

М.В. БОНДАР,¹ М.С. БРОДИН,¹ Ю.П. ПИРЯТИНСЬКИЙ,² Н.А. МАТВЄЄВСЬКА³

¹ Інститут фізики НАНУ, відділ нелінійної оптики

(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

² Інститут фізики НАНУ, відділ молекулярної фотоелектроніки

(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

³ Інститут монокристалів НАНУ, відділ кристалічних матеріалів складних сполук

(Просп. Науки, 60, Харків 61001)

СТАЦІОНАРНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА СУБНАНОСЕКУНДНИЙ РЕЗОНАНСНИЙ ПЕРЕНОС ЕНЕРГІЇ ЕКСИТОННОГО ЗБУДЖЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ПЛІВОК НАНОКРИСТАЛІВ ZnSe

УДК 539

Тверді щільно-упаковані плівки напівпровідникових нанокристалів (НК) проявляють специфічні оптикоелектронні властивості, зумовлені сильною квантовою взаємодією і гібридизацією орбіталей екситонів між НК. Це відкриває шляхи до створення нових штучних світлозбираючих комплексів та фотовольтаїчних структур з просторовим розділенням електронів та дірок. Метою даної роботи було дослідження колоїдних розчинів та твердих плівок НК ZnSe, стабілізованих тіогліцеролом, за допомогою стаціонарних та часороздільних вимірів оптичних спектрів. Ми виявили, що в розчинах НК переважає релаксація та рекомбінація екситонів через поверхневі та дефектні стани електронів та дірок, в той час як в плівках домінуючим каналом релаксації екситонів переважно є квантовий (внутрішній). Причина домінування останнього зумовлена швидким (субнаносекундним) переносом енергії екситонного збудження в плівках від менших НК до більших, що було встановлено через виміри спектрів фотолюмінесценції з розділенням у часі. Крім цього, ми виявили два типи внутрішньоциліндричних станів екситонів у малих НК ZnSe, утворених окисненням та гідрокслюванням ізньої поверхні, і незвичайну "залежність" цих станів від розміру НК.

Ключові слова: енергія екситонного збудження, екситон, ZnSe, нанокристал.

1. Вступ

Пошуки джерел відновлювальної енергії на сьогодні є областю фізики конденсованого стану, яка найбільш інтенсивно досліджується. Одним із таких джерел є сонячна енергія, для збору та перетворення якої в електричну на сьогодні використовують пристрої на кристалічних напівпровідниках. Останнім часом все більше уваги до себе привертають структури на нанокристалах (НК) напівпровідників з розмірами порядку відповідних борівських радіусів екситонів, створених у вигляді надграток або щільно-упакованих плівок, завдяки їх простому синтезу, широкому спектру поглинання (СП) та вузьким смугам випромінювання [1–8]. Функціоналізація поверхні НК відповідними органічними лігандами дозволяє засто-

совувати їх у біосенсорах та медичних мітках [3], світловипромінюючих діодах (LED) та лазерах, телекомунікаційних мережах і фотовольтаїчних системах (сонячні комірки 3-го покоління) [4, 5–7]. Напівпровідникові НК поєднані з барвниками, полімерами, J- або H-агрегатами відносяться до 2-го покоління фотовольтаїки. Вони діють як штучні антени на зразок структур фотосинтезу, де молекули хлорофілу являють собою природну світлозбираючу та передаючу антену з коефіцієнтом перетворення світлової енергії $\sim 0,97$ [2]. Проте, слабка фотостабільність та вузькі смуги поглинання і випромінювання цих органічних матеріалів часто обмежують їх використання в наногібридних системах [4, 5]. Останнім часом все більша перевага надається наноструктурам на НК через їх високу стабільність до тривалого сонячного або лазерного опромінення та можливість широкої перебудови СП і люмінесцен-

© М.В. БОНДАР, М.С. БРОДИН,
Ю.П. ПИРЯТИНСЬКИЙ, Н.А. МАТВЄЄВСЬКА, 2022

ції за рахунок квантоворозмірного ефекту екситонів [5–8].

Незважаючи на успіхи, досягнуті у створенні плівок НК із рідкої фази, швидкість та ефективність переносу енергії екситонного збудження (ЕЕЗ) в них все ще залишається невисокою, що зумовлено рядом проблем [9–13]. Тверді плівки у вигляді надґраток або 2D-шарів НК є матеріальною базою, тому ефективна робота приладів на їх основі визначається квантовою взаємодією між НК. Вона залежить від радіуса (квантоворозмірний ефект), хімічної будови, довжини та кількості лігандів на їх поверхні. На квантову (електронну) взаємодію між НК, виникаючу завдяки коротким лігандам, значно впливає дисперсія розмірів НК, що призводить до стрибкового транспортно-го механізму носіїв заряду замість зонноподібного. Окрім цього, через квантову взаємодію виникають нові енергетичні рівні електронів та дірок, які значно змінюють оптичні властивості структур на НК (цьому буде присвячена друга частина роботи). На оптичні спектри розчинів та плівок НК також мають вплив поверхневі дефекти та обірвані зв'язки зовнішніх атомів, енергетичне і просторове (статичне) розпорядкування [14–17]. Поверхневі атоми складають значну частину НК (інколи до ~50%) і їх дефекти та обірвані зв'язки утворюють щільні стани електронів та дірок у забороненій щільності, показуючи складну залежність від розміру НК та методик приготування твердих плівок: spin-coating, drop-casting або Langmuir-Blodgett deposition technique [2, 4, 10, 13]. Кількість поверхневих та глибоких дефектів НК в розчинах та твердих плівках може варіюватись, тому для кращого розуміння релаксаційних механізмів екситонів у плівках, необхідне порівняння їх оптичних спектрів з відповідними у розчинах. Однак, потрібно відмітити, що переважна більшість досліджень присвячена окремо або НК в колоїдах, або в плівках. Нам відома лише одна робота по НК PbS [13], де проведено порівняння спектрів розчинів та плівок НК. Невідворотне енергетичне та просторове (статичне) розпорядкування у плівках НК також впливає на ефективність та час переносу ЕЕЗ. Енергетичне розпорядкування викликає неоднорідне уширення смуги СП за рахунок дисперсії енергетичних рівнів носіїв заряду, які в малих НК, займають вищу частину (the higher manifold) поглинаючих станів. Після збудження вони розсіюють

частину енергії, перш ніж досягти краю щільності і передати енергію більшим НК [7, 10–11]. Незважаючи на швидку релаксацію (~10 пс) на край щільності [1, 4], конкуренція між процесами захоплення екситонів на поверхневі стани, охолодження та внутрішньою рекомбінацією суттєво збільшує час переносу енергії та зменшує квантовий вихід плівок НК. Нарешті, просторовий (статичний) непорядок у плівках з дисперсією розмірів НК, характеризується різним координаційним числом (числом контактів на один НК) для малих та великих НК [12]. Це перешкоджає делокалізації екситонної хвильової функції у плівках, зменшуючи швидкість переносу енергії збудження [14–18]. Таким чином, глибоке розуміння згаданих проблем допоможе їх усунути, що вплине на збільшення швидкості та ефективності переносу ЕЕЗ, квантового виходу і покращенню оптичних та транспортних властивостей структурах на НК.

У першій частині роботи, ми наводимо результати досліджень колоїдних розчинів та щільноупакованих плівок малих НК ZnSe, стабілізованих молекулами тiogліцерола (TG, the thioglycerol). Часороздільні виміри затухання інтенсивності фотолюмінесценції (ФЛ) при кімнатній температурі показали надшвидкий перенос ЕЕЗ завдяки коротким молекулам TG, значній квантоворозмірній енергії екситонів та щільній упаковці НК у плівці. Комбінуючи стаціонарні СП та ФЛ, ми вперше виявили внутрішньощільні (ВЩ) стани носіїв заряду, які лежать на ~280 і 600 меВ нижче краю забороненої щільності НК, утворені впливом молекул води на поверхню останніх. Ми виявили, що у розчинах НК, інтенсивність ВЩ та глибоких (дефектних) станів значно перевищує аналогічну із квантових (внутрішніх) станів екситонів. Однак, у щільних плівках НК ZnSe, завдяки швидкому та ефективному переносу ЕЕЗ, домінуючим каналом релаксації екситонів є квантовий, а інтенсивність ФЛ ВЩ та дефектних станів падає майже на порядок. Отримані дані дають нам більш широке розуміння шляхів релаксації екситонів в малих НК ZnSe та їх можливе використання у сонячних комірках 3-го покоління та у світлозбираючих антенах.

2. Експеримент

В даній роботі досліджувались колоїдні розчини та тверді плівки малих НК ZnSe, отримані за мето-

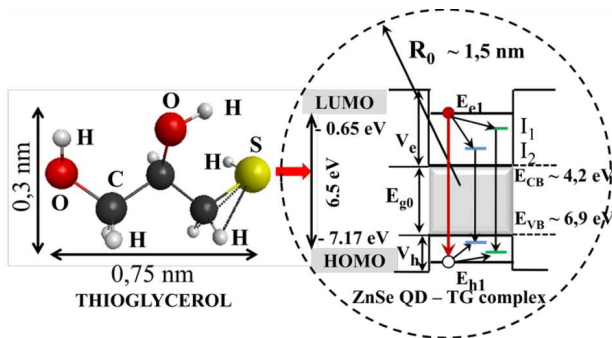


Рис. 1. Розміри та структура молекули тiogліцеролу (TG), енергетична картина комплексу НК ZnSe + TG та енергетичні переходи; E_{e1} і E_{h1} – 1S рівні енергії електронів та дірок; $E_{g0} \sim 2,7$ eV – ширина забороненої щілини кристалічного ZnSe

диною, описаною у наших попередніх роботах [17], тому ми коротко зупинимось тут на основних її положеннях. У результаті експериментів, ми встановили, що для якісних НК ZnSe, функціоналізованих молекулами TG, оптимальним молярним співвідношенням компонент є $[Zn^{2+}]:[TG]:[Se^{2-}] = 2:2,5:1$. Збільшення халькогеніду або TG, призводить до майже повного (5-ти кратного) згасання ФЛ зразків, яке можна відновити збільшенням Zn. Тому НК, поверхня яких збагачена Zn, показують ФЛ, зумовлену квантовими (внутрішніми, core) станами екситонів, в той час як домінування халькогенідів на поверхні, призводить до випромінювання переважно із поверхневих та глибоких станів. Врахувавши дані динамічного розсіяння світла (DLS, Zetasizer Nano ZS) та довжину молекули TG ($\ell \sim 0,75$ nm), ми отримали середній радіус НК: $R_0 \sim 1,5 \pm 0,1$ nm (див. рис. 1). Значення R_0 також розраховувалось на основі моделі ефективної маси та “particle-in-spherical-box” [2, 3] для скінченної потенціальної ями з використанням енергії основного переходу екситонів СП. Середня молярна концентрація НК у розчині оцінювалась за законом Ламберта–Біра та молярним коефіцієнтом екстинкції НК ZnSe $\epsilon_{mol}(\lambda) = 8,6 \cdot 10^4 - 2,4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для радіусів НК $R = 1,4 - 2,4$ nm [19]. Тверді плівки НК ZnSe були отримані методом нанесенням (drop-casting) колоїдного розчину на кварцову підкладку та додатковим зануренням отриманих зразків у розчин НК. Після просушки зразків у вакуумі для видалення зайвої вологи, була отримана щільна та однорідна плівка НК з невеликою кількі-

стю крєків. Товщина плівки, ~ 430 nm, оцінювалась за допомогою Tencor Alphastep 200 Profilometer (Tencor-Instruments). Стаціонарні спектри поглинання та збудження ФЛ (ЗФЛ) розчинів і плівок НК були записані на УФ-спектрометрах SHIMADZU UV-2450, з використанням стандартної 10 мм кварцевої кювети, та Perkin–Elmer Lambda LS-55 (Perkin–Elmer Instruments, UK) за кімнатної температури. Затухання ФЛ плівок вимірювали методом часо-корельованого рахунку поодиноких фотонів (a time-correlated single-photon counting – TCSPC) на Life Spec-II спектрометрі (Edinburgh Instruments Ltd.) з роздільною здатністю $\sim 4,0$ ps. Для запису стаціонарних та часороздільних спектрів ФЛ використовувався імпульсний LED-діод з $\lambda_n = 255$ nm (~ 40 μ Вт) і пікосекундний лазер EPL-405 з $\lambda_r = 405$ nm (~ 5 мВт). Після кожного виміру записувалась функція відгуку приладу (the instrument response function – IRF). Зазначимо, що інтенсивність лазерної накачки була низькою, щоб уникнути мультіекситонного поглинання та Оже-процесів у поодиноких НК.

3. Обговорення результатів

3.1. Енергетична картина комплексу НК ZnSe + TG

Перш ніж аналізувати оптичні спектри розчинів та твердих плівок НК, необхідно встановити тип енергетичної картини нашого комплексу НК ZnSe + TG, яка визначається відносним положенням рівнів енергії орбіталей електронів та дірок НК і ліганда. Вона є рушійною силою для носіїв заряду і суттєво впливає на швидкість та ефективність переносу ЕЕЗ. Належність енергетичної картини комплексу до першого типу (type-I) означає, що енергія забороненої НОМО (the highest occupied molecular orbitals) – LUMO (the lowest unoccupied molecular orbitals) щілини (gap) ліганда повністю покриває аналогічну величину НК. Як наслідок, збуджені екситони локалізуються всередині останнього і просторового розділення електронів та дірок не відбувається. Якщо ж комплекс належить до другого типу (type-II), то НОМО–LUMO рівні ліганда і НК зсунуті по енергії відносно один одного (так званий розрив зон (band alignment)), тому потенціальні ями для електронів та дірок просторово знаходяться у різних частинах комплексу. В такому випадку, поверхневий ліганд, як правило, є дірковим акцептором, що захоплює

збуджені дірки із НК, спричиняючи *батохромний (червоний) зсув* смуги ФЛ [2]. Для встановлення енергетичної картини нашого комплексу зазначимо, що при синтезі НК, молекули TG ковалентно зв'язуються з їх поверхнею як ліганд X-типу завдяки спорідненості тиольної групи до Zn халькогенідів, забезпечуючи хімічний зв'язок з Zn^{2+} на поверхні НК [20]. Як наслідок, результуюче положення НОМО–LUMO рівнів ліганду відносно аналогічних НК ZnSe визначатиме тип енергетичної діаграми нашого комплексу. Згідно з літературними даними [21], мінімум зони провідності (E_{CB}) та максимум валентної (E_{VB}) кристалічного ZnSe лежать на $-4,2$ eV та $-6,9$ eV, відповідно, нижче рівня вакууму (див. рис. 1). Для розрахунку НОМО–LUMO рівнів та енергії забороненої щільності TG використовувався метод функціонала густини (the method of density functional) та програмний пакет B3LYP DFT-D4, 6-31++G(3d,3p,f), в результаті чого були отримані значення НОМО ($-7,17$ eV) і LUMO ($-0,65$ eV) та забороненої щільності TG, $\sim 6,5$ eV. Порівнюючи відповідні енергетичні рівні НК і TG можна бачити, що комплекс НК ZnSe + TG є гетероструктурою першого типу, оскільки величина забороненої зони ZnSe ($\sim 2,7$ eV), повністю перекривається енергією щільності TG. Це означає, що потенціальні ями для збуджених електронів та дірок, в яких вони локалізуються, знаходяться в НК ZnSe (див. 1). Енергетична картина нашого комплексу суттєво відрізняється від, наприклад, схожих НК CdSe + тиоли, або НК CdS + phenyldithiocarbamate [2, 20]. Останні належать до другого типу структур, оскільки їх ліганди є дірковими акцепторами, які захоплюють збуджені дірки із НК, призводячи до батохромного зсуву і швидкого затухання ФЛ. Розраховані рівні енергії НК та TG також дозволяють оцінити значення потенціальних ям для електронів та дірок в НК (див. 1): $V_{e(h)} \sim -3,55$ ($\sim -0,276$ eV). Це, в свою чергу, дає можливість більш точного розрахунку величини R_0 (див. нижче), тоді як використання моделі “нескінченно глибокої потенціальної ями” вносить похибку в $\sim 11\%$.

3.2. Стаціонарні спектри поглинання та фотолумінесценції водних розчинів НК ZnSe

Для розуміння релаксаційних та випромінювальних процесів екситонів в складній системі із взає-

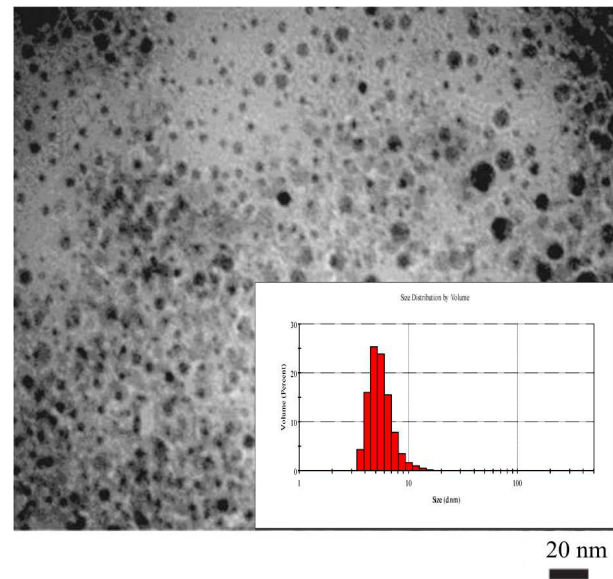


Рис. 2. TEM зображення та гістограма розподілу НК ZnSe за розмірами за даними DLS

модією між НК, якою є щільно-упакована плівка, проаналізуємо спочатку ці процеси в більш простій системі індивідуальних НК у розчині. Переважна більшість НК в останньому є поодинокими, однак незначна їх кількість може зустрічатись у вигляді агрегатів, як видно із рис. 2, що є певним недоліком нашого методу синтезу, але вони суттєво не впливають на загальний спектр розчину НК. На рис. 3 показаний нормалізований СП водного розчину НК ZnSe (чорна крива) з кількома піками на його контурі. Вони зсунуті внаслідок квантово-розмірного ефекту у синій (короткохвильовий) бік спектра відносно забороненої зони ZnSe: $\lambda_0 \sim 461$ нм (показано вертикальною стрілкою).

Для більш точного визначення положень піків СП і енергій дозволених однофотонних переходів екситонів в НК, контур СП підганявся (математичний пакет OriginPro) функціями Гауса, в результаті чого були отримані дві криві з максимумами: 1 (~ 362 нм) і 2 (~ 310 нм). Для того, щоб уникнути невизначеностей в області довжин хвиль цих кривих, ми також записали СП чистого TG у водному розчині з однаковою молярною концентрацією (equimolar concentration), як і для НК ZnSe, який не показав жодних характерних особливостей в цій області [17]. СП НК ZnSe без впливу поверхнево-

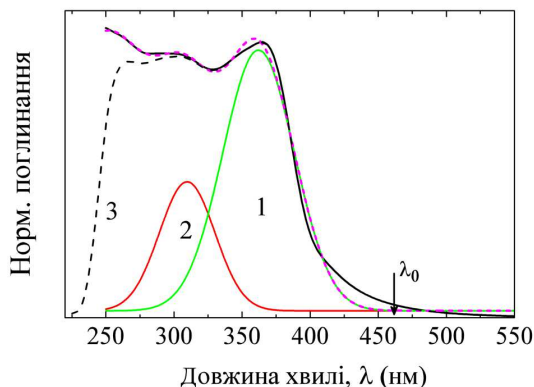


Рис. 3. Нормалізований СП водного розчину НК ZnSe (чорна крива) та його апроксимація функціями Гауса: 1 – зелена крива, 2 – червона крива і переривчата пурпурова крива – їх сума; 3 – переривчата чорна крива, результат віднімання СП розчину НК і чистого ТГ; $\lambda_0 \sim 461$ нм – положення краю забороненої зони кристалічного ZnSe

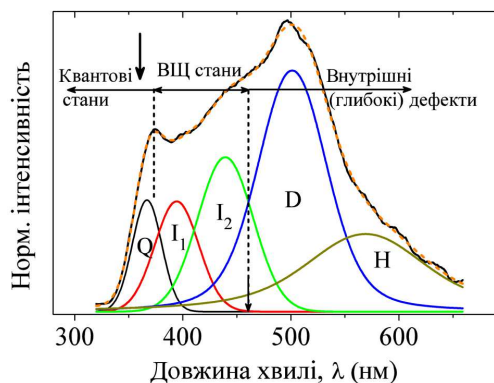


Рис. 4. ФЛ (чорна суцільна крива) водних розчинів НК ZnSe при збудженні лазером з $\lambda_n = 255$ нм та її апроксимація профілями Гауса: Q (чорна), I_1 (червона), I_2 (зелена), D (синя) та H (чорно-жовта); помаранчева переривчата крива – їх сума. Вертикальна (товста) стрілка показує положення 1S переходу СП, вертикальна тонка – λ_0

го ліганду був отриманий шляхом віднімання від вихідного СП НК ZnSe СП чистого ТГ. Результуюча крива 3 на рис. 3 показує піки, положення яких чітко співпадають із аналогічними вихідного СП. З рис. 3 також видно, що поглинання розчину НК ZnSe в області більших енергій ($\lambda \leq 250$ нм), зумовлене органічним та водним середовищами, в якому синтезовані НК. Далі, за нашими розрахунками, перша і друга смуги СП утворені переходами екситонів в основному ($1S_e - 1S_{3/2(h)}$) та збудженому ($1S_e - 2S_{3/2(h)}$) станах в НК. Ширина

на напіввисоті (fwhm) першої смуги СП становить ~ 300 меВ через дисперсію НК за розмірами, а її синій зсув внаслідок квантоворозмірного ефекту, ~ 650 меВ. Використавши модель ефективної маси (“particle-in-spherical-box”) [2, 3], а також значення енергії 1S переходу, $\sim 3,42$ еВ та $V_{e(h)}$, ми розраховували значення $R_0 \sim 1,5 \pm 0,1$ нм, яке добре узгоджується з нашими DLS-даними. Для отримання ФЛ розчинів, ми збуджували їх лазером з $\lambda_n = 255$ нм ($\sim 4,86$ еВ) і енергією фотона меншою, ніж ширина щілини ТГ, що дозволяє підбар’єрне (резонансне) збудження НК ZnSe і отримана смуга ФЛ показана на рис. 4 (чорна суцільна крива). Варто зазначити, що отримана смуга є досить широкою і типовою для НК халькогенідів Zn і Cd з малими радіусами, $\sim 1-2$ нм [5, 11, 22], оскільки утворена перекриттям смуг екситонів із квантових (core) станів НК, а також переходів електронів та дірок, локалізованих на поверхневих та глибоких дефектах. Зменшення радіуса НК спричиняє ріст ширини смуги ФЛ за рахунок збільшення поверхневих атомів НК (по відношенню до внутрішніх) і переважаючих їх вкладів у випромінювання [11]. Навпаки, при радіусах НК ≥ 2 нм, смуга звужується за рахунок домінуючого вкладу екситонних станів, інтенсивність яких експоненційно зростає у порівнянні з поверхневими (див. Fig. 4 в [11]). Таким чином, вибрані розміри НК ZnSe, $\sim 1,5$ нм, є оптимальними для одночасного дослідження екситонів у внутрішніх та поверхневих станах НК та їх взаємодії. На контурі смуги ФЛ видно кілька піків, для визначення точного положення яких, її контур також підганявся функціями Гауса. Ми встановили, що форма контура оптимально може бути підігнана 5-а гаусіанами, які були розділені на три групи. До першої належить смуга Q з максимумом ~ 366 нм і fwhm ~ 294 меВ, утворена випромінюванням екситонів із квантових станів НК. На це вказує положення її піка, який практично співпадає з піком 1S переходу СП (показано товстою вертикальною стрілкою). Невелика розбіжність у положенні піків (~ 4 нм), викликана електростатичним стиском хвильової функції екситонів за рахунок взаємодії тільної групи з поверхневими атомами Zn [17]. Видно, що смуга Q порівняно вузька і значення її fwhm добре співпадає із аналогічним смуги 1 СП, вказуючи на те, що поглинання і випромінювання у цій області зумовлені внутрішніми станами екситонів. Отримані дані необхідно було до-

повнити спектром збудження ФЛ (ЗФЛ), який, на жаль, не був записаний. Однак, дослідження схожих розчинів НК CdSe і CdS показало, що позиція спектра ЗФЛ добре співпадає з позиціями СП та стаціонарної ФЛ у розчинах, де взаємодія між НК відсутня [7, 16, 22].

Найбільш цікавою є друга група смуг на рис. 4, позначена як ВЩ стани (a midgap, in-gap, below-gap states), які лежать у забороненій щілині НК. У порівнянні з добре вивченими квантовими станами екситонів, природа та джерела походження ВЩ станів, на сьогодні найбільше дискутується [9–11]. Наразі встановлено, що в НК халькогенідів Zn і Cd, ВЩ стани утворюють непасивовані поверхневі атоми Se, S або Te, локалізовані рівні яких лежать на ~ 500 меВ вище максимуму валентної зони [11]. Електрони не утворюють таких станів через малу, у порівнянні з дірками, масу і через те, що ліганди переважно пасивують поверхневі атоми металів. Дослідження ВЩ станів є важливою проблемою, оскільки, разом з внутрішніми, вони формують загальну смугу ФЛ і визначають її квантовий вихід. Через малий дипольний момент і силу осцилятора, вони мають малу інтенсивність поглинання і в нашому випадку проявляються тільки у довгохвильовому уширенні хвоста СП в області >410 нм, як видно із рис. 3. Наскільки нам відомо, в НК ZnSe ці стани виявлені вперше, хоча схожі були зафіксовані в розчинах НК CdSe з радіусами ≤ 2 нм [10]. Хоча джерело утворення ВЩ станів точно не встановлено, але припускають, що воно може бути пов'язане із впливом водного розчину на поверхню НК ZnSe. Теоретичні розрахунки авторів [5–8] вказують на те, що при синтезі у водних розчинах спостерігається поява двох типів станів у забороненій щілині НК ZnSe, спільною ознакою яких є незалежність їх енергетичних положень від радіусів синтезованих НК. Базуючись на розрахунках цих авторів ми дійшли висновку, що смуга I_1 з піком ~ 394 нм, яка лежить на ~ 280 меВ нижче краю щілини, може бути утворена окисленням поверхневих атомів Zn, оскільки синтез наших НК ZnSe не передбачає використання інертної атмосфери (аргону або азоту). Як буде видно із подальшого, положення цієї смуги не залежать від радіуса НК, а її значна інтенсивність зумовлена тим, що вона попадає в резонанс із 1S станами НК певного розміру і за нашими розрахунками, це відбувається в НК з $R \sim 1,9$ нм. В НК більших розмірів, черво-

ний зсув смуги Q призводить до того, що позиція смуги I_1 стає вищою по енергії і тому не проявляється в спектрі ФЛ (див. наступний підрозділ). Друга смуга I_2 (~ 440 нм), яка лежить на ~ 600 меВ нижче краю щілини, попадає в резонанс з 1S станами тільки в НК з $R \sim 3,4$ нм, які перевищують найбільший розмір поодиноких НК в наших розчинах або плівках майже на ~ 1 нм, тому резонансні умови для неї реалізуються не в поодиноких НК, а в їх агрегатах. Нарешті, третя група складається із смуг D (~ 500 нм) і H (~ 560 нм), які лежать значно нижче не тільки краю забороненої щілини НК, а і λ_0 . Ці смуги часто спостерігаються в нелегованому кристалічному ZnSe і зумовлені переходами електронів на глибокі дефектні стани дірок (a deep hole levels) і, завдяки сильно локалізованим хвильовим функціям, не відчують границь НК. Нормовані інтегральні площі смуг: Q (1), I_1 (1,5), I_2 (4,2), D (9,5) та H (3,6) свідчать про те, що домінуючими каналами рекомбінації в розчинах НК ZnSe є ВЩ та глибокі стани носіїв заряду. Причина цього у якості синтезованих НК, а також в збудженні плівок з λ_n . Це збудження створює “гарячі” електрони та дірки, які на початку процесу охолодження, швидко (~ 10 – 20 пс) захоплюються на ВЩ та дефектні стани НК, зменшуючи заселеність квантових станів. Як буде видно із подальшого, ця ситуація кардинально змінюється в твердих плівках із взаємодією між НК, де процес переносу ЕЕЗ відіграє значну роль.

3.3. Спектри стаціонарної фотолюмінесценції твердих плівок НК ZnSe

У цьому підрозділі ми проаналізуємо оптичні спектри твердих плівок НК ZnSe і покажемо, що їх кардинальні зміни, у порівнянні зі спектрами розчинів НК, спричинені квантовою взаємодією між останніми і переносом ЕЕЗ у площині плівок. Гібридизація орбіталей екситонів, яка виникає через взаємодію між НК у плівках, призводить до перебудови спектра їх енергетичних рівнів, що впливає на спектральне положення смуг випромінювання та поглинання. На відміну від колоїдних розчинів НК, де піки спектрів ЗФЛ, ФЛ та СП практично співпадають між собою, у плівках НК вони не тільки зсунуті в червоний бік спектра, а й відносно один одного. Причини зсуву різні для рі-

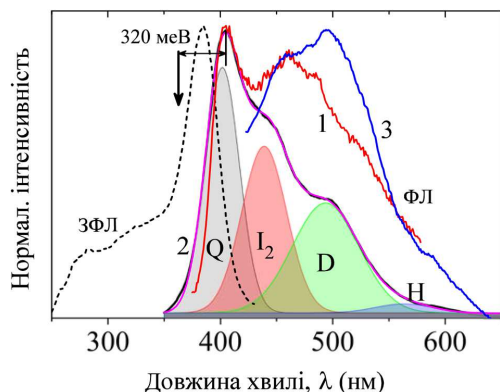


Рис. 5. Стационарні спектри ЗФЛ та ФЛ твердих плівок НК ZnSe: 1 – лампове збудження при $\lambda = 300$ нм (червона крива), 2 – збудження при $\lambda_n = 255$ нм (чорна крива), 3 – при $\lambda_r = 405$ нм (синя крива). Вертикальна стрілка показує положення 1S піка СП розчину НК. Смуги Q, I₂, D та H отримані підгонкою форми кривої 2 функціями Гауса; переривчата пурпурова крива їх сума

зних спектрів, але більш детально вони будуть розглянуті в другій частині роботи, а тут ми коротко зупинимось на основних моментах. Використання методу ЗФЛ для визначення енергій збуджених станів через детектування інтенсивності випромінювання із 1S або поверхневих станів, досить поширено [5, 6, 15]. Для отримання відповідного спектра ЗФЛ, довжину хвилі детектування (у нашому випадку на позиції поверхневих станів, $\lambda_{det} = 460$ нм) і інтенсивність потоку збудження зберігають фіксованими, змінюючи енергію фотона збудження і отримана, в результаті, смуга ЗФЛ наведена на рис. 5. Якщо релаксаційні процеси достатньо швидкі, то смуга ЗФЛ покаже стани посиленого поглинання, однак її спектральне положення не завжди співпадає з 1S піком СП плівок. Варто відмітити, що останній також був отриманий, але оскільки він є досить безструктурним і розмитим, то ми не наводимо його тут. Із рис. 5 видно, що пік смуги ЗФЛ зсунутий в червоний бік на ~ 180 меВ відносно енергії 1S переходу екситонів в СП розчину (показаний товстою вертикальною стрілкою). Причина зсуву зумовлена квантовою взаємодією між НК, в результаті чого гібридизація орбіталей носіїв заряду [8] призводить до утворення нового набору квантових рівнів екситонів у плівці НК.

Окрім смуги ЗФЛ, на рис. 5 показані також три смуги ФЛ записані з різними джерелами збудже-

ння: 1 – ламповому, при $\lambda = 300$ нм (Perkin–Elmer Lambda LS-55); 2 і 3 – при лазерному з $\lambda_{n(r)} = 255$ (405) нм, відповідно. Ми наводимо смуги ФЛ при різних джерелах збудження з метою показати відмінності їх форм. У кількох роботах [16, 22], смуга ФЛ плівок НК була отримана лише при ламповому збудженні зразків, через що втрачається інформація про поверхневі та глибокі стани екситонів. Порівнюючи положення та форми смуг ФЛ розчину (рис. 4) і плівки НК (рис. 5), можна відмітити значні зміни між ними, основна з яких, це червоні (довгохвильові) зсуви смуги ФЛ на ~ 320 меВ відносно піка ЗФЛ. На відміну від останнього, зсув смуги ФЛ викликаний міграцією екситонів у плівці від менших до більших НК (див. нижче). Детальніше про перебудову енергетичних рівнів екситонів, механізми та режими переносу ЕЕЗ, йтиме мова у другій частині роботи.

Тепер розглянемо зв'язок величини зсуву стаціонарної смуги ФЛ з розмірами НК ZnSe у плівці, а також проаналізуємо особливості її форми при різних способах збудження. Показана на рис. 5 смуга ФЛ 1 (червона крива), записана при ламповому (слабкому) збудженні, складається із двох смуг: більш вузької та короткохвильової з піком при ~ 404 нм та широкої і довгохвильової при ~ 460 нм. Змішування такого подвійного випромінювання (the dual emission) надає світло-сірий колір нашим плівкам НК. Варто зазначити, що така загальна форма смуги ФЛ при слабкому збудженні є типовою для малих НК і також спостерігається в плівках НК CdSe або CdS з радіусами 1–2 нм [9, 11, 22]. Перш за все визначимо, якому розміру НК відповідає пік смуги ФЛ при ~ 404 нм і скориставшись моделлю “particle-in-spherical-box” [2, 3] ми розрахували, що це НК з $R_c \sim (2,2 \pm 0,1)$ нм. Таким чином, згаданий вище червоний зсув короткохвильової смуги ФЛ дійсно спричинений міграцією екситонів від менших (з більшою енергією забороненої щілини) до більших НК ZnSe через некогерентні стрибки екситонів між ними. Під час міграції, їх енергія та швидкість зменшуються через послаблення квантоворозмірного ефекту та перекриття хвильових функцій, амплітуди яких затухають експоненційно за межами НК [2, 3]. В результаті, екситони досягають НК з R_c , звідки ймовірність їх подальшої міграції різко падає. Описаний процес міграції екси-

тонів у плівці є важливим не тільки з фізичної, а й із прикладної точок зору. Наприклад, плівку НК ZnSe можна нанести на поверхню іншого напівпровідника, через що виникне можливість просторового розділення електронів та дірок на межі поділу, що лежить в основі роботи світлозбиральних (a light-harvesting antenna systems) та фотовольтаїчних структур [1–3]. Отриманий результат дає змогу розділити всі НК на НК-донори з $R < R_c$ та НК-акцептори з $R \geq R_c$ і визначити співвідношення: $R_0/R_c \sim 0,7$. Останнє характеризує плівку НК як штучну антену: чим воно менше, тим довший шлях міграції екситонів і більша кількість НК задіяна у процесі збору та переносу ЕЕЗ. Відзначимо, що, окрім квантової енергії екситонів, на величину R_0/R_c також впливає ширина тунельного бар'єра (довжина молекули ліганду) і його висота (значення НОМО-ЛУМО щілини ліганду) між НК: чим вони більші, тим менші довжина міграції екситонів у плівці і її ефективність як штучної антени. Під час синтезу НК, часто використовують довгі ліганди, наприклад, triocetylphosphine oxide (ТОРО) або oleic acid з довжиною молекул $>1,5$ нм, які, або сильно послаблюють міграцію екситонів і перенос ЕЕЗ, або повністю заглушають їх, тому довгі молекули лігандів намагаються замінити більш короткими [1–3, 5, 13].

Ширина довгохвильової смуги ФЛ при ~ 460 нм вказує на те, що вона може бути утворена перекриттям кількох смуг, які не розділяються при слабкому ламповому збудженні. Для доказу, ми записали смугу ФЛ (чорна крива) при збудженні плівки лазером з λ_n , яка показана на рис. 5. Спочатку відмітимо, що короткохвильові смуги утворені екситонами в квантових станах НК і їх позиції добре співпадають між собою при обох способах збуджень, однак довгохвильові ділянки цих смуг відрізняються між собою. Як видно із рис. 5, при збудженні плівки з λ_n довгохвильова ділянка ФЛ показує структуру, яка складається із кількох смуг, що перекриваються між собою. Для визначення їх положень, загальний контур смуги ФЛ 2 підганявся розподілами Гауса, в результаті, ми отримали кілька більш простих смуг: Q (~ 402 нм), I_2 (~ 440 нм), D (~ 497 нм) та H (~ 565 нм). Останні три добре співпадають з аналогічними у розчині НК, однак смуга I_1 не проявляється в спектрі стаціонарної ФЛ. Причи-

ною цього став червоний зсув смуги Q , який призвів до того, що смуга I_1 тепер є вищою по енергії і тому не проявляється в спектрі ФЛ або зникла через можливе покращення поверхневої стехіометрії більших за розміром НК. Для перевірки, ми оцінили значення fwhm смуги Q , ~ 291 меВ, яке співпало з аналогічним у колоїдному розчині НК, однак воно повинно бути меншим: ~ 170 меВ, оскільки малі НК ZnSe вже не вносять вклад в fwhm. Таким чином, єдиною причиною уширення смуги Q є смуга I_1 , яка не зникає при збільшенні розміру НК, що можна бачити порівнявши короткохвильові ділянки смуги Q при ламповому і лазерному збудженнях на рис. 5. Ставши вищою по енергії, смуга I_1 попадає в зону збуджених станів НК великих розмірів і може брати участь у переносі ЕЕЗ [24]. Далі, порівнявши знормовані інтегральні площі отриманих смуг: $Q(1)$, $I_2(0,89)$, $D(0,87)$ і $H(0,06)$, з відповідними у колоїдному розчині НК, можна відзначити, що вони зменшились у кілька разів. Це могло б бути наслідком покращення кристалічної структури НК при утворенні плівок і зменшенні їх внутрішніх дефектів. Однак, температура синтезу зразків надто мала (<100 °C), щоб вплинути на поверхню НК та кристалічну ґратку ZnSe при випаровуванні водного розчину. Причина полягає у швидкому (субнаносекундному) переносі ЕЕЗ до випромінювальних НК. Іншими словами, оскільки “горизонтальний” перенос ЕЕЗ у плівках до випромінювальних НК є більш швидким, ніж “вертикальна” енергетична релаксація електронів та дірок в індивідуальних НК, то домінуючим каналом релаксації і випромінювання екситонів у щільних плівках стає квантовий. Це також є однією із основних ознак, яка відрізняє процеси релаксації екситонів у розчинах та плівках із сильною взаємодією між НК.

Виявлена незалежність смуг I_1 і I_2 від радіуса НК, також спостерігається в наноструктурах інших напівпровідників. Автори [23], виявили аналогічну поведінку ВЩ смуг в малих НК CdSe і показали, що це є ознакою станів електронів та дірок з так званою пінінговою природою (the pinning nature). Останнє означає, що ці стани електронів та дірок мають фіксовану енергію і можуть знаходитись вище по енергії 1S переходу в НК з радіусами >2 нм, або нижче, всередині забороненої щілини НК $\leq 1,5$ нм. Така поведінка зумовле-

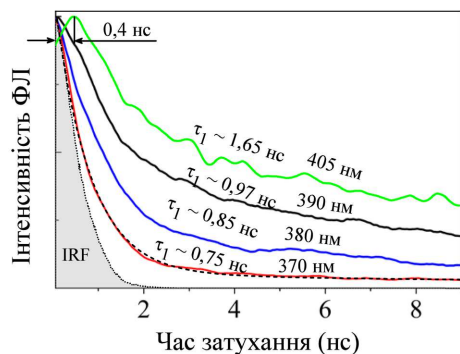


Рис. 6. Криві затухання інтенсивності ФЛ і величини τ_1 для кількох довжин хвиль. Показана апроксимація кривої для $\lambda = 370$ нм функцією $I(t)$ (чорна переривчаста крива); IRF is the instrument response function

на значною локалізацією хвильових функцій ВЩ станів, які не відчувають границь НК. Наприклад, червоний зсув смуги Q в наших НК $R_c \sim 2,2$ приводить до того, що вона стає нижчою по енергії за I_1 , але залишається вище I_2 смуги. При подальшому збільшенні радіуса НК, смуги I_1 і I_2 стануть вищими Q і попадуть в область збуджених станів НК і будуть брати участь у переносі ЕЕЗ [24]. Така поведінка смуг I_1 і I_2 підтверджує їх джерело походження [5, 6], а також існування НК ZnSe пінінгових станів екситонів [23].

Вище згадувалося, що збудження наших плівок НК з λ_n створює “гарячі” електрони та дірки, які швидко релаксують і переважно заселяють ВЩ і глибокі (дефектні) стани, зумовлюючи вигляд смуги ФЛ у розчині. Для уникання цих процесів, необхідно значно знизити енергію збудження НК, для чого ми використали лазер з $\lambda_r = 405$ нм ($\sim 3,06$ еВ, ~ 5 мВт), а отримана смуга ФЛ 3 (синя крива), показана на рис. 5. Варіювання інтенсивності накачки від $\sim 0,5$ до ~ 5 мВт, не виявило помітних змін ні форми смуги ФЛ 3, ні положення її піків (не показано на рисунку), що добре збігається з аналогічними результатами при λ_n . З ростом лазерної накачки, швидкість росту випромінювання була однаковою для всіх піків смуги. Це свідчить про слабку взаємодію між ВЩ та глибокими (дефектними) станами електронів та дірок, однак нелінійний ріст інтегральних площ цих смуг при збільшенні лазерної накачки наразі ми пояснити не в змозі. Відсутність спектрального зсуву смуги I_2 при різних величинах лазерної накачки також є підтвердженням, що ВЩ стани створені по-

одинокими локалізованими рівнями електронів та дірок на поверхні НК, а не їх дискретним набором. На завершення зазначимо, що схожі ВЩ смуги ФЛ спостерігались і в НК CdSe, стабілізованих октадециламіном (octadecylamine), однак джерело походження смуг автори не встановили [10]. Отже, порівнявши стаціонарні оптичні спектри розчинів і плівок НК ZnSe, ми вперше виявили ВЩ стани екситонів у забороненій щільності НК і їх незвичайну “залежність” від розміру НК.

3.4. Субнаносекундний перенос ЕЕЗ та динаміка затухання екситонів у щільних плівках НК ZnSe

Результати стаціонарної спектроскопії твердих плівок НК хоч і свідчать про наявність процесу переносу ЕЕЗ, як результат квантової взаємодії (гібридизації орбіталей) між НК, але не є прямими доказами цього процесу. Для отримання прямих доказів, необхідні часові виміри затухання інтенсивності та форми смуг ФЛ НК у плівках. На рис. 6 показані кілька нормалізованих кінетичних кривих затухання ФЛ на довжинах хвиль 370, 380, 390 і 405 нм, взятих на короткохвильовому крилі смуги ФЛ 2 (рис. 5), записаній при збудженні з $\lambda_n = 255$ нм ($\sim 4,86$ еВ). Із рисунка видно, що час (швидкість) затухання збільшується (падає) із збільшенням довжини хвилі реєстрації або, відповідно, радіуса НК. Для отримання аналітичного виразу кривої затухання необхідно пам’ятати, що у найпростішому випадку, коли затухання системи характеризується поодиначною швидкістю, форма кривих також описується поодиначною експоненційною функцією [2, 3]. Коли затухання має більш складний характер з розподілом швидкостей, підгонка кривих є значно складнішою.

На рис. 6 експериментальні криві затухання добре підганяються бі-експоненціальною функцією: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, де A_1 (A_2) та τ_1 (τ_2) – амплітуди та часи затухання швидкої (повільної) компоненти, що показано на прикладі однієї кривої з $\lambda = 370$ нм (чорна переривчаста крива) [17]. Отримані, в результаті підгонки, значення τ_1 і τ_2 на ділянці 370–420 нм з кроком ~ 5 нм відповідний діапазон радіусів НК, показані на рис. 7.

Схожа бі-експоненціальна залежність затухання ФЛ часто спостерігається у плівках НК П–

VI напівпровідників, наприклад, CdSe і CdS [2, 9–11]. Потрібно також пам'ятати, що функція $I(t)$ може бути більш складною, наприклад, три-експоненціальною або Кольрауша, якщо окрім переносу ЕЕЗ та внутрішньої рекомбінації, процеси захоплення носіїв заряду на поверхневі стани та глибокі пастки також відіграють значну роль у затуханні смуги ФЛ [2, 3]. Як видно із рис. 7, значення τ_1 та τ_2 відрізняються між собою майже на порядок, оскільки описують різні фізичні процеси екситонів. Швидка компонента визначає час резонансного тунелювання екситонів від малих до великих НК (час переносу ЕЕЗ), тоді як повільна є сумою випромінювальних та безвипромінювальних часів життя в НК: $\tau_2 = \tau_r + \tau_{nr}$. Значення τ_1 швидко зростає в області $\lambda \sim 400$ нм, після чого уповільнюється, через значне послаблення переносу ЕЕЗ в НК з $R \geq R_c$, тоді як τ_2 плавно збільшується, як результат збільшення часу життя екситонів в НК. Скориставшись цими результатами можна оцінити довжину дифузії екситонів (L) у плівці НК. Перш, ніж досягти НК з $R \geq R_c$, де екситони затухають випромінювально, вони роблять $n = \tau_2/\tau_1$ стрибків між НК, тому, взявши $\tau_1 \sim 1$ нс, $\tau_2 \sim 13$ нс (рис. 7), отримуємо $L \sim n(2R_0 + \lambda) \sim \sim 50$ нм. Далі, із рис. 6 також видно, що затухання ФЛ для довжин хвиль $\lambda \leq 400$ нм розпочинається відразу після закінчення імпульсу збудження, в той час як для $\lambda \sim 400$ нм, інтенсивність ФЛ продовжує наростати ще деякий час. Це показано на прикладі кривої для $\lambda = 405$ нм, де інтенсивність ФЛ наростає протягом ще ~ 400 пс, після чого починає затухати і така сама ситуація спостерігається для інших кривих затухання з $\lambda > 405$ нм [17].

Для розуміння процесу затухання інтенсивності ФЛ у щільних плівках НК, необхідно порівняти його з аналогічним в молекулярних донорно-акцепторних системах [2, 3]. Відомо, що в останніх швидкість затухання інтенсивності ФЛ зумовлена слабким диполь-дипольним механізмом та описується Förster resonance energy transfer і пропорційна $\tau_D(R_0/r)^{-6}$, де τ_D – затухання донора у відсутності акцептора, R_0 – радіус Форстера, а r – відстань між найближчими донором та акцептором [3, 25]. В донорно-акцепторних системах, взаємодія, окрім відстані, визначається також інтегралом перекриття між спектрами випромінювання донорів та поглинання акцепторів. Швидкість за-

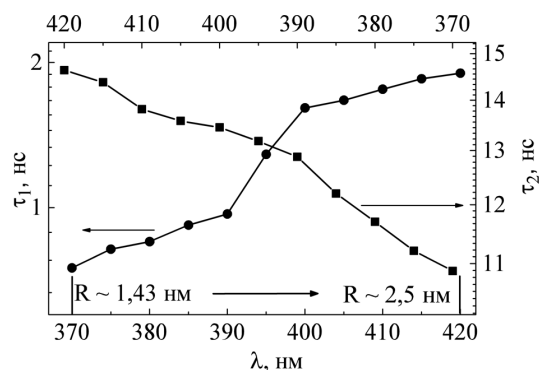


Рис. 7. Значення величин τ_1 і τ_2 , отримані підгонкою кривих затухання ФЛ та діапазон радіусів R НК в області довжин хвиль 370–420 нм

тухання ФЛ може зрости при збільшенні концентрації акцепторів у системі, де кожний донор буде оточений кількома акцепторами [3]. У твердих плівках з випадковою щільною або вільною упаковкою НК, відстань між поверхнями сусідніх НК майже не змінюється і залишається співставною з довжиною молекули ліганду (у нашому випадку $\sim 0,75$ нм). Тоді чому збільшується час (падає швидкість) затухання ФЛ із збільшенням довжин хвилі випромінювання, як показано на рис. 6? Для пояснення, необхідно враховувати не відстань між НК, а їх координаційне число або середнє число контактів на один НК у плівці. Якщо тверда плівка сформована з однакових за розміром НК, то координаційне число варіюється від $\sim 4,4$, для випадкової вільної (loose) упаковки, до $\sim 5,9$ для випадкової щільної упаковки (random close packing) [12]. Якщо розміри НК мають Гаусів або розподіл нормального логарифма, то координаційне число великих НК в $\sim (3-4)$ рази більше, ніж малих [12]. Як наслідок, координаційне число вибраного НК буде складатись із НК різних розмірів, а тому, і з різних енергій екситонів, які перешкоджатимуть переносу ЕЕЗ, зменшуючи його швидкість. Наприклад, для малих НК ZnSe (на початку функції розподілу), які випромінюють на $\lambda \sim 370$ нм, швидкість затухання ФЛ найбільша, незважаючи на їх найменше координаційне число. Причина в тому, що хоч вони мають мале координаційне число, але велику квантовану енергію екситонів і контактують з щільною густиною високоенергетичних збуджених станів (the dense manifold of higher-lying excited states) великих НК, що є аналогом *інтеграла перекриття* у донорно-акцепторних системах.

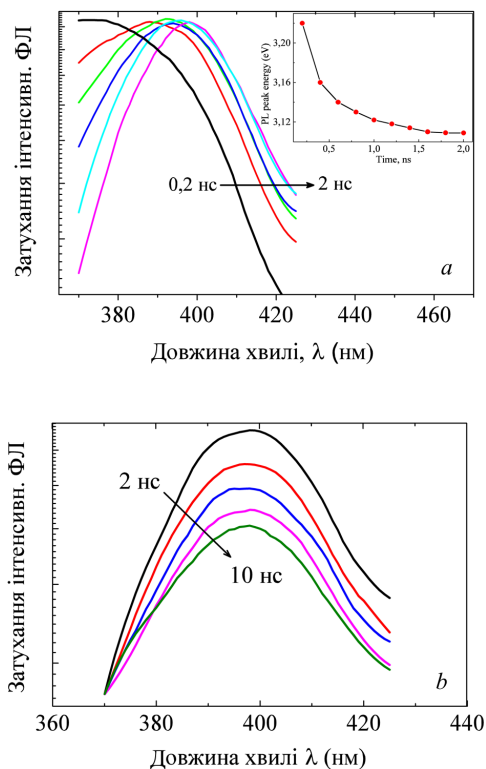


Рис. 8. Динаміка затухання смуги ФЛ (~ 404 нм) в різних часових діапазонах: (0,2–2) нс (а), а на вставці показаний червоний зсув максимуму смуги; (2–10) нс (б)

З ростом радіуса НК і координаційного числа, інтеграл перекриття і швидкість переносу ЕЕЗ падають, а натомість росте внутрішня ФЛ за рахунок рекомбінації екситонів, що спостерігається для $\lambda \geq 380$ нм на рис. 5 і 6. Нарешті, для великих НК-акцепторів (у хвості функції розподілу) з $R \geq R_c$, координаційне число найбільше, яке складається переважно з малих НК-донорів, що блокують перенос ЕЕЗ. Це ще одна причина, яка зумовлює положення піка стаціонарної смуги ФЛ при ~ 404 нм. На основі цієї картини, можна пояснити зростання інтенсивності ФЛ протягом ~ 400 пс після закінчення імпульсу збудження: воно зумовлене сутою власної ФЛ НК-акцепторів і потоком екситонів із НК-донорів, розташованих на їх поверхні, рис. 6. Зазначимо, що ріст інтенсивності ФЛ спостерігається для всіх довжин хвиль на ділянці 405–420 нм [17]. Величина τ_1 на цій ділянці визначає не час переносу ЕЕЗ між НК, а час захоплення носіїв заряду на ВЩ та глибокі стани НК. Отримані результати ми доповнили також вимірами дина-

міки затухання форми смуги ФЛ на різних часових ділянках. На рис. 8, а і б показано затухання форми смуги ФЛ при ~ 404 нм (рис. 4) на ділянці 370–425 нм на різних часових проміжках: (0,2–2) і (1–10) нс після закінчення імпульсу збудження. Із рис. 8, а видно, що, через ~ 200 пс після імпульсу збудження, смуга ФЛ є широкою (чорна крива) і сформованою переважно більшістю збуджених НК. З плином часу, малі НК швидко переносять енергію збудження до більших, тому інтенсивність короткохвильового крила смуги падає і спостерігається її червоний зсув (див. вставку до рис. 8, а). Через ~ 2 нс після закінчення кінетичних процесів екситонів, які досягають НК-акцепторів, значення τ_1 майже перестає рости (рис. 7), а форма смуги ФЛ і її пік практично співпадають з аналогічним при стаціонарному збудженні. З подальшим плином часу від 2 до 10 нс, форма і спектральне положення смуги ФЛ залишаються незмінними, лише спостерігається спад її інтенсивності (рис. 8, б) через рекомбінацію і захоплення екситонів на поверхневі та безвипромінювальні стани. Таким чином, використавши результати кінетики та динаміки затухання інтенсивності і форми смуги ФЛ, ми отримали беззаперечні докази переносу ЕЕЗ у щільних плівках НК ZnSe.

4. Висновки

В роботі порівнюються оптичні та спектроскопічні результати досліджень колоїдів та твердих плівок НК ZnSe на основі комбінованих стаціонарних та часороздільних вимірів. Ми підтвердили, що в індивідуальних НК у розчинах, основними каналами рекомбінації екситонів залишаються поверхневі та глибокі дефектні стани електронів та дірок. Однак, в твердих плівках НК, переважає рекомбінація через квантові (внутрішні) стани екситонів, як результат швидкого переносу ЕЕЗ. Це зменшує релаксаційний шлях “гарячих” екситонів в екситонний стан НК через квантову взаємодію між ними. Поєднавши кінетичні та динамічні виміри затухання інтенсивності смуг ФЛ, ми виявили надшвидкий (субнаносекундний) перенос ЕЕЗ в масиві НК ZnSe, зумовлений високою енергією екситонів (малі розміри НК ZnSe) та короткою довжиною молекули ТГ. Узагальнивши наші та дані інших авторів, ми вперше показали, що в малих НК ZnSe існують два сорти ВЩ станів, зумовлених впливом водяного середовища на поверхню

НК. Ми встановили, що позиції цих станів не залежать від розміру останніх, тому вони можуть брати участь у переносі ЕЕЗ, збільшуючи ефективність цього процесу. Отримані результати дають чітке уявлення про еволюцію релаксаційних та випромінювальних процесів екситонів при переході від колоїдів до твердих плівок НК ZnSe. Це може наблизити нас до створення штучних фотовольтаїчних структур та світлозбираючих комплексів з рисами природних фотосинтезуючих механізмів.

1. M. Achermann, M.A. Petruska, D.D. Koleske, M.H. Crawford, V.I. Klimov. Nanocrystal-based light-emitting diodes utilizing high-efficiency nonradiative energy transfer for color conversion. *Nano Lett.* **6**, 1396 (2006).
2. R.D. Harris, S.B. Homan *et al.* Electronic processes within quantum dot-molecule complexes. *Chem. Rev.* **116**, 12865 (2016).
3. N. Hildebrandt, Ch.M. Spillmann, W.R. Algar *et al.* Energy transfer with semiconductor quantum dot bioconjugates: A versatile platform for biosensing, energy harvesting, and other developing applications. *Chem. Rev.* **117**, 536 (2017).
4. P. Nagpal, Klimov V.I. Role of mid-gap states in charge transport and photoconductivity in semiconductor nanocrystals films. *Nat. Comm.* **2**, 486 (2011).
5. J. Min, Ying Zhang, Y. Zhou, D. Xu, Ch.S. Garoufalis, Z. Zeng, H. Shen, S. Baskoutas, Yu Jia, Z. Du. Size engineering of trap effects in oxidized and hydroxylated ZnSe quantum dots. *Nano Lett.* **22**, 3604 (2022).
6. V.V. Nikesh, A.D. Lad, S. Kimura, Sh. Nozaki. Electron energy levels in ZnSe quantum dots. *J. Appl. Phys.* **100**, 113520 (2006).
7. Min Gao, H. Yang, H. Shen, Zaiping Zeng, Fengjia Fan, Beibei Tang, Jingjing Min, Ying Zhang, Qingzhao Hua, Lin Song Li, Botao Ji, Zuliang Du. Bulk-like ZnSe quantum dots enabling efficient ultranarrow blue light-emitting diodes. *Nano Lett.* **21**, 7252 (2021).
8. W. Jaskolski, G.W. Brayany *et al.* Artificial molecules. *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 1075 (2002).
9. D. Jasrasaria, J.P. Philbin, Ch. Yan, D. Weinberg, A.P. Alivisatos, E. Rabani. Sub-bandgap photoinduced transient absorption features in CdSe nanostructures: The role of trapped holes. *J. Phys. Chem. C* **124**, 17372 (2020).
10. B.R. Watson, W.B. Doughty, T.R. Calhoun. Energetics at the surface: Direct optical mapping of core and surface electronic structure in CdSe quantum dots using broadband electronic sum frequency generation microspectroscopy. *Nano Lett.* **19**, 6157 (2019).
11. A. Veamatahau, Bo Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Tachibana. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: Relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2850 (2015).
12. K. de L. Kristiansena, A. Woutersea, A. Philipse. Simulation of random packing of binary sphere mixtures by mechanical contraction. *Phys. A* **358**, 249 (2005).
13. Z. Lingley, S. Lu, A. Madhukar. The dynamics of energy and charge transfer in lead sulfide quantum dot solids. *J. App. Phys.* **115**, 084302 (2014).
14. J.E. Lewis, S. Wu, X.J. Jiang. Unconventional gap state of trapped exciton in lead sulfide quantum dots. *Nanotechnology* **21**, 455402 (2010).
15. M. Abdellah, K.J. Karki, N. Lenngren, *et al.* Ultra long-lived radiative trap states in CdSe quantum dots. *J. Phys. Chem. C* **118**, 21682 (2014).
16. J. Zhang, X. Jiang. Confinement-dependent below-gap state in PbS quantum dot films probed by continuous-wave photoinduced absorption. *J. Phys. Chem. B* **112**, 9557 (2008).
17. М.В. Бондар, М.С. Бродин, О.В. Твердохлібова, Н.А. Матвеевська, Т.Г. Бейнік. Вплив покриваючого ліганду на величину щільності та енергетичні рівні екситонів колоїдних розчинів та плівок квантових точок ZnSe. *УФЖ* **64**, 423 (2019).
18. N.V. Bondar, M.S. Brodyn, N.A. Matveevskaya, T.G. Beynik. Efficient and sub-nanosecond resonance energy transfer in close-packed films of ZnSe quantum dots by steady-state and time-resolved spectroscopy. *Superlatt. and Microstruc.* **130**, 106382 (2020).
19. S. Lu, A. Madhukar. Nonradiative resonant excitation transfer from nanocrystal quantum dots to adjacent quantum channels. *Nano Letters* **7**, 3443 (2007).
20. J. Giblin, M. Kuno. Nanostructure absorption: A comparative study of nanowire and colloidal quantum dot absorption cross sections. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3340 (2010).
21. S.F. Wuister, C. de Mello Donega, A. Meijerink. Influence of thiol capping on the exciton luminescence and decay kinetics of CdTe and CdSe quantum dots. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17393 (2004).
22. Y. Hinuma, A. Gruneis, G. Kresse, F. Oba. Band alignment of semiconductors from density-functional theory and many-body perturbation theory. *Phys. Rev. B* **90**, 155405 (2014).
23. Bo Li, P.J. Brosseau, D.P. Strandell, T.G. Mack, P. Kambhampati. Photophysical action spectra of emission from semiconductor nanocrystals reveal violations to the vavilov rule behavior from hot carrier effects. *J. Phys. Chem. C* **123**, 5092 (2019).
24. A.D. Dukes, M.A. Schreuder, J.A. Sammons *et al.* Pinned emission from ultrasmall cadmium selenide nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **129**, 121102 (2008).
25. G.A. Beane, A.J. Morfa, A.M. Funston, P. Mulvaney. Defect-mediated energy transfer between ZnO nanocrystals and a conjugated dye. *J. Phys. Chem. C* **116**, 3305 (2012).
26. J.B. Hoffman, H. Choi, P.V. Kamat. Size-dependent energy transfer pathways in CdSe quantum dot-squaraine light-harvesting assemblies: Förster versus dexter. *J. Phys. Chem. C* **118**, 18453 (2014).

Одержано 03.08.22

*N.V. Bondar, M.S. Brodyn,
Yu.P. Piryatinski, N.A. Matveevskaya*

STEADY-STATE SPECTROSCOPY
AND SUB-NANOSECOND RESONANCE
TRANSFER OF EXCITON EXCITATION
ENERGY IN THE AQUEOUS SOLUTIONS
AND FILMS OF ZnSe NANOCRYSTALS

Densely packed solid films of semiconductor nanocrystals (NCs) demonstrate specific optoelectronic properties owing to the strong quantum interaction between the NCs and the hybridization of exciton orbitals. This fact opens ways for creating new artificial light-harvesting complexes and photovoltaic structures with the spatial separation of electrons and holes. This work was aimed at the study of colloidal solutions and solid films of thioglycerol-stabilized ZnSe NCs by measur-

ing their steady-state and time-resolved optical spectra. Relaxation and recombination of excitons via the surface and defect states of electrons and holes were found to prevail in NC solutions, whereas the quantum (internal) channel exciton relaxation dominates in NC films, which, according to the results of time-resolved measurements of photoluminescence spectra, is associated with the rapid (sub-nanosecond) transfer of exciton excitation energy in the films from smaller NCs to larger ones. Furthermore, intragap exciton states of two types were revealed in small ZnSe NCs after the oxidation and hydroxylation of their surface, as well as their unusual “dependence” on the NC size.

Keywords: exciton excitation energy, exciton, ZnSe, nanocrystal.