

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СТРУКТУР ЯДРО/ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag_2S

© 2022 г. А. С. Перепелица¹ *, О. В. Овчинников¹, М. С. Смирнов¹, И. Г. Гревцева¹,
Т. С. Кондратенко¹, С. В. Асланов¹, С. Ю. Турищев¹, О. А. Чувенкова¹, Д. А. Бондаренко¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: a-perepelitsa@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Представлены результаты исследования закономерностей фотопроцессов, определяющих люминесценцию коллоидных квантовых точек Ag_2S , при формировании оболочки из SiO_2 . Обнаружено, что формирование оболочки сопровождается значительным ростом квантового выхода рекомбинационной люминесценции (до 5 раз), менее заметным ростом времени затухания люминесценции, а также резким снижением концентрации одного типа мелких локализованных состояний с энергией ионизации около 0.14 эВ. Сделан вывод о том, что локализованные состояния с глубиной 0.14 эВ являются центрами безызлучательной рекомбинации носителей заряда.

DOI: 10.31857/S0367676522060217

ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных проблем современной оптики коллоидных полупроводниковых квантовых точек (КТ) является установление закономерностей фотопроцессов с участием локализованных состояний, определяющих параметры их люминесценции (квантовый выход, время жизни и др.) [1–8]. В случае КТ, изготовленных из соединений нестехиометрических полупроводников, типичным представителем которых является сульфид серебра [9], механизмы возникновения люминесценции и управления ее параметрами наиболее сложны по сравнению с КТ соединений группы A^2B^6 , обладающих экситонной люминесценцией, вследствие ряда причин, таких как высокая концентрация локализованных состояний, фотохимическая активность соединения, зависимость люминесцентных свойств от типа пассиватора и природы растворителя и др. В частности, широко используемый прием для снижения концентрации локализованных состояний в КТ (определяющих преимущественно дефектную, точнее рекомбинационную люминесценцию) – формирование систем ядро–оболочка не обеспечивает экситонный режим люминесценции [3]. Чаще всего удается повысить только квантовый выход рекомбинационной люминесценции в несколько раз [10–13]. Фотопроцессы с участием не люминесцирующих локализованных состояний в

КТ Ag_2S , равно как и свойства самих этих состояний (глубина и их структура, зависимость от состояния интерфейса, участие в фотофизических процессах и др.) остаются практически неисследованными [1, 14–16], несмотря на важность подобного рода закономерностей для их прикладного использования в фотокатализе, системах низкорогового ограничения мощности и т.п.

Данная работа посвящена установлению роли мелких локализованных состояний в процессах тушения ИК рекомбинационной люминесценции коллоидных КТ Ag_2S . Показано, что формирование оболочки из SiO_2 на поверхности ядра Ag_2S приводит к снижению концентрации локализованных состояний с глубиной 0.14 эВ, выступающих в роли конкурирующих с центрами люминесценции каналов безызлучательной рекомбинации электронов и дырок.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Коллоидные КТ Ag_2S в этиленгликоле, пассивированные молекулами 2-меркаптопропионовой кислоты (2-MPA), были получены с помощью методики фотоиндуцированного синтеза, подробно описанной в работе [15].

Наращивание оболочки SiO_2 на поверхности КТ Ag_2S осуществляли в два этапа, аналогично под-

ходу, описанному в работе [11]. На первом этапе проводили процедуру замены лиганда с 2-МРА на 3-меркаптопропилтриметоксисилан (МРТМС). Для этого, предварительно гидролизованный в 96% растворе этанола МРТМС при постоянном перемешивании добавлялся в раствор КТ Ag_2S в молярном соотношении $\nu[\text{МРТМС}] : \nu[\text{Ag}_2\text{S}] = 1 : 10$. Полученная смесь выдерживалась 24 часа. На втором этапе для увеличения толщины слоя SiO_2 вводили гидролизованный в этаноле тетраэтилтриэтоксисилан (ТЕОС) в соотношении $\nu[\text{ТЕОС}] : \nu[\text{Ag}_2\text{S}]$, равном 3 : 1, после чего смесь выдерживалась еще 24 ч. Управление толщиной оболочки SiO_2 осуществляли путем вариации вводимого объема ТЕОС.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) КТ Ag_2S и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа Libra 120 PLUS (Carl Zeiss, Germany) с ускоряющим напряжением 120 кВ. ПЭМ изображения в высоком разрешении были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (Jeol, Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) получены с помощью спектрометра USB2000+ с комбинированным источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA) [18, 19]. Люминесценцию возбуждали полупроводниковым лазерным диодом LD PLTB450 (Osram, Germany) с длиной волны 445 нм и оптической мощностью 440 мВт.

Квантовый выход ФЛ КТ получен с помощью стандартной методики сравнения с эталоном [20]. В качестве эталона использовался раствор индоцианина зеленого в диметилсульфоксиде с квантовым выходом 13% [21].

Кривые затухания ФЛ получены с помощью платы время-коррелированного счета фотонов TimeHarp 260 Pico (PicoQuant, Germany) с приемником излучения PMC-100-20 (Becker&Hickl, Germany) [15, 16]. Временное разрешение указанной системы составляет 0.2 нс. В качестве источника возбуждения использовали импульсный полупроводниковый лазер Picopower PLDD-250 (Alphas, Germany), с длиной волны 375 нм, длительностью импульса 60 пс и частотой повторения 100 кГц.

Исследование энергетической структуры мелких локализованных состояний осуществляли с помощью метода термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [15, 16]. Для получения температурных зависимостей интенсивности люминесценции образец КТ помещали в азотный

криостат и охлаждали с 330 до 80 К. Затем отогревали до 330 К с постоянной скоростью $\beta = 0.05$ К/с. На протяжении всего этапа охлаждения и нагрева образца осуществляли фотовозбуждение и непрерывную регистрацию фотолюминесценции КТ. При таком подходе носители заряда, захваченные на мелкие ловушки на этапе охлаждения, при нагреве освобождаются и обеспечивают прирост в интенсивности свечения. Таким образом, кривые термовысвечивания представляли собой разность интенсивностей люминесценции для процесса нагревания и охлаждения КТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные свойства

Использованный подход к синтезу обеспечил формирование ансамблей коллоидных КТ Ag_2S средним размером 3.1 нм и дисперсией по размеру ~30% (рис. 1а). Анализ ПЭМ изображений в высоком разрешении свидетельствует о дифракции от кристаллографических плоскостей моноклинной кристаллической решетки Ag_2S с межплоскостными расстояниями 0.209 ± 0.005 нм.

Замена лиганда с 2-МРА на кремнийсодержащий МРТМС с последующим формированием оболочки SiO_2 приводит к увеличению среднего размера частиц в ансамбле до 3.5 нм и дисперсии по размеру до 40% (рис. 1б). При этом на ПЭМ изображениях отмечается наличие контрастной фазы вокруг КТ Ag_2S толщиной ~0.2–0.4 нм, ассоциированной с формированием КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$.

Абсорбционные свойства

Формирование КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ приводит к изменению абсорбционных свойств исходных КТ Ag_2S (рис. 2а). В частности, в спектре оптического поглощения наблюдается сдвиг положения характерной особенности, соответствующей наиболее вероятному экситонному переходу в оптическом поглощении, от 1.70 (730 нм) к 1.60 эВ (775 нм). Теоретические оценки показывают, что подобный спектральный сдвиг возникает при увеличении размера КТ на 0.1–0.2 нм. Использованный на первом этапе формирования SiO_2 оболочек МРТМС приводит к увеличению концентрации атомов серы, что и обеспечивает некоторый рост размера ядра Ag_2S .

Люминесцентные свойства

В спектрах ФЛ при формировании КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ наблюдался сдвиг максимума полосы ФЛ, характерной для КТ Ag_2S , расположенной при 1.43 (865 нм) к 1.33 эВ (930 нм), сопровождающийся увеличением интенсивности ФЛ (рис. 2). Полуширина полосы (~0.23 эВ) и величина Стоксова

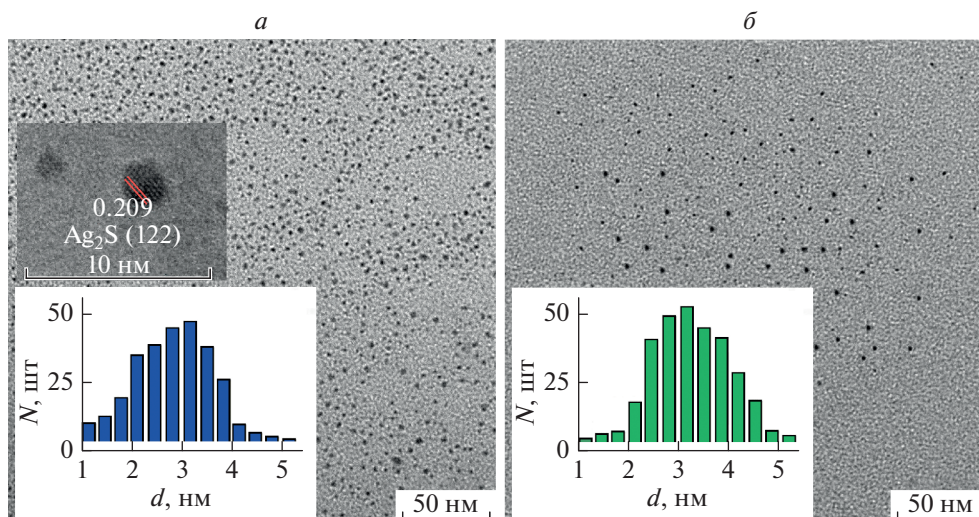


Рис. 1. ПЭМ-изображения КТ Ag_2S (а) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (б). На врезках представлены гистограммы распределения по размерам и ПЭМ-изображения в высоком разрешении КТ Ag_2S (а) и КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (б).

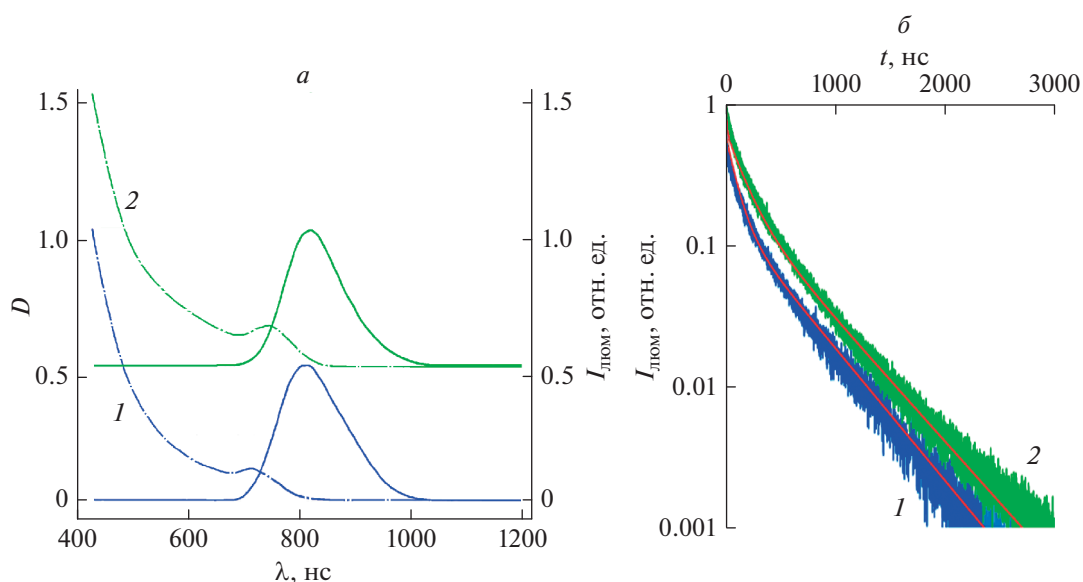


Рис. 2. Спектры поглощения (штрихпунктирная линия) и фотолюминесценции (сплошная линия) (а) и кривые затухания фотолюминесценции (б): 1 – КТ Ag_2S ; 2 – КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$.

сдвига (~ 0.2 эВ) оставались неизменными. Согласно данным предыдущих исследований [16, 22], ФЛ в КТ Ag_2S происходит в результате рекомбинации электрона, локализованного на центре люминесценции, со свободной дыркой. Показано, что положение полосы ФЛ КТ Ag_2S зависит от окружения КТ, типа молекул пассиватора и толщины оболочек в случае КТ ядро/оболочка [10–14, 16, 22].

Оценки величины квантового выхода ФЛ показывают его увеличение с 1.6 до 8% (~ 5 раз) в результате формирования КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ по сравне-

нию с исходными КТ Ag_2S . Поскольку наблюдаемая нами люминесценция возникает при переходах через локализованные состояния, то схема фотопроцессов будет содержать кроме экситонного состояния также и локализованное. В таком случае тушение люминесценции будет определяться: соотношением скоростей излучательной и безызлучательной рекомбинации носителей заряда на центре свечения; соотношением скоростей захвата носителей заряда на центр свечения и безызлучательной рекомбинации до захвата. Для детализации механизмов фотопроцессов, определяющих

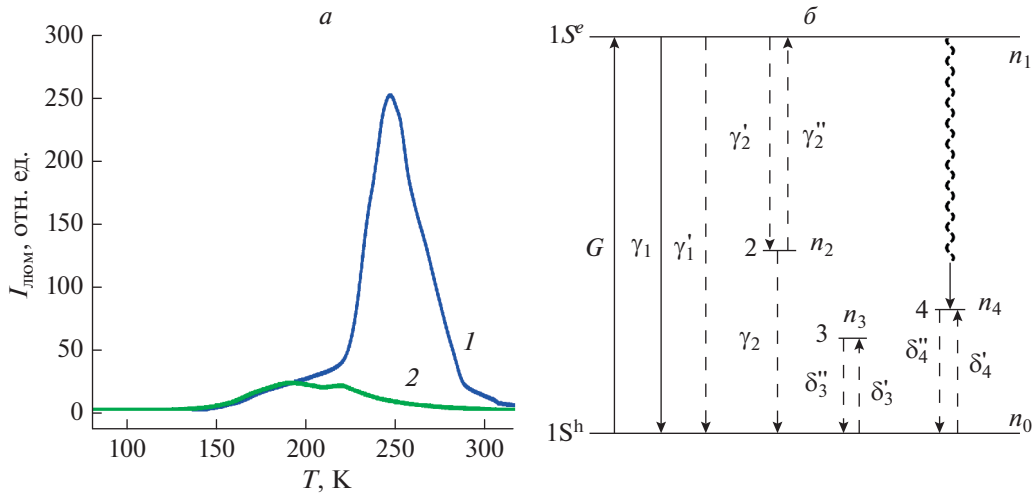


Рис. 3. Кривые термовысвечивания (а) и схема переходов носителей заряда (б) в: 1 – КТ Ag_2S ; 2 – КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$. На схеме переходов: G – интенсивность возбуждения КТ; γ_1 – вероятность излучательной аннигиляции экситона; $\gamma_1' = \gamma_1'(0) \exp(-\Delta E_1/kT)$ – вероятность безызлучательной аннигиляции экситона с испусканием пакета фононов, ΔE_1 – энергия активации температурного тушения люминесценции, $\gamma_1'(0)$ – константа, не зависящая от времени и температуры; γ_2' – вероятность захвата электрона на центр люминесценции; γ_2 – вероятность излучательной рекомбинации; $\gamma_2'' = \gamma_2''(0) \exp(-\Delta E_2/kT)$ – вероятность безызлучательного освобождения электрона с центра люминесценции, ΔE_2 – глубина центра люминесценции, равная $\Delta E_2 = E_g^{\text{eff}} - E_{\text{люм}}^{\text{max}}$, $\gamma_2''(0)$ – константа, не зависящая от времени и температуры; δ_3' и δ_4' – вероятности захвата дырок на ловушки; $\delta_3'' = \delta_3''(0) \exp(-E_3/kT)$ и $\delta_4'' = \delta_4''(0) \exp(-E_4/kT)$ – вероятности освобождения дырок с ловушек, $\delta_3''(0)$ и $\delta_4''(0)$ – константы, не зависящие от времени и температуры; n_0, n_1, n_2, n_3, n_4 – заселенности носителями заряда соответствующих уровней.

рост квантового выхода люминесценции при формировании оболочки, рассмотрим данные время-разрешенной люминесценции (рис. 2б).

Кривые затухания люминесценции КТ Ag_2S и $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ не элементарны. Для их аппроксимации использовали сумму трех экспоненциальных функций:

$$I(t) = \sum_{i=1}^3 a_i \exp[-t/\tau_i], \quad (1)$$

и среднее время затухания люминесценции:

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^3 a_i \tau_i}{\sum_{i=1}^3 a_i}, \quad (2)$$

где a_i и τ_i – амплитуда и время жизни люминесценции i -й компоненты [16]. Оказалось, что среднее время затухания люминесценции при формировании оболочки SiO_2 увеличивается со 115 до 178 нс, т.е. менее чем в 2 раза, однако квантовый выход возрастает в 5 раз с 1.6 до 8%. Таким образом, можно предположить, кроме прямого туше-

ния центра рекомбинационной люминесценции существует конкурирующий процесс тушения. Детализацию этого процесса удалось выполнить с помощью ТСЛ.

Термостимулированная люминесценция

Методом ТСЛ для КТ Ag_2S установлено наличие полосы термовысвечивания в области температур 140–330 К (рис. 3а, кривая 1). Она имела структуру, которую аппроксимировали двумя гауссовыми кривыми с максимумами при 190 и 250 К.

После формирования КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ (рис. 3а, кривая 2) обнаружена трансформация структуры полосы термовысвечивания, проявляющаяся в резком снижении интенсивности пика термовысвечивания при 250 К. При этом пик при 190 К сохраняется неизменным.

Для установления глубин ловушек, определяющих пики термовысвечивания, использовали подход, реализованный нами ранее в работах [15, 16], схема энергетических переходов для которого при-

ведена на рис. 3б. В рамках такого подхода, пик термовысвечивания описывается выражением:

$$\delta_3'' n_3 - \frac{\delta_3'}{\gamma_2 n_2} I_{\text{рек}} = \Delta \left(I_{\text{рек}} \left[1 + \frac{(\gamma_1 + \gamma_1')(\gamma_2 + \gamma_2'')}{\gamma_2 \gamma_2'} \right] \right) \quad (3)$$

Правая часть и второе слагаемое в левой части выражения – экспериментально измеряемые параметры. Общий вид решения уравнения для населенности n_3 будет иметь вид:

$$n_3 = \left[n_3(0) + \int_0^t e^{-F(t')} \frac{\delta_3'}{\gamma_2 n_2} I_{\text{рек}} dt' \right] e^{-F(t)}, \quad (4)$$

где $F(t) = \int_0^t \delta_3'' dt'$, $n_3(0) = \frac{\delta_3'}{\gamma_2 n_2} I_{\text{рек}}$ – стационарная населенность уровня 3 в начале нагрева, $I_{\text{рек}}$ – интенсивность рекомбинационной люминесценции в процессе нагрева образца. Фитирование показало, что пику термовысвечивания при 190 К соответствует ловушка с глубиной 0.11 эВ, а при 250 К – 0.14 эВ.

Итак, при формировании оболочки SiO₂ на КТ Ag₂S нами обнаружен значительный рост квантового выхода от 1.6 до 8%. При этом время затухания свечения изменилось незначительно от 115 до 178 нс, что указывает на существование конкурирующего канала тушения люминесценции кроме прямого тушения центра свечения. Этим каналом является безызлучательная рекомбинация носителей заряда на мелких ловушках с глубиной 0.14 эВ до того, как они захватываются на центр рекомбинационной люминесценции. Этот процесс на рис. 3 представлен волнистой линией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для КТ Ag₂S средним размером 3.1 нм, пассивированных 2-МРА в этиленгликоле и обладающих ФЛ с максимумом в районе 865 нм, методом ТСЛ обнаружены пики термовысвечивания с максимумами в районе 190 и 250 К в диапазоне температур 80–330 К. В рамках кинетической модели, включающей переходы с участием уровней размерного квантования электронов и дырок, центра люминесценции и дырочных ловушек, выполнена оценка энергий активации дырочных ловушек, составившая 0.11 и 0.14 эВ, не участвующих непосредственно в процессах излучательной рекомбинации. В результате формирования КТ Ag₂S/SiO₂ наблюдается сдвиг максимума полосы ФЛ к 930 нм и увеличение квантового выхода ФЛ с 1.6 до 8.0%, которое сопровождается

увеличением среднего времени жизни ФЛ с 115 до 178 нс. При этом исчезает пик термовысвечивания с максимумом при 250 К. При формировании оболочек SiO₂ найдено значительное уменьшение концентрации локализованных состояний с энергией ионизации 0.14 эВ. При этом низкотемпературная часть полосы термовысвечивания осталась без изменения. По-видимому, ловушки с глубиной 0.11 эВ нечувствительны к формированию оболочек SiO₂ и расположены преимущественно внутри нанокристаллов Ag₂S.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00266). Структурные исследования образцов КТ Ag₂S выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2021-1351.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voznyu O., Thon S.M., Ip A.H. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 987.
2. *Boehme S.C., Azpiroz J.M., Aulin Y. et al.* // Nano Lett. 2015. V. 15. No. 5. P. 3056.
3. *Pal B.N., Ghosh Y., Brovelli S. et al.* // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 331.
4. *Veamatahau A., Jiang B., Seifert T. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 2850.
5. *Kim Y., Chang J.H., Choi H. et al.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 913.
6. *Еськова А.Е., Аржанов А.И., Магарян К.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 48; *Eskova A.E., Arzhanov A.I., Magaryan K.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 1. P. 40.
7. *Гревцева И.Г., Асланов И.Г.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 628; *Grevtseva I.G., Aslanov I.G.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 5. P. 517.
8. *Каримуллин К.Р., Аржанов А.И., Наумов А.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1620; *Karrimullin K.R., Arzhanov A.I., Naumov A.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. P. 1478.
9. *Sadovnikov S.I., Gusev A.I.* // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. Art. No. 17676.
10. *Ovchinnikov O.V., Perepelitsa A.S., Smirnov M.S. et al.* // J. Lumin. 2020. V. 220. Art. No. 117008.
11. *Ovchinnikov O.V., Aslanov S.V., Smirnov M.S. et al.* // Opt. Mater. Express. 2021. V. 11. No. 1. P. 89.
12. *Perepelitsa A.S., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. et al.* // J. Lumin. 2021. V. 231. Art. No. 117805.
13. *Овчинников О.В., Смирнов М.С., Асланов С.В.* // Опт. и спектроск. 2020. Т. 128. № 12. С. 1926.
14. *Katsaba A.V., Ambrozevich S.A., Vitukhnovsky A.G. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. Art. No. 184306.
15. *Перепелица А.С., Смирнов М.С., Овчинников О.В. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 19.
16. *Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. et al.* // J. Lumin. 2018. V. 198. P. 357.

17. *Ovchinnikov O.V., Aslanov S.V., Smirnov M.S. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. No. 64. Art. No. 37312.*
18. *Смирнов М.С., Овчинников О.В., Тайдаков И.В. и др. // Опт. и спектроск. 2018. Т. 125. № 2. С. 240.*
19. *Смирнов М.С., Овчинников О.В., Перепелица А.С. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 69.*
20. *Lakowicz J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. Springer, 2006.*
21. *Reindl S., Penzkofer A., Gong S.-H. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 105. No. 1. P. 65.*
22. *Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. // J. Lumin. 2020. V. 227. Art. No. 117526.*

Transformation of trap states at formation of luminescent core/shell nanostructures based on Ag₂S quantum dots

A. S. Perepelitsa^{a,*}, O. V. Ovchinnikov^a, M. S. Smirnov^a, I. G. Grevtseva^a, T. S. Kondratenko^a, S. V. Aslanov^a, S. Yu. Turishchev^a, O. A. Chuvenkova^a, D. A. Bondarenko^a

^a *Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia*

**e-mail: a-perepelitsa@yandex.ru*

We present the results of studying the regularities of photo-processes that determine the luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots during the formation of SiO₂ shell. It was found that the formation of a shell is accompanied by a significant increase in the quantum yield of trap state luminescence (up to 5 times), a less noticeable increase in the decay time of luminescence, and a sharp decrease in the concentration of one type of shallow trap states with a depth of about 0.14 eV. It was concluded that localized states with a depth of 0.14 eV are centers of nonradiative recombination of charge carriers.