

М.В. БОНДАР,¹ Ю.П. ПИРЯТИНСЬКИЙ,² О.В. ТВЕРДОХЛІБОВА¹

¹ Інститут фізики НАН України, відділ нелінійної оптики
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

² Інститут фізики НАН України, відділ молекулярної фотоелектроніки
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

ПОРІВНЯЛЬНІ ОПТИЧНІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕКСИТОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ТА ТВЕРДИХ ПЛІВКАХ КВАНТОВИХ ТОЧОК

УДК 539

В роботі наведено результати досліджень колоїдних розчинів надмалих квантових точок (КТ) ZnSe та їх щільних плівок, які є матеріальною основою оптоелектронних приладів. Порівняння результатів розчинів та плівок дозволяє краще зрозуміти трансформацію їх оптичних характеристик при переході від системи незв'язаних частинок у розчині до системи з сильною екситонною взаємодією між КТ. Делокалізація екситонів та гібридизація їх хвильових функцій створюють у плівках новий набір енергетичних станів КТ, які визначають їх оптичні та транспортні характеристики. Ми виявили значний червоний зсув між спектрами поглинання розчину та плівки, природа якого зумовлена сильною взаємодією між КТ. Досліджені динамічні характеристики показали, що час переносу енергії збудження екситонів у плівках КТ ZnSe із сильною взаємодією може бути субнаносекундним (~ 610 пс) і переважати час внутрішньої релаксації екситонів у внутрішньоцілинні, поверхневі та дефектні стани носіїв заряду.

Ключові слова: Стоксів зсув, квантова точка, енергія збудження, екситон, ZnSe.

1. Вступ

Квантові точки (КТ) – це напівпровідникові нанокристали, обмежені в усіх трьох вимірах, в результаті чого ми можемо систематично налаштувати їх оптичні властивості, змінюючи їх розмір [1]. Завдяки своїм унікальним властивостям, КТ є перспективними матеріалами для світловопромінюючих діодів (LED) [2], лазерів, фотовольтаїчних структур [3] та фотокаталізу [4], а також

як платформа для дослідження явища переносу енергії збудження [5]. Матеріальною базою згаданих систем є тверді, щільноупаковані плівки КТ, поверхня яких вкрита молекулами ліганду, що перешкоджають їх агрегації. Оскільки щільні плівки та надгратки КТ формуються із рідкої фази, то оптичні і транспортні властивості носіїв заряду в них визначаються характерними властивостями електронів та дірок в КТ колоїдних розчинів. На практиці, як правило, досліджується або розбавлений розчин КТ, або тверда плівка, тому отримані результати рідко порівнюються між собою. Наприклад, природа такого феномена, як Стоксів зсув (різниця між максимумами спектрів поглинання та випромінювання), досліджувалась переважно в розбавленому розчині КТ [6–11]. Однак, наскільки нам відомо, не існує досліджень, де пока-

Цитування: Бондар М.В., Пирятинський Ю.П., Твердохлібова О.В. Порівняльні оптичні та енергетичні характеристики екситонів у водних розчинах та твердих плівках квантових точок. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 4, 251 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2025. Т. 70, № 4

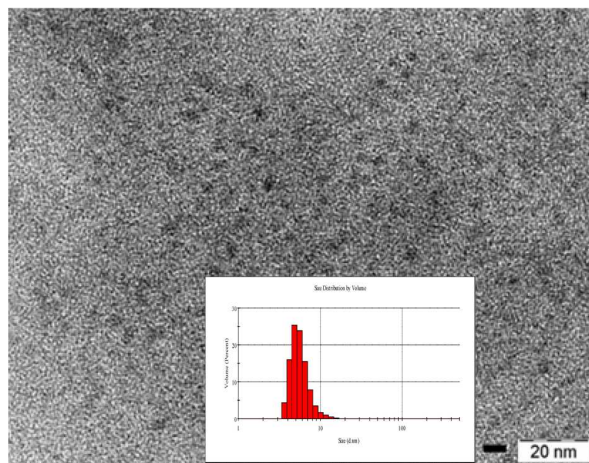


Рис. 1. ПЕМ зображення та гістограма розподілу КТ ZnSe за розмірами за даними DLS; масштаб – 20 нм

зана трансформація оптичних характеристик між розчином і плівкою КТ, яка зумовлена переходом від невзаємодіючої системи, до системи з сильною екситонною взаємодією між КТ. Інша проблема – релаксація екситонів в поодиноких КТ і плівках, при збудженні гарячих або холодних екситонів, та вплив на неї сильної взаємодії, зумовленої великою кінетичною енергією екситонів та короткими молекулами лігандів [12–15].

В статті наведені результати дослідження оптичних стаціонарних та часорозділних спектрів розбавлених розчинів КТ ZnSe та твердих плівок і проаналізована природа трансформації їх характеристик при переході від однієї системи до іншої. Одним із важливих результатів є виявлення та обґрунтування природи червоного зсуву між спектрами поглинання КТ у розчині і плівці, зумовленого гібридизацією квантових станів екситонів, а також пояснення причин Стоксових зсувів в розчинах та плівках КТ. Інший результат стосується динамічних процесів релаксації гарячих екситонів в поодиноких КТ та в плівках. Ми встановили, що при однаковому надлишковому збудженні розчинів і плівок, швидкість релаксації екситонів в основний і поверхневі стани за рахунок переносу енергії між КТ, на порядок перевищує внутрішню релаксацію в аналогічні стани в поодиноких КТ. Отримані результати дають розуміння шляхів релаксації екситонів у надмалих КТ ZnSe та їх можливе використання у фотовольтаїчних структурах та світлозбираючих антенах [3, 4].

2. Експеримент

Синтез колоїдних водорозчинних КТ і виготовлення твердоплівкових пристроїв може бути більш екологічно безпечним, ніж для відповідних КТ, виготовлених в органічних розчинниках, завдяки більшій простоті і меншій вартості [1]. Досліджені в даній роботі КТ ZnSe, вкриті короткими молекулами тригліцеролу (TG), були синтезовані у водних розчинах відповідно з протоколом, викладеним в кількох наших попередніх статтях [9, 13, 14]. Молярне співвідношення Zn, Se та TG, встановлене як $[1,1]:[0,57]:[2,7]$, експериментальним шляхом було змінено до оптимального співвідношення: $[2]:[1]:[2,5]$. Ми виготовили два зразки розчинів КТ із середніми радіусами $R_{1(2)} \sim 1,5(1,2) \pm 0,1$ нм, визначеними через гідродинамічний діаметр (динамічне розсіювання світла, Zetasizer Nano ZS) [14]; таким чином, відстань від центра-до-центра КТ становила 3,75 (3,15) нм з врахуванням довжина молекули TG ліганду, $a \sim 0,75$ нм [13]. В таких надмалих КТ електрони та дірки, після збудження, знаходяться в режимі сильного квантування з великою початковою кінетичною енергією, оскільки борівський радіус екситона в ZnSe становить $a_x \sim 3,7$ нм. Проблема монодисперсності КТ в цих (та інших) системах залишається невирішеною на рівні (5–10)%. Якщо вважати форму синтезованих КТ наших зразків сферичною, то стандартне відхилення (the standard variance) їх діаметра становило $\sim 8\%$. Ця величина визначалась через підрахунок приблизно сотні КТ на типовому зображенні, отриманому за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ). Зазначимо, що для КТ ZnSe надмалих розмірів, малий контраст між ними і підкладкою сильно ускладнює їх підрахунок і визначення дисперсії, як видно з рис. 1, де зображена також гістограма розподілу КТ за розмірами, яка добре апроксимується функцією Гауса. Плівки КТ були утворені через їх прогрів на повітрі при $T \sim 50$ °C до повного випаровування водного розчину, рис. 2, а. Однак, якість їх поверхні значно погіршується при $T \geq 80$ °C через утворення агломератів, креків та порожнин, як видно із порівняння рис. 2, а і б, отриманих за допомогою оптичного мікроскопа (Leica microscopes (the inVia system)). Для підтвердження отриманих розмірів КТ, додатково використовувались спектри погли-

нання (значення першого екситонного переходу) та модель ефективної маси в сферичному потенціалі або модель *частинка-у-сфері* (*the particle-in-a-sphere*). Для отримання щільноупакованих плівок, концентрований розчин КТ наносився на раніш підготовлену кварцову підкладку, в результаті чого була отримана плівка товщиною ~ 50 нм, після чого процес повторювали кілька разів, поки її товщина не досягала ~ 500 нм. Середня товщина плівок КТ оцінювалась за допомогою Tencor Alpha-Step D-500 Profilometer (Tencor-Instruments).

Поглинання в UV-vis області, стаціонарна та часороздільна фотолюмінесценція розчинів (квадратна прозора кварцова кювета з довжиною оптичного шляху 10 мм) та плівок були отримані за кімнатної температури з використанням спектрофотометрів SHIMADZU UV-2450 і Life Spec-II (Edinburgh Instruments Ltd). Для збудження сигналу ФЛ в ультрафіолетовій (UV) та видимій (Vis) областях, використовувалися імпульсний LED, з довжиною хвилі $\lambda = 255$ нм (~ 40 мВт) та функцією відгуку приладу (instrument response function – IRF) ~ 900 пс, а також пікосекундний імпульсний діодний лазер EPL-405 з $\lambda = 405$ нм (~ 5 мВт, IRF ~ 280 пс). Спектри збудження фотолюмінесценції (ЗФЛ) та ЧФЛ також були записані з використанням спектрофотометрів: FS-5 (Edinburgh Instruments Ltd) з Xenon лампою (~ 150 Вт), імпульсним LED з $\lambda = 375$ нм (IRF ~ 800 пс) і Perkin-Elmer Lambda LS-55 (Perkin-Elmer Instruments, UK), як джерел збудження. Інтенсивність накачки зберігалась на низькому рівні аби уникнути мультіекситонного поглинання та невідворотнього Оже-нагріву поодиноких КТ.

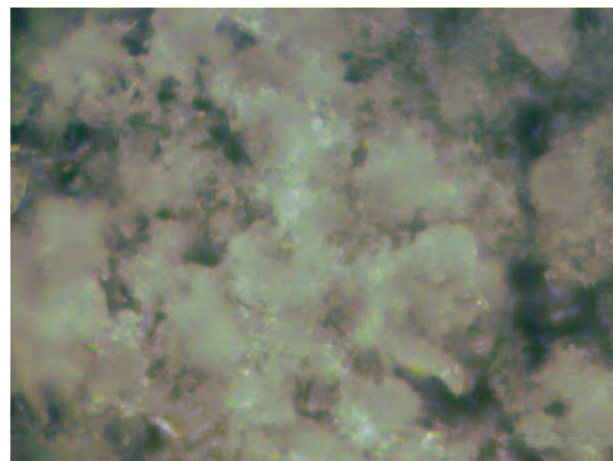
3. Результати та їх обговорення

3.1. Стоксів зсув та вплив середовища на оптичні та енергетичні спектри надмалих квантових точок ZnSe

Квантові точки II–VI напівпровідників вирощені у водних розчинах при низьких температурах, на жаль мають нижчу якість (більшу кількість дефектів) у порівнянні з отриманими за допомогою неводного синтезу при високих температурах в органічних розчинниках [1]. Незважаючи на це, водний синтез колоїдних КТ залишається привабливим, завдяки можливостям використання екологічно чистих матеріалів. Вкриті молекулами від-



a



б

Рис. 2. Зображення поверхні плівок КТ ZnSe, прогрітих при 50 °C (a) і 80 °C (б) протягом 2 годин; масштабна лінійка – 5 мкм

повідних лігандів для регулювання росту та запобігання агломерації, вони створюють комплекси першого (type-I) або другого (type-II) типів, енергетична картина яких є однією з основних їх характеристик [16]. У першому випадку, ширина HOMO (the highest occupied molecular orbitals)–LUMO (the lowest unoccupied molecular orbitals) щільності ліганду повністю покриває аналогічне значення КТ, де після збудження, локалізуються електрони та дірки. У другому, відповідні заборонені щільності КТ і ліганда зсунуті по енергії одна відносно іншої, що призводить до просторового рознесення електронів та дірок та їх локалізації в КТ та ліганді. Як правило, Zn-халькогеніди легуються

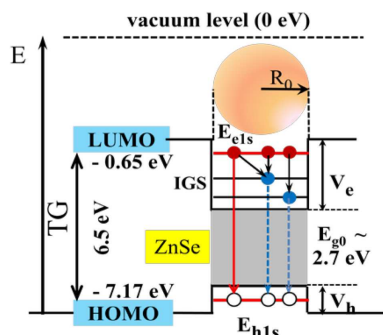


Схема 1. Положення НОМО–ЛУМО рівнів ТГ (відносно рівня вакууму) розраховані методом функціонала густини, а також енергетична структура КТ ZnSe з відповідними величинами потенціальних ям для електронів і дірок

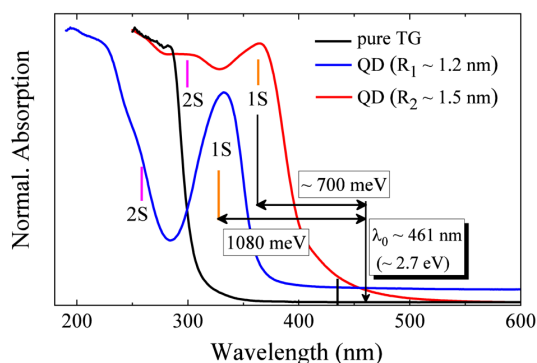


Рис. 3. Вихідні спектри поглинання чистого ТГ та КТ ZnSe з радіусами $R_{1,2}$. Вертикальними кольоровими лініями показані максимуми функцій Гауса, якими апроксимувались відповідні СП. Величини ~ 1080 та ~ 700 меВ позначають зсуви енергії 1S екситонів завдяки квантово-розмірному ефекту в КТ з R_1 та R_2 , відповідно. Вертикальна чорна лінія в області ~ 434 нм позначає максимум смуги I_{2s}

тіолами, які зв'язуються з їх поверхнею як ліганд Х-типу завдяки спорідненості тіольної групи до Zn-халькогенідів, забезпечуючи хімічний зв'язок з Zn^{2+} на поверхні КТ, як у нашому випадку КТ ZnSe + TG [17]. На відміну від останніх, в схожих комплексах КТ CdSe + тіоли, енергетична картина належить до другого типу структур, де ліганди є дірковими акцепторами, що захоплюють збуджені дірки із КТ, призводячи до спектрального (батохромного) зсуву смуги ФЛ і швидкого її затухання [18]. Положення зони провідності та валентної відносно рівня вакууму більшості II–VI напівпровідників, у тому числі і ZnSe, на сьогодні добре відомі,

однак визначення відповідних НОМО–ЛУМО рівнів органічних лігандів є складною задачею. В наших попередніх роботах [13, 14], для розрахунків відповідних рівнів ТГ був використаний метод функціонала густини (пакет B3LYP DFT-D4, 6-31++G(3d,3p,f)), а для визначення середнього радіусу КТ – модель частинки в сферичному ящику (the *particle-in-a-sphere model*), яка є базовою для розрахунків енергій піків поглинання та ширини лінії (див. схему 1). Отримані значення енергій потенціальних ям для електронів та дірок, відносяться як $V_e/V_h \sim 12,6$, що дало змогу розрахувати положення $(1S_e - 1S_h)$ та $(1S_e - 2S_h)$ екситонних рівнів відповідних КТ. На рис. 3 показані вихідні спектри поглинання (СП) двох колоїдних розчинів КТ з $R_{1(2)} = 1,5(1,2)$ та чистого ТГ, в яких мольні концентрації КТ та ТГ були однаковими. Для визначення більш точного положення 1S та 2S піків поглинання, форма кривих СП підганялась функціями Гауса, максимумами яких показані вертикальними кольоровими лініями і які добре узгоджуються з розрахованими та експериментальними даними, а також з аналогічними результатами інших авторів [19–23]. З рисунка видно, що внаслідок сильного квантово-розмірного ефекту, в надмалих КТ ZnSe синій зсув смуг поглинання становить $\sim 0,7$ та $\sim 1,080$ еВ для більшого та меншого розмірів КТ, відносно ширини забороненої зони ZnSe $\lambda_0 = 461$ нм ($\sim 2,7$ еВ). Це забезпечує високу початкову кінетичну енергію екситонів в КТ, що важливо при переносі енергії екситонних збудження, в світлозбираючих комплексах (light-harvesting antenna complexes) та фотовольтаїчних структурах (сонячні комірки) [24].

СП чистих органічних лігандів та зв'язаних з поверхневими атомами КТ відрізняються, тому експериментальні піки СП можуть не відповідати розрахованим, що характерно для UV-області, де смуги доволі сильно перекриваються, як показано на рис. 3. Для отримання точних значень енергій піків та форми СП поодиноких КТ, ми відняли СП чистого ТГ від відповідних спектрів розчинів КТ, які, разом із спектрами ФЛ, показані на рис. 4, а і б. Зображення СП і ФЛ на одному рисунку має переваги перед окремими рисунками, оскільки дозволяє порівняти характерні положення одного спектра відносно іншого. Отримані криві поглинання обох зразків (переривчасті лінії (magenta)), рис. 4, а і б), тепер представля-

ють СП чистих КТ, форма яких також підганялась функціями Гауса, максимуми яких добре співпадають з аналогічними на рис. 3. На рис. 4, а і б, окрім загальної форми СП, показані лінії 1S поглинання (чорні переривчасті криві), а максимуми інших відмічені вертикальними (помаранчевими) лініями: 1S (363 нм (3,41 eV)) і 2S (299 нм (4,14 eV)) для КТ з R_1 ; 1S (327 нм (3,79 eV)) і 2S (259 нм (4,78 eV)) для R_2 . Вертикальна стрілка при ~ 260 нм на рис. 4, а вказує на початок континууму. Вертикальна лінія в області ~ 434 нм (2,85 eV) на рис. 3 та 4, а позначає максимум смуги (I_{2s}) внутрішньопілінних станів (in-gap states (IGS)), які згадувались у наших попередніх роботах [13, 14] і яка формує низькоенергетичне плече СП КТ з R_1 та призводить до його уширення. В результаті, відношення ширин на напіввисоті (а full width at half maximum, FWHM) 1S кривих СП обох зразків становить: 57 нм/46,8 нм $\sim 1,2$.

На рис. 4, а і б показані спектри ФЛ розчинів обох зразків при збудженні LED з $\lambda = 255$ нм. Зазначимо, що характерною рисою надмалих КТ є збільшення величини відношення кількості поверхневих атомів до внутрішніх, що проявляється у широкому загальному спектрі ФЛ обох зразків. При їх збудженні з надлишковою енергією >1 eV, створюються гарячі екситони, які швидко релаксують і заселяють переважно поверхневі та дефектні стани КТ, інтенсивність ФЛ з яких значно переважає ФЛ із квантових, як це видно на рисунку. Форму спектрів ФЛ оптимально можна підігнати 5-а гаусіанами, які ми розділили на три групи: Q-смуга, яка виникає внаслідок зона-зонної рекомбінації електронів та дірок в квантових станах; I_{1s} і I_{2s} смуги ("s" означає поверхня), які зумовлені IGS станами; D і H смуги, утворені поверхневими дефектами (вакансіями, дефектами упаковки та інше). Останні, зумовлюють зелене та помаранчеве свічення видимого спектра [22, 23], тому, в подальшому, ми зосередимося тільки на перших трьох смугах.

Природа I_{1s} і I_{2s} смуг є найбільш складною для пояснення і причина їх утворення в КТ досі дебатуються. Автори [25] пропонували цікаву модель, яка пояснювала утворення IGS рівнів електронів та дірок, завдяки значній різниці (більш ніж на порядок) ефективних мас носіїв заряду між матеріалами КТ та молекул лігандів. У такому випадку, залежність IGS рівнів енергії від розміру КТ була б іншою, ніж для внутрішніх екситонів,

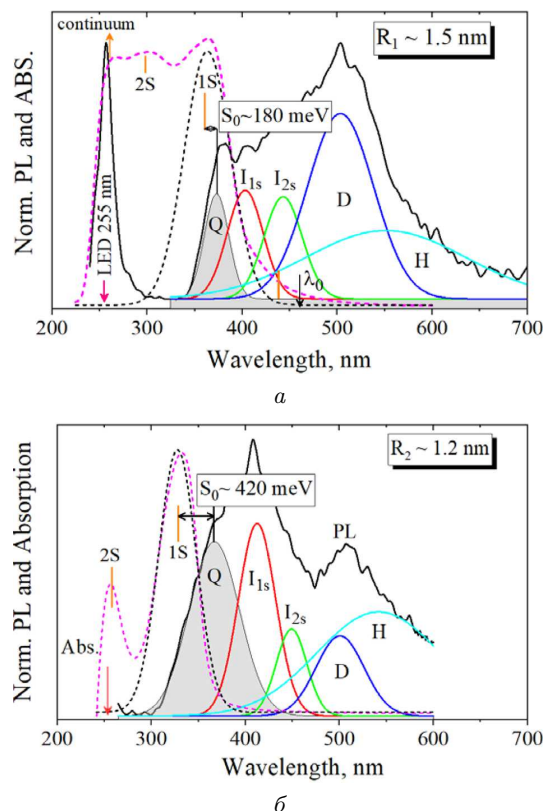


Рис. 4. СП (Abs.) та фотолумінесценції (PL) колоїдних розчинів КТ для R_1 (а) і R_2 (б) при збудженні LED з $\lambda = 255$ нм (4,86 eV). Показані кольорові криві Гауса (Q, I_{1s} , I_{2s} , D і H), якими апроксимувались смуги PL, а також відповідні величини Стоксових зсувів (S_0). СП отримані в результаті віднімання вихідного спектра чистого TG від відповідних спектрів квантових точок (див. текст)

однак, наскільки відомо, ця модель не знайшла експериментального підтвердження. Як зазначено в [6, 26–28], основну роль у появі IGS станів відіграє водне середовище, молекули якого гідроксильють (hydroxylate) поверхню КТ ZnSe через дисоціативну хемосорбцію під час синтезу і завдяки вклученням H^+ , OH^- та H_2O , можуть вводити поверхневі пасткові стани. Zaiping Zeng та інші [26, 27], комбінуючи теоретичні та експериментальні результати показали, що в КТ ZnSe можуть існувати два типи IGS рівнів в залежності від конфігурації між Zn, O, Se або Zn–OH атомами. Ми відмічали ці результати у наших попередніх роботах [9, 14] і для їх підтвердження, виготовили зразки КТ ZnSe двох розмірів, де також спостерігаються ці смуги в забороненій щілині КТ. В

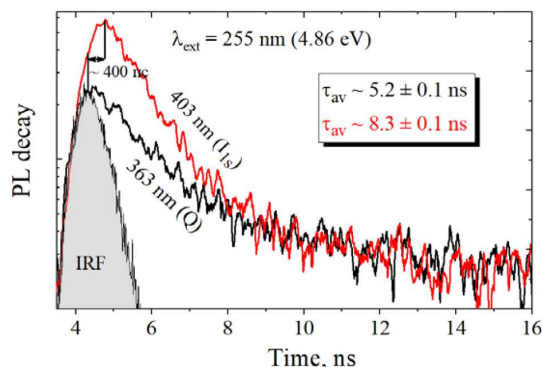


Рис. 5. Профілі затухання PL в колоїдному розчині КТ, записані для двох довжин хвиль 363 (Q смуга) і 403 (I_{1s} смуга) нм, при збудженні з $\lambda_{\text{ext}} = 255$ нм. Середні часи затухання (τ_{av}) отримані в результаті апроксимації профілів подвійною експоненційною функцією

обох зразках вони лежать у вузькому спектральному діапазоні з середньою відстанню між ними $\sim 250 \pm 10$ меВ. Ці смуги синхронно зсуваються в червоний бік на (7 ± 1) нм в КТ з R_2 , як це видно на рис. 4, б, однак, наразі ми не можемо стверджувати, що це є наслідком квантово-розмірної залежності. Окрім цього, наявність I_{2s} стану підтверджується уширенням СП розчину з R_1 (рис. 3), в той час, як в розчині з R_2 , це уширення мале через значний синій зсув СП. Смуги I_{1s} і I_{2s} мають майже однакові величини FWHM зі співвідношенням: $\text{FWHM}_{1,5}(I_{1s})/\text{FWHM}_{1,2}(I_{1s}) \sim 1 \pm 0,1$ і $\text{FWHM}_{1,5}(I_{2s})/\text{FWHM}_{1,2}(I_{2s}) \sim 1,1 \pm 0,1$, звідки можна припустити, що загальне число IGS станів визначається умовами росту КТ і, ймовірно, залишається постійним при зміні розміру КТ.

Характерною рисою обох спектрів ФЛ на рис. 4, а і б є значний Стоксов зсув, природа якого також досі дебатуються, незважаючи на те, що це явище довгий час досліджується в різних КТ (CdSe, PbS, PbSe, CsPbBr₃ та інших) [7–11]. Різними авторами були запропоновані кілька причин утворення Стоксового зсуву: зсув Franck-Condon, обмінна взаємодія, полідисперсність розмірів КТ та IGS стани [7, 8]. Ще одна модель, яка пояснює цей феномен і базується на теорії тісного зв'язку, описує зсув, як наслідок розщеплення між світлими та темними (bright-dark exciton states) станами екситонів [10, 11]. Однак, ці моделі можуть пояснити лише $\sim(10-30)$ меВ величини зсуву, але не >100 меВ, що спостерігається в нашому експерименті. Складність визначення природи цього фе-

номену в КТ в тому, що і СП, і смуга ФЛ, хоч і по-різному, але залежать від розміру КТ. Із обох рисунків видно, що величина зсуву збільшується від 180 до 420 меВ головним чином за рахунок зсуву СП в обох зразках, тобто, за рахунок квантово-розмірного ефекту екситонів, як на цьому наголошували автори [8]. Для КТ надмалих розмірів, зсув Q смуги в синій бік є незначним у порівнянні з її уширенням, що можна оцінити відношенням величин $\text{FWHM}_1/\text{FWHM}_2 = 0,5$ для розмірів КТ $R_1/R_2 \sim 1,25$. Причиною уширення смуги Q є збільшення кількості поверхневих атомів у порівнянні з внутрішніми при зменшенні розмірів КТ. Іншою ймовірною причиною Стоксового зсуву є велике діелектричне непогодження між матеріалами ZnSe (~ 9) та водним розчином (~ 80), що наводить батохромний червоний зсув смуги ФЛ. Обидва фактори зменшують енергію конфайменту екситонів через послаблення їх квантово-розмірного ефекту, збільшуючи розмір хвильової функції і таким чином, призводячи до сильного уширення смуги ФЛ.

На закінчення підрозділу наведемо результати затухання сигналу ФЛ в поодиноких КТ у розчині, зумовленого внутрішніми динамічними процесами. Це дає змогу оцінити швидкість затухання популяції екситонів, які беруть в них участь. На рис. 5 показані два профілі затухання ФЛ у розчині КТ з R_1 (схожі були записані і для розчину з R_2), записані для довжин хвиль $\lambda = 363$ і 403 нм, що відповідають максимумам Q та I_{1s} смуг. Для запобігання взаємодії між КТ, коліди були достатньо розбавленими. Профілі добре апроксимуються подвійною експоненційною функцією: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_0$, де $A_{0,1,2}$ – амплітуди, $\tau_{1,2}$ – часи затухання; розраховані середні часи затухання, $\tau_{\text{av}} = [A_1(\tau_1)^2 + A_2(\tau_2)^2]/(\tau_1 + \tau_2)$, вказані на рис. 5. Два експоненціали описують затухання популяції екситонів в межах часового вікна наших вимірів (50 нс). Величина $\gamma = A_1 + A_2/(A_1 + A_2 + A_0) \sim 99\%$ вказує, що в його межах, майже всі екситони затухають у відповідних станах. Збудження з великим надлишком енергії ($4,86 - 3,41 = 1,45$ еВ), призводить до збудження обох станів екситонів, Q та I_{1s} . Перші затухають, передаючи частину своєї енергії другим, популяція яких досягає максимуму через ~ 400 пс. Це є наслідком значного перекриття хвильових функцій обох станів екситонів і різних швидкостей затухання, що видно з рис. 5. Ниж-

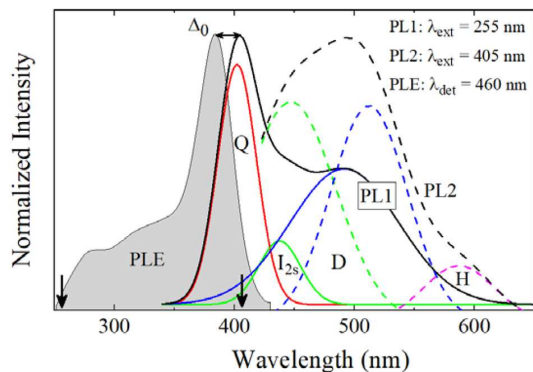


Рис. 7. Спектри ЗФЛ ($\lambda_{\text{det}} = 460$ нм, затінена смуга) та ФЛ (PL1 і PL2) плівок КТ при збудженні з 255 нм (чорна суцільна) та 405 нм (чорна переривчаста), позначені двома товстими стрілками. Показані відповідні профілі Гауса (кольорові смуги Q , I_{2s} , D , H суцільні та переривчасті), якими апроксимувалися відповідні спектри ФЛ. Величина $\Delta_0 \sim 160$ меВ – Стоксів зсув

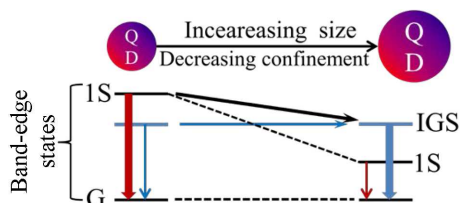


Схема 2. Незалежність рівня IGS від розміру КТ, приводить до того, що при певному радіусі КТ він буде у резонансі з $1S$, а при подальшому збільшенні радіуса, стане вище по енергії за $1S$ рівень. G – основний рівень

силу диполь-дипольної взаємодії між КТ [30, 32]:

$$V_0 = \frac{k |\mu_{DA}|^2}{n^2 d_{DA}^3}, \quad (1)$$

де $\mu_{DA}^2 = 9,2 \cdot 10^{-3} (\text{М} \cdot \text{с} \cdot \text{Д}^2) \cdot (n \varepsilon \Delta \nu / \nu)$ – дипольний момент (в дебаях), $d_{DA} \approx a$ – відстань між КТ, n – показник заломлення середовища (для ТГ $\sim 1,8$) і k – орієнтаційний фактор. Для КТ з $R_1 = 1,5$ нм найнижчий $1S$ екситонний рівень є 3,42 еВ, FWHM ~ 352 меВ, коефіцієнт екстинкції $\varepsilon(3,42 \text{ еВ}) \sim 2 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ і $\Delta \nu / \nu \sim 0,103$, в результаті отримуємо $V_0 \sim 170$ меВ, що добре узгоджується з експериментальною величиною.

Причина і величина Стоксового зсуву у розчинах пояснювалась вище, однак у плівках КТ вона є іншою. На рис. 7 показані спектр ЗФЛ, детектований при $\lambda_{\text{det}} = 460$ нм (див. також рис. 6), і спе-

ктри ФЛ при збудженні з $\lambda_{\text{ext}} = 255$ нм (суцільні лінії (PL1)) і 405 нм (переривчасті лінії (PL2)). Форма спектрів ФЛ підганялась функціями Гауса, в результаті чого були отримані аналогічні смуги Q , I_{2s} і D , про які йшла мова вище (смуга I_{1s} майже повністю перекривається смугою Q). Видно, що величина Стоксового зсуву між смугами ЗФЛ і ФЛ (PL1) становить $\Delta_0 \sim 160$ меВ і причина його утворення відрізняється від аналогічної у розчині. В плівці, сильна взаємодія між КТ призводить до делокалізації екситонів і тунелювання їх у великі КТ, де вони рекомбінують, утворюючи смугу Q . Причиною локалізації екситонів у таких КТ є значне послаблення квантово-розмірного ефекту в процесі тунелювання і експоненційне зменшення амплітуди їх хвильової функції за межами КТ. Знову скориставшись моделлю частинки у сферичному ящику, ми оцінили радіус КТ, що відповідає смузі Q : $R_3 \sim 2,1 \pm 0,1$ нм. Отриманий результат вказує на те, що, на відміну від розчинів, у плівках КТ Стоксів зсув зумовлений дифузією екситонів у КТ з R_3 , де вони рекомбінують. Далі, порівняння положень смуг IGS та дефектних станів у плівці та розчині показує, що вони не змінили своїх положень, а значить ці стани не залежать ні від розміру КТ, ні від енергії збудження. Однак, при резонансному збудженні з $\lambda_{\text{ext}} \sim 405$ нм, створюються холодні екситони, які за рахунок швидкої релаксації та малих втрат енергії, заселяють I_{2s} та D стани, тому інтегральні площі (A) цих смуг при різних енергіях збудження значно зростають і відносяться тепер як: $A(I_{2s}, 405)/A(I_{2s}, 255) \sim 7,4$, $A(D, 405)/A(D, 255) \sim 1,1$. Незалежність IGS станів від розміру КТ має важливий наслідок, який пояснюється на схемі 2. При певних розмірах КТ, квантові $1S$ і IGS стани екситонів можуть знаходитись в резонансі, а при більших, IGS стають вищими по енергії, як показано на схемі 2. Скориставшись моделлю частинки у сферичному ящику, ми розрахували радіуси КТ, при яких їх квантовий $1S$ рівень екситонів знаходиться у резонансі з I_{1s} або I_{2s} рівнями: $R_{1s(2s)} \sim 1,9(2,8) \pm 0,2$ нм, відповідно. Звідси слідує два результати. Перший – резонанс станів може значно посилити процес переносу енергії електронного збудження у плівці за рахунок збільшення густини станів, які беруть участь в цьому процесі. Другий – для КТ з $R \geq R_{2s}$, ФЛ буде зумовлена переважно випромінюванням із IGS станів (товста синя стрілка на правій частині схе-

ми 2), а внесок квантових буде незначним (тонка червона стрілка). Це може накласти обмеження на лінійку розмірів КТ, оскільки при зазначених радіусах, квантово-розмірний ефект екситонів перестане реалізуватись і використання таких КТ не буде мати сенсу.

Далі ми проаналізуємо внутрішні релаксаційні процеси екситонів у плівці КТ з переносом енергії та в ізольованих КТ, і оцінимо радіус останніх, при якому швидкість цих процесів співпадає. На рис. 8 показаний спектр ФЛ плівки КТ з R_1 при збудженні з різними довжинами хвиль (енергіями). Весь спектр умовно розбитий на три частини: квантові стани (I), IGS (II) та поверхневі (дефектні) стани (III). Із рисунка видно, що при збудженні з великою надлишковою енергією (~ 1450 меВ), за рахунок переносу енергії інтенсивність ФЛ із квантових станів значно переважає таку із II та III частин спектра. В розчині КТ ситуація протилежна і при аналогічній надлишковій енергії збудження, швидко заселяються поверхневі (дефектні) стани, які і зумовлюють широку форму смуги ФЛ (рис. 4, а і б). Інтенсивність ФЛ із квантових і поверхневих станів КТ у плівці вирівнюється тільки при $\lambda_{\text{ext}} \sim 325$ нм, що відповідає резонансному збудженню КТ з $R_p \sim 1,4$ нм. Іншими словами, починаючи з $R \sim R_p$, швидкості переносу енергії між КТ і внутрішньої релаксації екситонів починають співпадати внаслідок зменшення початкової кінетичної енергії екситонів. Із рисунка також видно, що із збільшенням хвилі збудження, відбувається лише перерозподіл інтенсивності ФЛ між IGS і поверхневими станами і відсутній червоний зсув смуг цих станів. Це дозволяє припустити, що останні не мають широкого розподілу (дисперсії) енергій, як квантові і, ймовірно, утворюють подинокі енергетичні рівні, положення яких не залежать від розміру КТ.

Вимірювання часороздільних (time-resolved) профілів затухання ФЛ при різних довжинах (енергіях) хвиль дають можливість зрозуміти динамічні властивості екситонів та визначити швидкість їх затухання в різних станах. На рис. 9 показані профілі затухання, записані для трьох довжин хвиль при збудженні з великим надлишком енергії ($\sim 1,45$ еВ), що створює гарячі екситони, як показано на вставці-схемі. Незважаючи на останні, перенос енергії збудження між квантовими станами домінує над захопленням

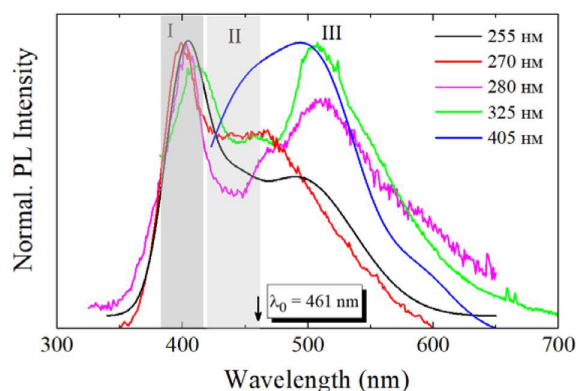


Рис. 8. Нормалізовані спектри фотолумінесценції плівки КТ при різних довжинах хвиль збудження, вказаних на рисунку. Ділянки I, II і III позначають області квантових (внутрішніх) станів екситонів, IGS і поверхневих (дефектних) станів

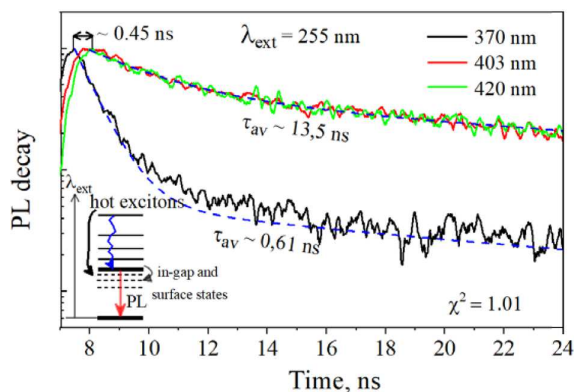


Рис. 9. Профілі затухання ФЛ для довжин хвиль 370, 403 і 420 нм при збудженні з 255 нм та середні часи затухання (τ_{av}), отримані шляхом підгонки профілів подвійною експоненційною функцією (сині переривчасті криві). На схемі до рисунка, показане збудження системи, утворення гарячих екситонів та шляхи їх релаксації; χ^2 – добротність підгонки

гарячих екситонів в IGS і поверхневі стани. Для більшого розуміння, на рисунку показані записані профілі затухання для стану з переносом енергії збудження ($\lambda = 370$ нм) і для випромінювальних ($\lambda = 403$ нм і 420 нм).

Середній (субнаносекундний) час затухання для першого, отриманий апроксимацією профіля затухання подвійною експоненційною функцією (див. вище), становить $\tau_{av} \sim 0,61$ нс і зумовлений переважно надшвидким переносом енергії між КТ [13, 14]. Із рис. 9 також видно, що процес переносу проявляється в затуханні ФЛ в малих КТ (чорна кри-

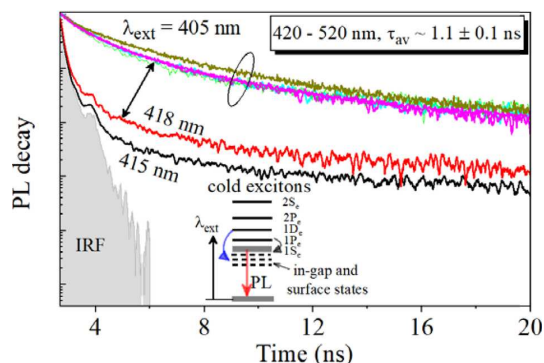


Рис. 10. Профілі затухання ФЛ для довжин хвиль 415, 418 і для області IGS та поверхневих станів (420–520) нм при резонансному збудженні з 405 нм. Визначений середній час затухання для останніх, а також зображена схема збудження КТ, утворення холодних екситонів і шляхи їх релаксації

ва) і в наростанні в великих (червона або зелена криві) при $\lambda = 403$ або 420 нм, що дає можливість визначити швидкість переносу енергії збудження у плівках КТ: $\sim 2,2 \text{ нс}^{-1}$. Швидке захоплення гарячих екситонів у випромінювальні та поверхневі стани призводить до того, що профілі затухання в них перестають розділятися, а середній час затухання зростає до $\tau_{av} \sim 13,5 \text{ нс}$.

Динаміка затухання кардинально змінюється при довгохвильовому збудженні з $\lambda_{ext} = 405 \text{ нм}$ (3,06 еВ), яке попадає в резонанс з $1S$ рівнем КТ, збуджуючи холодні екситони, як показано на рис. 10. Їх релаксація в $1S$ стани КТ є надзвичайно швидкою, тому часи затухання для діапазону $\lambda \sim (410\text{--}418) \text{ нм}$ знаходяться за межами роздільної здатності нашого приладу ($\sim 200 \text{ пс}$). Однак, в області $418\text{--}420 \text{ нм}$, ми спостерігаємо своєрідну “щілину”, показану стрілкою – різке збільшення середнього часу затухання до $\tau_{av} \sim 1,1 \pm 0,1 \text{ нс}$. В області $420\text{--}520 \text{ нм}$ профілі сильно перекриваються, тому середній час затухання майже не змінюється. Модель ефективної маси дає можливість визначити розмір КТ, якому відповідає $1S$ стан екситонів з $\lambda = 420 \text{ нм}$ (2,95 еВ): $R_m \sim 2,5 \pm 0,1 \text{ нм}$. Найбільш прийнятним поясненням різкого збільшення середнього часу затухання (появи “щілини”) в останніх є те, що, починаючи з цього радіусу КТ, хвильові функції квантових і IGS станів перекриваються. В результаті, швидке захоплення екситонів в останні, призводить до того, що стаціонарна ФЛ тепер зумовлена виключно IGS станами, тому профілі затухання в області $\lambda > 420 \text{ нм}$ сильно пе-

рекриваються і значення τ_{av} майже не змінюється, як показано на рис. 10.

Як пояснювалось на схемі 2, це може мати два важливих наслідки: 1) в КТ з $R > R_m$, ФЛ буде зумовлена не квантовими, а IGS станами і 2) наявність останніх обмежує розмір і кількість КТ, які можуть приймати участь у процесі переносу енергії збудження. На відміну від авторів [12], ми вважаємо, що екситони локалізовані в IGS станах, не можуть переносити енергію збудження через їх сильну локалізацію і слабе перекриття хвильових функцій між сусідніми КТ. Як наслідок, ймовірно КТ з $R_m \sim 2,5 \text{ нм}$ є максимальними, де найнижчий квантовий стан екситонів зумовлює їх ФЛ і перенос енергії збудження, однак цей висновок потребує подальших досліджень.

4. Висновки

Порівнявши стаціонарні та часороздільні спектри колоїдних розчинів і твердих плівок КТ ZnSe, ми отримали важливі результати відносно трансформації квантових, IGS та поверхневих станів екситонів при переході від однієї системи до іншої. Ми показали, що в розчині і плівці КТ, такі явища, як Стоксів зсув і швидкість внутрішньої релаксації екситонів мають різну природу і в плівці, вони залежать від сильної взаємодії екситонів між КТ. Експериментально показаний перенос енергії збудження між КТ-донорами та акцепторами, на основі чого визначена швидкість цього процесу в системі з енергетичним та просторовим безпорядком. Іншим важливим результатом є той, що IGS стани носіїв заряду (екситонів) не залежать від розміру КТ і можуть бути в резонансі з квантовим станом останніх при певних розмірах КТ, посилюючи процес переносу енергії екситонного збудження. Таким чином, отримані результати дають уявлення про еволюцію екситонних процесів при переході від розчинів КТ ZnSe до твердих плівок на їх основі, що може наблизити нас до створення фотовольтаїчних структур та світлозбираючих комплексів з рисами природних фотосинтезуючих механізмів.

1. J. Lihong, S.V. Kershaw, L. Yilin, H. Xiaodan, L. Yingying, A.L. Rogach, G. Mingyuan. Aqueous Based Semiconductor Nanocrystals. *Chem. Rev.* **116**, 10623 (2016)
2. C.L. Bassani *et al.* Nanocrystal assemblies: Current advances and open problems. *ACS Nano* **18**, 14791 (2024).

3. N. Hildebrandt *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. D. Perera, R. Lorek, *et al.* Photocatalytic activity of core/shell semiconductor nanocrystals featuring spatial separation of charges. *J. Phys. Chem. C* **116**, 22786 (2012).
5. T. Mirkovic, E.E. Ostroumov, J.M. Anna, R. van Grondelle, G.D. Scholes. Light absorption and energy transfer in the antenna complexes of photosynthetic organisms. *Chem. Rev.* **117**, 249 (2017).
6. G. Shi *et al.* The effect of water on colloidal quantum dot solar cells. *Nat. Comm.* **12**, 4381 (2021).
7. L. Yun, K. Donghun, P.M. Owen, D. Zhitomirsky, J.C. Grossman. Origins of the stokes shift in pbs quantum dots: impact of polydispersity, ligands, and defects. *ACS Nano* **12**, 2838 (2018).
8. Hua Li *et al.* Elucidating the mechanisms of the large stokes shift in isolated and coupled pbs quantum dots. *J. Phys. Chem. C* **128**, 8732 (2024).
9. М.В. Бондар, М.С. Бродин, Ю.П. Пирятинський, Н.А. Матвеєвська. Стаціонарна спектроскопія та суб-наносекундний резонансний перенос енергії екситонного збудження водних розчинів та плівок нанокристалів ZnSe. *УФЖ* **67**, 544 (2022).
10. O. Voznyy *et al.* Origins of stokes shift in PbS nanocrystals. *Nano Lett.* **17**, 7191 (2017).
11. M.C. Brennan, J.E. Herr, T.S. Nguyen-Beck, J. Zinna, S. Draguta, S. Rouvimov, J. Parkhill, M. Kuno. Origin of the size dependent stokes shift in CsPbBr₃ perovskite nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12201 (2017).
12. Th.A. Klar, Th. Franzl, A.L. Rogach, J. Feldmann. Super-efficient exciton funneling in layer-by-layer semiconductor nanocrystal structures. *Adv. Mater* **17**, 769 (2005).
13. 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. Microstruct.* **130**, 106382 (2020).
14. N.V. Bondar, Yu.P. Pyryatynsky. Arrays of size-dispersed ZnSe quantum dots as artificial antennas: role of quasi-coherent regime and in-gap states of excitons for enhanced light harvesting and energy transfer. *Curr. Appl. Phys.* **48**, 114 (2023).
15. 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).
16. Qiuyang Li, Kaifeng Wu, Haiming Zhu, Ye Yang, Sheng He, Tianquan Lian. Charge transfer from quantum-confined 0d, 1d, and 2d nanocrystals. *Chem. Rev.* **124**, 5695 (2024).
17. N.C. Anderson, M.P. Hendricks, J.J. Choi, J.S. Owen. Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: spectroscopic observation of facile metal-carboxylate displacement and binding. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18536 (2013).
18. 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).
19. 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).
20. D.H. Nguyen, Sung Hun Kim, Joon Sue Lee, Dong Su Lee, Hong Seok Lee. Reaction-dependent optical behavior and theoretical perspectives of colloidal ZnSe quantum dots. *Sci. Rep.* **14**, 13982 (2024).
21. R. Toufanian, Z. Xingjian, J.C. Kays, A.M. Saeboe, A.M. Dennis. Correlating ZnSe quantum dot absorption with particle size and concentration. *Chem. Matt.* **33**, 7527 (2021).
22. R. Yousefi, H.R. Azimi, M.R. Mahmoudian, W.J. Basirun. The effect of defect emissions on enhancement photocatalytic performance of ZnSe QDs and ZnSe/rGO nanocomposites *Appl. Surf. Sci.* **435**, 886 (2018).
23. Desong Guo *et al.* Doping of Mn²⁺ into aqueous ZnSe nanocrystals with pure dopant emission through a light-induced electrostatic attraction and diffusion method. *J. Phys. Chem. C.* **125**, 989 (2021).
24. C.S. Ponseca, Jr., P. Chabera, J. Uhlig, P. Persson, V. Sundström. Ultrafast electron dynamics in solar energy conversion. *Chem. Rev.* **117**, 10940 (2017).
25. P.C. Serce, Al.L. Efros, M. Rosen. Intrinsic gap states in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2394 (1999).
26. Y. Zhang, D. Zhrebetskyy, N.D. Bronstein, S. Barja, L. Lichtenstein, A.P. Alivisatos, Lin-Wang Wang, M. Salmeron. Molecular oxygen-induced in-gap states in PbS quantum dots. *ACS Nano* **9**, 10445 (2015).
27. Zaiping Zeng *et al.* Size engineering of trap effects in oxidized and hydroxylated ZnSe quantum dots. *Nano Lett.* **22**, 3604 (2022).
28. Zaiping Zeng *et al.* Bulk-like ZnSe quantum dots enabling efficient ultranarrow blue light-emitting diodes. *Nano Lett.* **21**, 7252 (2021).
29. 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).
30. T. Hanrath. Colloidal nanocrystal quantum dot assemblies as artificial solids. *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 030802 (2013).
31. R.D. Harris, S.B. Homan *et al.* Electronic processes within quantum dot-molecule complexes. *Chem. Rev.* **116**, 12865 (2016).
32. W. Jaskolski, G.W. Brayany *et al.* Artificial molecules. *Quant. Chem.* **90**, 1075 (2002).
33. N. Kholmicheva, P. Moroz, H. Eckard, G. Jensen, M. Zamkov. Energy transfer in quantum dot solids. *ACS Energy Lett.* **2**, 154 (2017).

Одержано 07.12.24

N.V. Bondar, Yu.P. Piryatinski, O.V. Tverdochlibova

COMPARISON OF OPTICAL
AND ENERGY CHARACTERISTICS
OF EXCITONS IN AQUEOUS SOLUTIONS
AND SOLID FILMS OF QUANTUM DOTS

The results of studies of colloidal solutions of ultra-small ZnSe quantum dots (QDs) stabilized by short thioglycerol molecules and their dense films, which constitute the material basis of optoelectronic structures, are reported. A comparison of the results obtained for the solutions and the films makes it possible to better understand the transformation of corresponding optical characteristics during the transition from a system of non-interacting particles in the solution to a system with strong interaction between QDs. Delocalization of excitons and

hybridization of their wave functions create a new set of QD energy states in the films, which govern the transport and optical properties of the latter. A substantial red shift between the absorption spectra of the solution and the film has been revealed, the nature of which is determined by strong interaction among the QDs. The researched dynamic characteristics showed that the time of the exciton excitation energy transfer in the films of ZnSe DQs with strong interaction can be subnanosecond (≈ 610 ps) and dominate over the time of internal exciton relaxation into in-gap, surface, and defect states of charge carriers.

Keywords: Stokes shift, quantum dot, excitation energy, exciton, ZnSe.