і не викликана хімічною зміною структури КТ або їх розмірів у процесі росту. В основних рисах, така дія стабілізатора нагадує ту, яка спостерігається в КТ II–VI напівпровідників в середовищах із значним діелектричним непогодженням. Зроблено припущення про те, що можливо такий вплив TG на енергію екситонів КТ ZnSe є вибірковою і не буде спостерігатись при використанні стабілізаторів з іншою кінцевою групою, відмінною від тіольної.

1. R.D. Harris, S.B. Homan, M. Kodaimati, Chen He, A.B. Nepomnyashchii, N.K. Swenson, S. Lian, R. Calzada, E.A. Weiss. Electronic processes within quantum dot-molecule complexes. *Chem. Rev.* **116**, 12685 (2016).
2. N. Kholmicheva, P. Moroz, H. Eckard, G. Jensen, M. Zamkov. Energy transfer in quantum dot solids. *ACS Energy Lett.* **2**, 154 (2017).
3. N. Hildebrandt, C.M. Spillmann, W.R. Algar, T. Pons, M.H. Stewart, E. Oh, K. Susumu, S.A. Díaz, J.B. Delehanty, I.L. Medintz. Energy transfer with semiconductor quantum dot bioconjugates: A versatile platform for biosensing, energy harvesting, and other developing applications. *Chem. Rev.* **117**, 536 (2016).
4. M.T. Frederick, V.A. Amin, L.C. Cass, E.A. Weiss. A molecule to detect and perturb the confinement of charge carriers in quantum dots. *Nano Lett.* **11**, 5455 (2011).
5. M.T. Frederick, V.A. Amin, N.K. Swenson, A.Y. Ho, E.A. Weiss. Control of exciton confinement in quantum dot-organic complexes through energetic alignment of interfacial orbitals. *Nano Lett.* **13**, 287 (2013).

6. M.S. Kodaimati, Ch. Wang, C. Chapman, G.C. Schatz, E.A. Weiss. The distance-dependence of inter-particle energy transfer in the near-infrared within electrostatic assemblies of PbS quantum dots. *ACS Nano* **11**, 5041 (2017).
7. M. Sykora, A.Y. Kuposov, J.A. McGuire, R.K. Schulze, O. Tretiak, J.M. Pietryga, V.I. Klimov. Effect of air exposure on surface properties, electronic structure, and carrier relaxation in PbSe nanocrystals. *ACS Nano* **4**, 2021 (2012).
8. S. Kundu, A. Patra. Nanoscale strategies for light harvesting. *Chem. Rev.* **117**, 712 (2017).
9. C.S. Ponseca Jr., P. Chabera, J. Uhlig, P. Persson, V. Sundström. Ultrafast electron dynamics in solar energy conversion. *Chem. Rev.* **117**, 10940 (2017).
10. R.D. Harris, V.A. Amin, B. Lau, E.A. Weiss. Role of interligand coupling in determining the interfacial electronic structure of colloidal CdS quantum dots. *ACS Nano* **10**, 1395 (2016).
11. A.Ch.A. Silva, S.W. da Silva, P.C. Morais, N.O. Dantas. Shell thickness modulation in ultrasmall CdSe/CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/CdS core/shell quantum dots via 1-thioglycerol. *ACS Nano* **8**, 1913 (2014).
12. Y.Q. Zhang, X.A. Cao. Optical characterization of CdSe quantum dots with metal chalcogenide ligands in solutions and solids. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 023106 (2011).
13. S.K. Sarkar, G. Hodes. Charge overlap interaction in quantum dot films: Time dependence and suppression by cyanide adsorption. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 7214 (2005).
14. Y. Nosaka, K. Yamaguchi, H. Miyama, H. Hayashi. Reversible adsorption-enhanced quantum confinement in semiconductor quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5045 (2002).
15. D.I. Kim, M.A. Islam, L. Avila, I.P. Herman. Contribution of the loss of nanocrystal ligands to interdot coupling in films of small CdSe/1-thioglycerol nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **107**, 6318 (2003).
16. N.V. Bondar, M.S. Brodin, N.A. Matveevskaya. Influence of surface and polarization effects on electronic excitation energy transfer in colloidal solutions and films of ZnSe quantum dots. *Low Temp. Phys.* **44**, 1532 (2018).
17. B. Goswami, S. Pal, P. Sarkar. Theoretical studies of the effect of surface passivation on structural, electronic, and optical properties of zinc selenide clusters *Phys. Rev. B* **76**, 045323 (2007).
18. Y. Nosaka. Finite depth spherical well model for excited states of ultrasmall semiconductor particles. An application. *J. Phys. Chem.* **95**, 5054 (1991).
19. G.B. Grigoryan, A.V. Rodina, A.L. Efros. Confined excitons and biexcitons in semiconductor microcrystals embedded in an insulating glass matrix. *Fiz. Tverd. Tela* **32**, 3512 (1990).
20. P. Schapotschnikow, B. Hommersom, T.J.H. Vlugt. Adsorption and binding of ligands to CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. C.* **113**, 12690 (2009).
21. Boon-Kin Pong, B.L. Trout, Jim-Yang Lee. Modified ligand-exchange for efficient solubilization of CdSe/ZnS quantum dots in water: A procedure guided by computational studies. *Langmuir* **24**, 5270 (2008).
22. S. Baskoutas, A.F. Terzis. Size-dependent band gap of colloidal quantum dots. *J. Appl. Phys.* **99**, 013708 (2006).
23. J. Eilers, J. van Hest, A. Meijerink, C. de Mello Donega. Unravelling the size and temperature dependence of exciton lifetimes in colloidal ZnSe quantum dots. *J. Phys. Chem. C.* **118**, 23313 (2014).
24. V.A. Amin, K.O. Aruda, B. Lau, A.M. Rasmussen, K. Edme, E.A. Weiss. Dependence of the band gap of CdSe quantum dots on the surface coverage and binding mode of an exciton-delocalizing ligand, methylthiophenolate. *J. Phys. Chem. C.* **119**, 19423 (2005).
25. N.V. Bondar, M.S. Brodin, A.M. Brodin, N.A. Matveevskaya. Photoluminescence and confinement of excitons in disordered porous films. *Semiconductors* **50**, 346 (2016).
26. N.V. Bondar, M.S. Brodin. Free and bound states of excitons in a percolation cluster of ZnSe quantum dots in a dielectric matrix. *Low Temp. Phys.* **37**, 1026 (2011).
27. N.V. Bondar, M.S. Brodyn, N.A. Matveevskaya, T.G. Beynik. Electronic excitation energy transfer in an array of CdS quantum dots on a quasi-two-dimensional surface. *Semiconductors* **53**, 188 (2019).

Одержано 15.01.19

*N.V. Bondar, M.S. Brodyn,  
O.V. Tverdokhlibova, N.A. Matveevskaya, T.G. Beynik*

INFLUENCE OF A CAPPING LIGAND  
ON THE BAND GAP AND EXCITONIC LEVELS  
IN COLLOIDAL SOLUTIONS AND FILMS  
OF ZnSe QUANTUM DOTS

S u m m a r y

Semiconductor quantum dots are promising nanostructures for their application in solar cells of the 3rd generation, photodetectors, light emitting diodes, and as biological markers. However, the issue concerning the influence of superficial organic stabilizers (ligands) on the energy of excitons in quantum dots still remains open. In this work, by analyzing the optical spectra of colloidal solutions and films of ZnSe quantum dots stabilized with 1-thioglycerol, it is found that the energy of excitons and their migration depend not only on the quantum confinement effect, but also on the superficial contribution from the thiol stabilizer group -SH. The dependence of the exciton energy in ZnSe quantum dots on the surface stabilizer concentration is experimentally revealed for the first time. The short size of the stabilizer molecular chain and the large initial energy of excitons are shown to result in the effective migration of excitons over an array of quantum dots.