

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ДЛЯ ВНУТРИЗОННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ СЕЛЕНИДА СЕРЕБРА

© 2022 г. Л. М. Николенко^{а, *}, Д. Н. Певцов^{а, b}, С. Б. Бричкин^а

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН,

просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бМосковский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: nav@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 10.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119322050126

Квантово-размерный эффект в коллоидных квантовых точках (ККТ) связан с зависимостью положения электронных уровней энергии от размера наночастицы полупроводника, что в свою очередь проявляется в размерной зависимости энергии межзонного перехода, то есть зависимости спектров поглощения и/или излучения ККТ от их размера [1]. В принципе такой же квантово-размерный эффект в ККТ может наблюдаться и для внутризонных переходов между электронными состояниями либо в зоне проводимости, либо в валентной зоне. Для этого необходимо иметь свободные (незаполненные электронами) уровни в валентной зоне или наоборот заполненные уровни в зоне проводимости. Как было отмечено в работах [2, 3], такая возможность может реализовываться за счет дискретного спектра электронных состояний в ККТ и эффекта “узкого фононного горла” (“phonon bottleneck” effect) [4, 5], который значительно увеличивает время жизни возбужденного состояния и позволяет регистрировать внутризонный излучательный переход.

Внутризонный переход $1S_e-1P_e$ в зоне проводимости возможен при условии, что избыточные электроны в наночастице занимают самое низкое электронное состояние $1S_e$, при этом исходное диамагнитное состояние ККТ может превратиться в суперпарамагнитное состояние [6].

Однако при заполнении зоны проводимости избыточные электроны могут легко вступать в окислительную реакцию с окружающими молекулами воды и кислорода, что не позволяет им оставаться в состоянии $1S_e$. До недавнего времени внутризонные переходы наблюдались лишь для ККТ HgS и HgSe, в которых уровень $1S_e$ находится ниже, чем потенциал восстановления H_2/H_2O , составляющий величину примерно 4.45 эВ. Это

приводит к стабилизации состояния $1S_e$ ККТ HgS и HgSe при обычных условиях на воздухе [7, 8]. В работе [9] продемонстрирована возможность создания фотодетектора на внутризонном переходе ККТ HgSe, работающего в средневолновом ИК-диапазоне 3–5 мкм.

Соединения ртути являются достаточно токсичными, что зачастую ограничивает их практическое использование. Одним из вариантов замены ртути в халькогенидных ККТ является использование ионов серебра. В работах [10, 11] был предложен простой одностадийный способ получения ККТ халькогенидов серебра, позволяющий избежать использования экзотических химических прекурсоров, высоких температур и давлений, при этом химическая реакция идет всего несколько минут. В результате оказалось, что если ККТ Ag_2S и Ag_2Te образуются в их низкотемпературных моноклинных кристаллических модификациях, то ККТ Ag_2Se получают в метастабильной тетрагональной фазе, которая не существует для массивного состояния при комнатной температуре.

Для ККТ Ag_2Se внутризонный переход впервые был обнаружен в работе [12]. В работе [13] показано, что переход от межзонного к внутризонному поглощению происходит при пороговом диаметре ККТ около 5 нм. В данной работе мы также сообщаем об экспериментальном наблюдении размерной зависимости спектров поглощения ККТ Ag_2Se , обусловленных внутризонным электронным переходом $1S_e-1P_e$ в зоне проводимости.

Для синтеза ККТ Ag_2Se были использованы следующие реактивы: олеиламин (80–90%, Acros Organics), тетрахлорэтилен (99%, Acros Organics),

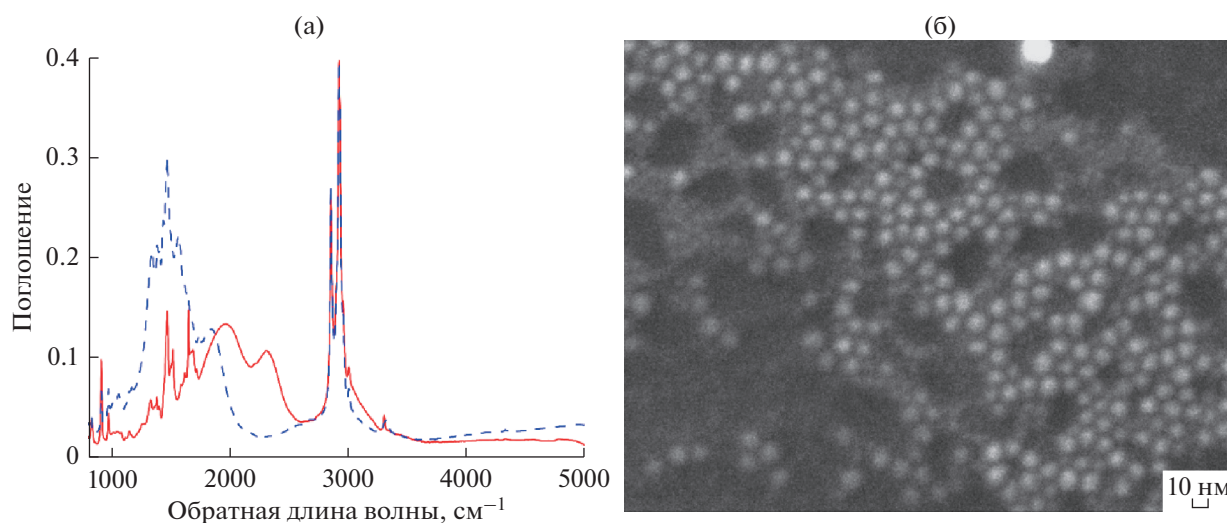


Рис. 1. (а) Спектры поглощения ККТ Ag_2Se в тетрахлорэтилeне, полученных после 4 мин синтеза (сплошная красная линия) и после 6 мин (синяя штриховая линия) синтеза. (б) Микрофотография квантовых точек Ag_2Se , полученных в течение 2 мин синтеза, сделанная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

ТОР (триоктилфосфин, 99%, Sigma–Aldrich), селен (99.99%, Sigma–Aldrich), хлороформ (99.5% с содержанием амилена 0.01–0.02%, Sigma–Aldrich), AgNO_3 (ХЧ, Химмед) и метанол (ХЧ, Химмед).

Синтез ККТ Ag_2Se проводили по методике, описанной в [12]. Согласно этому методу, готовили два раствора прекурсоров – 0.075 М раствор нитрата серебра в олеиламине (100 мг AgNO_3 в 8 мл олеиламина) и 1 М раствор селена в триоктилфосфине (79 мг селена в 0.831 г ТОР). В нагретый до 140°C прекурсор серебра (8 мл) впрыскивали раствор ТОР-Se (0.275 мл). Мольное соотношение серебра к селену составляло 2.2 : 1. Благодаря использованию небольшого избытка прекурсора серебра по отношению к селену происходит “самодопирование” ККТ и как следствие этого заполнение уровня $1S_e$ в зоне проводимости. Синтез проводили в атмосфере аргона. Рост частиц длился 4 мин (Ag_2Se -1) и 6 мин (Ag_2Se -2). В процессе синтеза через 2 мин после его начала брали пробу для анализа. Реакцию останавливали охлаждением на водяной бане до комнатной температуры. Полученные таким образом частицы подвергали постсинтетической обработке: реакцию смесь растворяли в хлороформе, затем частицы осаждали метанолом и центрифугировали в течение 3 мин при скорости 3000 об/мин. Осадок дополнительно промывали метанолом и растворяли в тетрахлорэтилeне.

На рис. 1а приведены спектры поглощения коллоидного раствора наночастиц Ag_2Se в тетрахлорэтилeне. В спектрах присутствует характерное для Ag_2Se внутризонное поглощение в среднем инфракрасном диапазоне: длинноволновый

максимум около 2300 см^{-1} (4348 нм) для образцов, полученных в течение 4 мин, и около 1860 см^{-1} (5376 нм) для образцов, полученных в течение 6 мин. Видно, что как и для межзонных переходов, для внутризонных также имеет место размерная зависимость.

Следует отметить, что в спектрах поглощения полученных нами ККТ Ag_2Se наблюдается расщепление полосы внутризонного перехода, которое не было обнаружено в работе [12]. Такое расщепление было интерпретировано в работе [14] как результат асимметричной тетрагональной кристаллической структуры Ag_2Se , которое становится хорошо выраженным, когда нанокристалл меняет свою кристаллическую структуру с кубической на тетрагональную.

Для полученных образцов ККТ методом динамического рассеяния света были измерены гидродинамические диаметры частиц. Для пробы, отобранной через 2 мин после начала синтеза, средний диаметр составил около 10 нм. Поскольку толщина лигандной оболочки составляет около 1 нм, то средний диаметр полученных частиц должен быть равен примерно 8 нм. Этот вывод подтверждается фотографиями со сканирующего электронного микроскопа (рис. 1б), согласно которым средний диаметр частиц с оболочкой составляет приблизительно 10 нм.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245), а также по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7.

Микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7100 F (Jeol) в ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *A. Alivisatos* // Science. 1999. V. 271. P. 993.
2. *Guyot-Sionnest P., Shim M., Matranga C. et al.* // Phys. Rev. B 1999. V. 60. P. R2181.
3. *Klimov V.I., Mikhailovsky A.A., McBranch D.W. et al.* // Phys. Rev. B 2000. V. 61. P. R13349.
4. *Bockelman U., Bastard G.* // Phys. Rev. B 1990. V. 42. P. 8947.
5. *Li X., Nakayama H., Arakawa Y.* // Phys. Rev. B 1999. V. 59. P. 5069.
6. *Jeong J., Yoon B., Kwon Y.-W. et al.* // Nano Lett. 2017. V. 17. P. 1187.
7. *Yoon B., Jeong J., Jeong K.S.* // J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. P. 22062.
8. *Jeong K.S., Deng Z., Keuleyan S. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 1139.
9. *Deng Z., Jeong K.S., Guyot-Sionnest P.* // ACS Nano 2014. V. 8. P. 11707.
10. *Sahu A., Lejun Qi, Moon Sung Kang, Donna Deng, David J. Norris* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 6509.
11. *Sahu A. Khare, D. Deng, D. Norris* // Chem. Commun., 2012. V. 48. P. 5458.
12. *Park M., Choi D., Choi Yet al.* // ACS Photonics, 2018. V. 5. P. 1907.
13. *Scimeca M.R., Mattu N., Paredes I.J., Tran M.N., Paul S.J., Aydil E.S., Sahu A.* // J. Phys. Chem. C 2021. V. 125. P. 17556.
14. *Son J., Choi D., Park M. et al.* // Nano Lett., 2020. V. 20. P. 4985.