

Влияние поверхностного и поляризационного эффектов на перенос энергии электронного возбуждения в коллоидных растворах и пленках квантовых точек ZnSe

Н.В. Бондарь, М.С. Бродин

Институт физики НАН Украины, г. Киев, 03028, пр. Науки, 46, Украина

E-mail: jbond@iop.kiev.ua

Н.А. Матвеевская

Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков, 61001, пр. Науки, 60, Украина

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2018 г., после переработки 20 июня 2018 г., опубликована онлайн 26 сентября 2018 г.

Представлены и проанализированы оптические спектры поглощения коллоидных растворов и пленок на основе квантовых точек (КТ) ZnSe, стабилизированных тиоглицеролом и тиогликолевой кислотой и осажденных на сферические наночастицы диоксида кремния. Кроме обычного квантово-размерного эффекта, обнаружены еще два вклада в энергию экситонов в КТ. Первый, поверхностный, возникает в коллоидных растворах КТ, стабилизированных тиоглицеролом, за счет поглощения тиольной SH-группы атомами Zn и Se. Второй, дополнительный (поляризационный), образуется в твердых пленках обоих коллоидов из-за диэлектрического рассогласования материалов КТ и матрицы, в которой они находятся. Впервые показано, что перенос энергии электронного возбуждения на сферической поверхности в плотных массивах КТ ZnSe происходит за счет механизма сильного взаимодействия (гибридизации орбиталей) между соседними КТ, что удовлетворительно описывается предложенной теоретической моделью.

Ключевые слова: квантовая точка, ZnSe, экситон, лиганд, перенос энергии.

1. Введение

Оптические свойства и перенос энергии электронного возбуждения в двумерных (2D) пленках или трехмерных (3D) массивах квантовых точек (КТ) полупроводников зависят от радиуса последних, материала матрицы, в которой они находятся, а также длины и химической природы связующих их лигандов [1–8]. Химическая структура органических лигандов определяет высоту потенциального барьера на границе КТ для носителей заряда и влияет на энергию и распределение волновых функций в основном и возбужденных состояниях, а длина молекулярных цепочек задает расстояние между поверхностями КТ. Для понимания природы электронного взаимодействия между КТ важно знать особенности орбитального смешивания состояний носителей в КТ и в оболочке лигандов, т.е. на границе раздела органика/неорганика. Это позволит создавать

структуры с заданным набором параметров и оптическими свойствами, необходимыми для использования их в приборах нанофизики и оптоэлектроники [4,5]. Органические лиганды образуют не только потенциальный барьер на границе КТ, но также пассивируют и стабилизируют их в растворе. Посредством сильного ковалентного взаимодействия с поверхностными атомами КТ, лиганды способны менять энергетическую картину структуры с переходом от type I → type II, позволяя эффективно извлекать носители заряда из КТ, что особенно важно в фотовольтаике. Другими словами, лиганды на поверхности КТ могут служить электронными или дырочными акцепторными комплексами, заставляя диссоциировать электрон-дырочную пару внутри КТ. Например, в коллоидных растворах КТ халькогенидов, стабилизированных dithiocarbamate или phenothiazine, наблюдается длинноволновое смещение их спектров поглощения (СП) и фотолюминесценции по

отношению к аналогичным спектрам КТ, стабилизированным природными лигандами — так называемый батохромный эффект [9,10]. Причина этого в том, что электронное взаимодействие орбиталей лигандов и КТ вызывает делокализацию дырки КТ и ее переход на НОМО (highest occupied molecular orbital) лиганда, уменьшая запрещенную щель системы вплоть до 1 эВ.

Менее изученным, но не менее интересным является реверсивное действие лигандов на энергию электронов и дырок в КТ, приводящее к увеличению оптической щели КТ, наблюдавшееся авторами [10–13] в пленках на основе КТ CdSe, обработанных цианидами (KCN). По мнению авторов [11] это увеличение возникает за счет электростатического сжатия волновой функции носителей, наведенного отрицательным фрагментом CN, взаимодействующим с атомами Cd и Se на поверхности КТ. Коротковолновое смещение оптических спектров КТ CdSe, поверхность которых была обработана тиоглицеролом при высоких концентрациях, объяснялось подавлением процесса роста и образованием КТ CdSe малых размеров [10]. Из этих примеров следует, что правильный выбор химической природы лиганда позволит так же эффективно управлять энергией носителей в КТ, как и в случае квантово-размерного эффекта.

Отмеченные явления играют ключевую роль в процессах взаимодействия КТ между собой и переносе энергии возбуждения как в плотноупакованных 3D массивах, так и 2D пленках. Последние получают из жидкой фазы, поэтому важно понимать эволюцию оптических спектров КТ при переходе от водных или других растворов к твердым пленкам на прозрачных подложках [1–5]. При создании пленок на основе плотноупакованных КТ расстояние между их поверхностями можно контролировать посредством лигандов, заменяя длинные цепочки на более короткие, которые уменьшают расстояние между КТ и делают массив более плотным. В твердых пленках часто наблюдается смещение максимума СП в длинноволновую сторону относительно его положения в коллоидном растворе. Одной из причин этого является образование кластеров КТ за счет капиллярных сил при испарении водного или другого раствора. Другой причиной служит электронное взаимодействие между КТ и/или поляризационный эффект, возникающие из-за большой плотности КТ. Поэтому используют разные методы получения массивов или пленок, позволяющие эффективно контролировать расстояние между КТ, например, метод слой-за-слоем (the layer-by-layer) [1]. Важной чертой этого метода является то, что дистанцию между слоями КТ можно контролировать через длину лигандов с нанометровой точностью, используя противоположно заряженные электролиты. В нашем случае использовался метод быстрого осаждения КТ на сферическую поверхность, где они закреплялись посредством электростати-

ческого взаимодействия, что позволяло достаточно точно контролировать их концентрацию.

В статье изложены результаты исследований оптических свойств изолированных КТ ZnSe, полученных в водных растворах и стабилизированных тиоглицеролом или тиогликолевой кислотой (в дальнейшем, КТ ZnSe-TG или TGA), а также их твердых пленок на прозрачных подложках. Кроме квантово-размерного эффекта экситонов в КТ обоих образцов, в КТ ZnSe-TG был обнаружен поверхностный вклад в энергию экситонов, вызванный взаимодействием тиольной –SH группы с поверхностными атомами КТ. В твердых пленках на основе обоих коллоидов был выявлен дополнительный, поляризационный, вклад в энергию экситонов, обусловленный диэлектрическим рассогласованием материалов КТ и матрицы. Мы также обнаружили, что с ростом количества КТ в массиве, максимум их СП постепенно смещался в длинноволновую сторону, что является характерным признаком механизма сильного электронного взаимодействия, обусловленного гибридизацией (смешиванием) орбиталей на соседних КТ в массиве. Предложенная качественная теоретическая модель удовлетворительно описывает передачу энергии возбуждения в массиве КТ ZnSe на сферической поверхности.

2. Экспериментальная часть

Для получения сферических частиц SiO₂ и КТ ZnSe, а также коллоидных растворов и пленок на их основе использовали тетраэтилортосиликат (99%), абсолютный этанол C₂H₅OH (99,9%), 25% водный раствор аммиака, порошок селена Se (99%), борогидрид натрия NaBH₄ (≥98%), нитрат цинка Zn(NO₃)₂·6H₂O (≥99%), тиогликолевую кислоту HSCH₂COOH (≥99%), гидроксид натрия NaOH (≥99%), 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) C₉H₂₃NO₃Si (≥99%), 35% водный раствор полиакриловой кислоты (ПАК) (C₃H₄O₂)_n, M ~ 100000 г/моль, этиловый спирт C₂H₅OH (~96%), серную кислоту H₂SO₄ (~98,0%), пероксид водорода H₂O₂ (~38,0%) фирмы Sigma-Aldrich без дополнительной очистки.

Нами были синтезированы КТ ZnSe со средним радиусом R₀ ~ 2,0 нм, стабилизированные TG или TGA в водном растворе с кислотностью pH = 11. Выбранное значение R₀, вдвое меньшее боровского радиуса экситона в ZnSe a_x ~ 4,0 нм, является оптимальным с точки зрения квантово-размерного эффекта носителей. КТ ZnSe меньших размеров имели плохое качество из-за образования дефектных и/или поверхностных состояний. На первом этапе нами был получен устойчивый прозрачный раствор NaHSe с концентрацией 0,2 моль/л по обменной реакции между NaHSe и Zn(NO₃)₂·6H₂O в присутствии HSCH₂COOH (TGA) или C₃H₈O₂S (TG) в водной среде. Раствор NaBH₄ добавляли к суспензии Se в атмосфере N₂ при комнатной температуре и перемешивали в течение 1 ч. Для получения КТ, Zn(NO₃)₂·6H₂O растворяли

в деионизованной воде, после чего добавляли 3,50 мл TGA или 0,9 мл TG, а величину pH создавали NaOH. В течение 30 мин через раствор пропускали N_2 при комнатной температуре, после чего добавляли 5 мл NaHSe и перемешивали в течение 2 ч в атмосфере N_2 при $T \sim 100^\circ C$ с использованием обратного холодильника. Учитывая, что соотношение молекул стабилизатора к количеству КТ ZnSe в коллоиде составляло $\sim 6 \cdot 10^2$ и $1,1 \cdot 10^2$, можно грубо оценить количество молекул на поверхности КТ: ~ 300 (500) для TG (TGA). Для выяснения возможного влияния размера сферы на энергию экситонов и ее передачу между КТ на поверхности мы синтезировали сферы SiO_2 с разными радиусами R : ~ 85 , 165, 410 нм и дисперсией $\sigma \leq 10\%$, дзета-потенциал (ζ) которых составил $\sim 20 \pm 4$ мВ. Для электростатической связи отрицательно заряженных КТ с положительно заряженной поверхностью SiO_2 на ней необходимо сформировать буферный слой с функциональными группами. Для этого был использован 3-аминопропилтриэтоксисилан $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, молекулы которого образуют с силанольными группами SiO_2 ковалентную связь и за счет аминогруппы обеспечивают связь КТ с SiO_2 . Для покрытия поверхности сфер SiO_2 КТ ZnSe, 2 мл коллоидного раствора КТ с $1,6 \cdot 10^{16}$ частиц/см³ перемешивали в течение 2 ч с 50 мл SiO_2 ($R \sim 85$ нм) с концентрацией $2 \cdot 10^{12}$ частиц/см³ (для больших значений R концентрация КТ была больше). Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, было установлено, что на поверхности SiO_2 образовался квазимонослой КТ ZnSe. Также показано, что в процессе одного цикла адсорбции величина заполнения поверхности сферы составляет $\theta \sim 0,15 \pm 0,05$ (определение θ приведено ниже). Для увеличения θ цикл адсорбции повторяли несколько раз. Твердые пленки на основе сфер SiO_2 , покрытых КТ ZnSe, получали методом распыления суспензии заданной концентрации на прогретые до $80^\circ C$ подложки кварца; процесс сушки пленок проходил при $60^\circ C$ в течение 1 ч. В качестве пленкообразующего вещества использовалась полиакриловая кислота $[-CH_2CH(COOH)-]_n$ с молекулярной массой 100000 г/моль. Массу пленок толщиной < 1 мкм для всех серий сохраняли постоянной: $\sim 0,001$ – $0,002$ г. Концентрация сфер SiO_2 с $R \sim 85$ нм, покрытых КТ, в коллоидных растворах и в пленках составляла: $2,3 \cdot 10^{12}$ и $1,2 \cdot 10^{12}$ частиц/см³. При минимальной величине θ измеренный ζ -потенциал сфер SiO_2 с КТ был: $\sim -(44,5 \pm 1,5)$ мВ. Таким образом, были получены две серии пленок на основе сфер SiO_2 : с $R \sim 85$ нм и $\theta \sim (0,12, 0,22, 0,52, 0,57) \pm 0,05$; и с $R \sim 165$ нм и $\theta \sim (0,39, 0,45) \pm 0,05$. Расчет максимальной величины покрытия θ_m также приведен ниже.

Морфологию и структуру пленок исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-6490 LV (JEOL) с приставкой для химического анализа Oxford Instruments EDS INCAx-act. На рис. 1 представлены ПЭМ изображе-

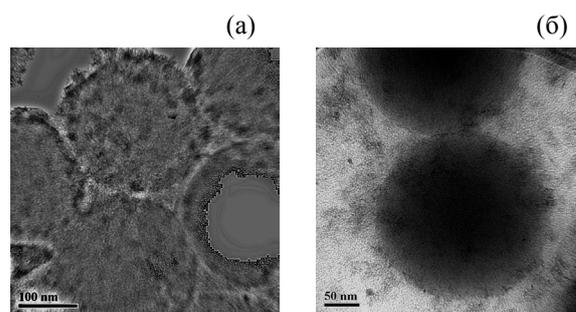


Рис. 1. ПЭМ изображения сфер SiO_2 с $R \sim 85$ нм, $\theta \sim 0,12 \pm 0,05$ (а); $R \sim 165$ нм, $\theta \sim 0,4$ (б).

ния сфер SiO_2 с КТ ZnSe и разными R . Гидродинамический радиус КТ (R_{gr}), дисперсия σ и ζ -потенциал были измерены с помощью динамического рассеяния света (Zetasizer Nano ZS), который показал наличие не только отдельных КТ, но и их агрегатов с размерами в несколько десятков нм, что видно на рис. 1. На основе этих данных были получены: $R_{gr} \sim (R_0 + \ell) \sim 2,7$ нм и $\sigma \sim 10$ – 15% , а рассчитанная длина молекул TG или TGA составила: $\ell \sim 0,75$ нм. Таким образом, полученный средний радиус КТ ZnSe-TG (TGA): $R_0 \sim 2,0$ нм. СП коллоидных КТ ZnSe-TGA (TG), чистых TGA и TG растворов, помещенных в стандартную кварцевую кювету 10×10 мм, были записаны на спектрометре SHIMADZU UV mini-1240, а СП пленок на основе КТ ZnSe-TGA (TG) — на SHIMADZU-2450 UV-VIS.

3. Обсуждение полученных результатов

Тиоглицерол или тиогликолевая кислота способны эффективно стабилизировать КТ ZnSe в водном растворе и локализовать электроны и дырки в КТ, создавая энергетическую структуру первого типа (type I). Это отличает такую структуру от, например КТ CdSe-PTC (phenyldithiocarbamate), где после возбуждения происходит пространственное разделение носителей, и дырки делокализуются в оболочке лиганда PTC, уменьшая запрещенную щель КТ [4]. TG и TGA имеют близкие по размеру молекулярные цепочки ($\sim 0,75$ нм) и создают высокий потенциальный барьер на поверхности КТ ($> 4,5$ эВ). Это позволяет для оценки R_0 использовать модель эффективной массы и потенциальную яму с бесконечно высокими стенками [14]. На рис. 2 показаны СП коллоидных растворов КТ ZnSe-TGA (1) и TG (2), а на вставке — СП этих образцов после вычитания из них соответствующих полос СП чистых TGA и TG. На вставке (рис. 2) видно, что СП каждого образца имеет по два хорошо выраженных пика, положение которых обусловлены размерами КТ. Для ZnSe-TGA они находятся при $\lambda_{0,1} = 381$ и 325 нм, и расстояние между ними ~ 56 нм (~ 560 мэВ). Воспользовавшись выражением, связывающим размерное квантование и кулоновское взаимодействие электронов и дырок в КТ [14], и энергиями соответствующих пиков СП ZnSe-TGA, можно

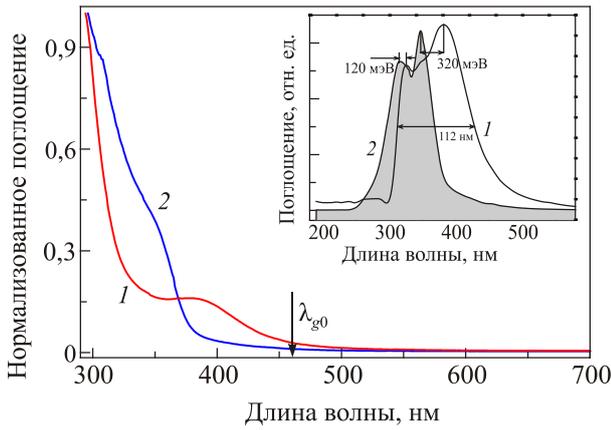


Рис. 2. (Онлайн в цвете) СП коллоидных растворов КТ ZnSe с тиогликолевой кислотой (1) и тиоглицеролом (2); на вставке — эти же спектры после вычитания из них спектров поглощения чистых водных растворов тиогликолевой кислоты и тиоглицерола (не показанных на рисунке); стрелкой обозначено положение края зоны объемного ZnSe (λ_{g0}).

определить, что они образованы экситонными переходами ($1S_e-1S_{3/2h}$) и ($1S_e-2S_{3/2h}$) в КТ с $R_0 \sim 2,03$ нм, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной $\sim 2,0$ нм. Несмотря на одинаковые размеры КТ обоих коллоидов, соответствующие пики СП КТ ZnSe-TG смещены на $E_s \sim 320$ мэВ и $E_{2s} \sim 120$ мэВ в коротковолновую сторону относительно аналогичных пиков СП КТ ZnSe-TGA. Такое смещение энергий электронов и дырок в КТ в результате действия поверхностного стабилизатора наблюдалось в КТ CdSe [11], поверхность которых была обработана цианидами. Мы полагаем, что в нашем случае наблюдаемое смещение обусловлено той же причиной и вызвано электростатическим сжатием волновой функции электронов в КТ ZnSe-TG из-за ковалентного взаимодействия тиольной $-SH$ группы TG с поверхностными атомами Zn. Авторы [12] наблюдали аналогичное действие $-SH$ группы на энергию носителей в КТ CdS, обработанных меркаптоэтанолам, и приводившее к суперлинейному росту запрещенной щели с увеличением концентрации этого лиганда. Сжатие волновой функции электронов уменьшает ее объем и чувствительность к дисперсии КТ, приводя к уменьшению ширины полосы (на полувысоте): с 112 нм (1) до 66 нм (2) (см. вставку, рис. 2). Если бы коротковолновое смещение пиков полосы 2 было бы вызвано уменьшением R_0 в процессе роста КТ ZnSe-TG, то при одинаковой σ полоса 2 была бы шире полосы 1. На вставке рис. 2 также видно, что сжатие волновой функции экситонов по-разному влияет на состояния экситонов: $2S$ менее чувствительно к внешнему воздействию, поэтому испытывает меньшее смещение, чем $1S$. Эти результаты позволяют разделить вклады в энергию экситонов от квантово-размерного эффекта, $\Delta E_q(R_0) = E_{1s}(R_0) - E_{g0}$,

и поверхностного, $E_s(R_0)$, соотношение которых составляет: $\Delta E_q(R_0)/E_s(R_0) \sim 1,8$.

Рассмотрим эволюцию формы и положения СП при переходе от коллоидных растворов к твердым пленкам на основе КТ ZnSe-TG (далее мы рассматриваем пленки только с этим стабилизатором; пленки с TGA будут проанализированы в другой работе). При образовании твердой пленки КТ ZnSe-TG на кварцевой подложке происходит уширение и коротковолновое смещение ее СП по отношению к СП коллоидного раствора. На рис. 3 показан СП пленок (полосы 1 и 2) и еще раз приведен (для сравнения) СП коллоидного раствора (полоса 4). Первой из неизбежных причин уширения и появления затянутого длинноволнового хвоста у полос 1 и 2 является дисперсия КТ по размерам, другой — образование кластеров КТ во время их осаждения на сферическую поверхность и миграция экситонов в них. В наших образцах есть еще одна причина уширения СП, для понимания которой рассмотрим рис. 4. Здесь показаны два СП пленок на основе сфер SiO_2 с $R \sim 165$ нм и с $\theta \sim 0,39 \pm 0,05$ и $\sim 0,45 \pm 0,05$ (полосы 1 и 2), а также СП пленок на основе чистых (непокрытых) сфер SiO_2 с $R \sim 165$ и 410 нм (полосы 3 и 4). На рис. 4 видно, что полоса 3 кроме экситонного имеет также пик в области ~ 520 нм, который, скорее всего, обусловлен двойной связью $Si=O$ на поверхности SiO_2 . С увеличением R этот пик смещается в длинноволновую сторону (полоса 4), а с уменьшением R — в коротковолновую. Таким образом, кроме дисперсии КТ по размерам и образования кластеров КТ, наличие полосы поглощения на поверхности SiO_2 также вносит свой вклад в уширение СП пленок.

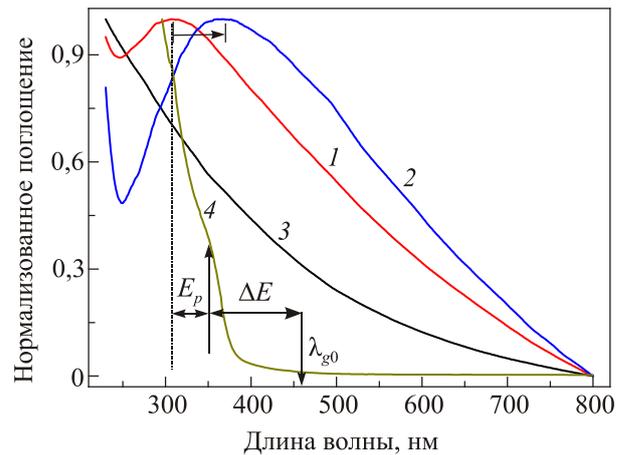


Рис. 3. (Онлайн в цвете) СП твердых пленок на основе КТ ZnSe с минимальной (1) и максимальной (2) величинами θ ; СП пленок чистых сфер SiO_2 с $R \sim 85$ нм (3) и коллоидного раствора КТ ZnSe-TG (4), того же, что и на рис. 2; E_p , E_q , E_s — поляризационный, квантовый и поверхностный вклады, $\Delta E = \Delta E_q(R_0) + E_s$; стрелкой показано смещение максимума СП с ростом θ .

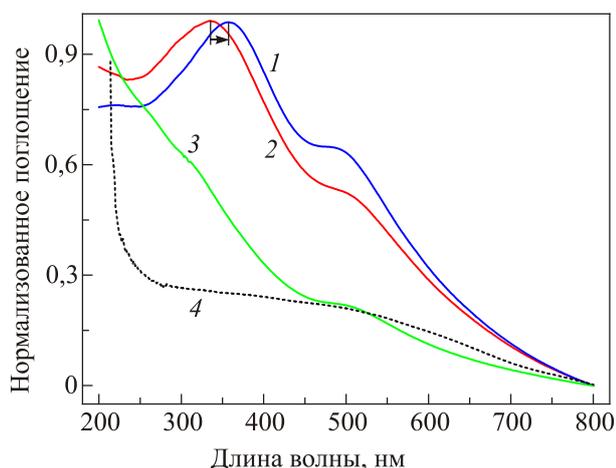


Рис. 4. (Онлайн в цвете) СП твердых пленок на основе КТ ZnSe с $\theta \sim 0,39 \pm 0,05$ (2), $0,45 \pm 0,05$ (1) на сферах SiO₂ с $R \sim 165$ нм, а также СП пленок чистых сфер SiO₂ с $R \sim 165$ нм (3) и $R \sim 410$ нм (4).

Кроме уширения полосы СП, при переходе от коллоида к пленке происходит коротковолновое смещение его пика. На рис. 3 видно, что в пленке с минимальным покрытием $\theta \sim 0,12 \pm 0,05$ пик СП смещен на величину $E_p \sim 470$ мэВ относительно его положения в коллоидном растворе (полоса 4). Такое смещение часто наблюдается в пленках КТ на основе халькогенидов: CdSe, CdTe, PbS, PbSe и объясняется окислением поверхности КТ, которое уменьшает их радиус и увеличивает энергию экситонов за счет размерного эффекта [4,13,15,16]. Процесс окисления может быть быстрым и происходить в течение нескольких дней или даже часов после создания пленки. СП наших пленок были записаны менее чем через сутки после их изготовления и повторно записаны через две недели, однако особых изменений в положении полос СП отмечено не было. Если окисление имело место, то, возможно, оно произошло в первые часы после получения пленок. Используя энергию пика полосы 1 на рис. 3, можно оценить радиус КТ: $R_0 \sim 1,4$ нм, что почти на 30% меньше, чем следует из эксперимента. Если бы вокруг КТ ZnSe образовался слой окисла, скажем, со структурой ZnO, то это привело бы к реверсивному, т.е. длинноволновому смещению пика СП, поскольку энергетическая структура гетероперехода ZnSe–ZnO принадлежит к типу II с пространственно-разделенными электронами и дырками.

Мы приведем здесь другое объяснение коротковолновому смещению СП пленок. Органические лиганды, окружающие КТ, формируют диэлектрический слой, который при достаточной плотности может энергетически изолировать КТ от их окружения. В результате диэлектрического рассогласования материала КТ ZnSe с диэлектрической постоянной $\epsilon_0 \sim 9,2$ и слоя вокруг них с $\epsilon_1 \sim 2,1$ (TG + полиакриловая кислота) происходит скачок проницаемости на границе раздела. Это

увеличивает энергию экситонов в КТ за счет поляризационного вклада (E_p). Для оценки E_p мы использовали модель авторов [17], учитывающий такой скачок и дающий сдвиг 1S уровня энергии электронов за счет поляризации: $\Delta E_{pe} = (e^2/2\epsilon_0 R_0)[\chi - 1 + 2h(\chi)]$, где $\chi = \epsilon_0/\epsilon_1$, а выражение для функции $h(\chi)$ приведено в [17]. Аналогичное выражение для дырок значительно сложнее и для получения величины ΔE_{ph} требуются численные расчеты. В результате мы получили $(\Delta E_{pe} + \Delta E_{ph}) \approx 0,7E_p$, т.е. сдвиг 1S-уровня экситона в КТ ZnSe за счет поляризационного вклада составляет $\sim 0,7$ от экспериментальной величины. Причина расхождения в том, что окружающий КТ слой неоднороден, поскольку с одной его стороны находится SiO₂, а с другой TG и пленкообразующее вещество, имеющие различные диэлектрические постоянные. Поэтому для правильного описания поляризационного вклада в энергию 1S-перехода в КТ необходима более сложная модель, чем использованная выше. Обозначив $\Delta E_{sp}(R_0) = E_s(R_0) + E_p(R_0)$, получим $\Delta E_{sp}(R_0)/\Delta E_q(R_0) \sim 1,4$. Таким образом, поляризационный и поверхностный вклады в энергию 1S-перехода в 1,4 раза превышают квантово-размерный. Дальше мы покажем, что учет этих вкладов необходим для объяснения взаимодействия и передачи энергии между КТ ZnSe в массиве.

Для демонстрации передачи энергии электронного возбуждения в массиве КТ необходимо контролировать среднее расстояние между ними в массиве, изменяя степень перекрытия волновых функций носителей на соседних КТ. С увеличением θ (или концентрации КТ ZnSe в массиве) наблюдается длинноволновое смещение максимума СП пленок, что является основным признаком передачи энергии электронного возбуждения через гибридизацию орбиталей на соседних КТ [6,13,18]. На рис. 3 показано, что в пленках с $R \sim 85$ нм при увеличении θ от $\sim 0,12 \pm 0,05$ до $\sim 0,57 \pm 0,05$ длинноволновое смещение пика СП (показано стрелкой) составляет ~ 620 мэВ, а на рис. 4 в пленках с $R \sim 165$ нм, ~ 230 мэВ (также показано стрелкой). На рис. 5 точками показаны положения пиков СП с энергиями $\Delta E_1 = \Delta E_q(R_0) + E_s + E_p$ в пленках с $R = 85$ и 165 нм в зависимости от θ . Зависимости $\Delta E_1(\theta)$ можно описать выражением для интеграла передачи энергии электронного возбуждения [19]: $I(k, \theta) = I(R_0)\exp(\langle \xi_0 \rangle \beta / 2R_{gr})\exp(-\langle \xi \rangle \beta / 2R_{gr})$, где $k = R_{gr}/R$, $I(R_0)$ — предэкспоненциальный множитель, $\langle \xi \rangle$ — среднее расстояние (от центра к центру) между ближайшими КТ, $\langle \xi_0 \rangle$ — минимальное расстояние между ними на поверхности, при котором перекрытие волновых функций экситонов максимальное. Сначала определим соотношение между θ и $\langle \xi \rangle$, полагая, что распределение КТ на сферической поверхности является случайным (пуассоновским). Представим КТ в виде твердых шариков с радиусом R_{gr} и для описания процесса покрытия поверхности сферы используем модель

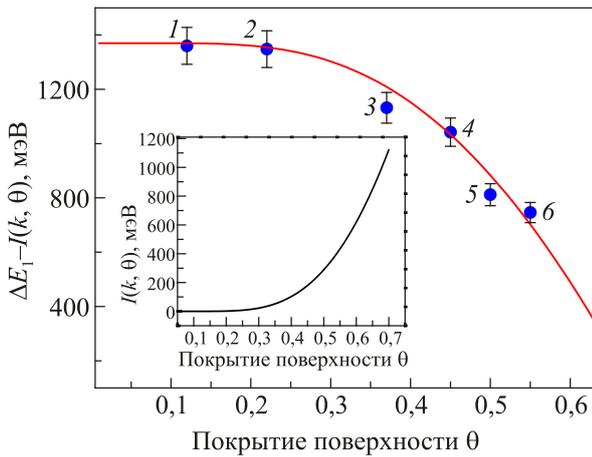


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Зависимость энергии пиков поглощения $\Delta E_1 = \Delta E_q(R_0) + E_s + E_p$ от величины θ : $\sim 0,12$ (1), $0,22$ (2), $0,52$ (5), $0,57$ (6) с $R \sim 85$ нм и θ : $\sim 0,39$ (3), $0,45$ (4) с $R \sim 165$ нм; сплошная кривая — зависимость $I(k, \theta)$, рассчитанная из (2); на вставке — зависимость $I(k, \theta)$ от θ . Погрешность в определении $\theta \pm 0,05$.

случайного последовательного добавления (the random sequential adsorption model (RSA)) [20]. В этой модели величина $\theta = N/N_m$, где N — количество КТ ZnSe на поверхности сферы за время одного цикла осаждения, а N_m — максимальное их количество, которое может быть посажено на поверхность. В модели предполагается, что после осаждения КТ «прилипает» к поверхности за счет электростатического взаимодействия, становясь неподвижной. Процесс осаждения прекращается при достижении блокадной границы (the jamming limit), т.е. после образования квазимонослоя КТ при $\theta_m = \theta_0(1+k)^2$, где $\theta_0 \sim 0,55$ — блокадная граница для плоской поверхности [20]. Случайность процесса осаждения и стерическое отталкивание между КТ за счет слоя стабилизатора предполагает, что только часть поверхности сферы может быть покрыта КТ: $S_0 = 4\pi R^2 \theta_m$ с максимальным их количеством, $N_m = S_0/\pi(R_{gr})^2$. Если $R \gg R_{gr}$, то $N_m \approx 4\theta_0 k^2$. Величину $\langle \xi \rangle$ можно рассматривать как хорду между центрами ближайших КТ или геодезическую кривую, но для большого значения N эта разность не существенна. Для определения $\langle \xi \rangle$ поместим выделенную КТ в полюсе сферы, тогда угловое расстояние между выделенной и m -й КТ, $\langle \sigma \rangle_m$, будет [21]:

$$\langle \sigma \rangle_m = \int_0^\pi \sigma W_m(\sigma) d\sigma, \quad (1)$$

где $W_m(\sigma)$ — вероятность нахождения m -го соседа в полярном угле между σ и $\sigma + d\sigma$. Угловое расстояние между выделенной и ближайшей к ней КТ ($m=1$) при больших значениях N , составит $\langle \sigma \rangle_1 \sim (\pi/N)^{1/2}$ и $\langle \xi \rangle = R\langle \sigma \rangle_1 \sim R(\pi/N)^{1/2}$. Тогда $\langle \xi \rangle = \langle \xi_0 \rangle / \theta^{1/2}$, где $\langle \xi_0 \rangle = [R_{gr}(\pi/\theta_0)^{1/2}] / 2(1+k)$ — минимальное среднее рас-

стояние между ближайшими КТ при максимальном их количестве N_m на сферической поверхности. Тогда выражение для интеграла передачи энергии с учетом $\langle \xi \rangle$ и θ может быть записано как:

$$I(k, \theta) \sim I(R_0) \exp \left[\beta \frac{R_{gr}}{2(1+k)} \left(\frac{\pi}{\theta_0} \right)^{1/2} \right] \times \exp \left[-\beta \frac{R_{gr}}{2(1+k)} \left(\frac{\pi}{\theta \cdot \theta_0} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

где $\beta = [2m_e^* \Delta V / \hbar^2]^{1/2}$ — константа затухания волновой функции, ΔV — средняя высота потенциального барьера и $I(R_0) \sim \Delta E_1$. На рис. 5 сплошной кривой показана величина $\Delta E_1 - I(k, \theta)$, а точками — экспериментальные энергии пиков СП пленок при разных значениях θ . Кроме того, на вставке показана величина $I(k, \theta)$, рассчитанная с помощью (2). Заметим, что $I(k, \theta)$ слабо зависит от радиусов сфер SiO₂, использованных в работе.

Кратко обсудим полученные результаты. На рис. 5 видно, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются полученным выражением $I(k, \theta)$. Вначале при малых величинах $\theta (< 0,2)$ большинство экситонов локализованы в КТ и их энергия определяется величиной ΔE_1 , поскольку $I(k, \theta)$ мал из-за слабого перекрытия волновых функций экситонов на соседних КТ, что видно на вставке к рис. 5. Следует отметить, что слабое взаимодействие экситонов при малых θ обусловлено не только большими расстояниями между КТ, но и слабым проникновением волновых функций экситонов за их пределы. Причина в том, что поляризационный и поверхностный вклады сжимают волновую функцию экситонов, вызывая более сильную ее локализацию в КТ ZnSe. В результате заметное уменьшение величины $\Delta E_1 - I(k, \theta)$ и экспериментальных значений с ростом θ начинается только при $\theta \geq 0,22 \pm 0,05$, когда величина $\langle \xi \rangle$ становится достаточной для начала делокализации экситонов в массиве. При таких значениях θ поглощение происходит уже не отдельными КТ, а их кластерами (резонансные пары, тройки и т.д.), размер волновой функции экситонов которых, увеличивается, а их энергия падает. Экспоненциальное уменьшение величины $\Delta E_1 - I(k, \theta)$ с ростом θ , показанное на рис. 5, подтверждает механизм сильного взаимодействия носителей заряда при передаче энергии электронного возбуждения путем смешивания (гибридизации) орбиталей на соседних КТ. В случае слабого (ферстеровского) диполь-дипольного механизма передачи энергии, величина $\Delta E_1 - I(k, \theta)$ зависела бы от расстояния между КТ как $\langle \xi \rangle^{-6}$. Наконец, отметим, что передача энергии возбуждения по механизму сильного взаимодействия также зависит и от начальной энергии экситонов, определяемой значением R_0 . Рассчитанная зависимость $I(k, \theta)$ от R_0 для нескольких значений θ показана на рис. 6. Видно,

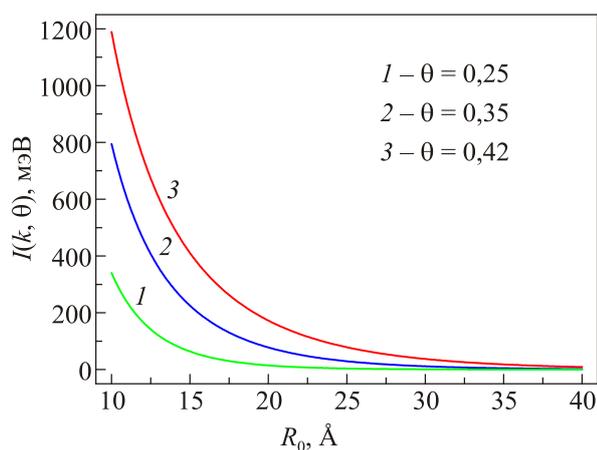


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Зависимость $I(k, \theta)$ от R_0 для нескольких значений θ .

что при $R_0 \geq 2,5$ нм вероятность передача энергии между КТ практически отсутствует при любом значении θ . Обнаруженные на рис. 5 и 6 зависимости могут иметь важное прикладное значение, например, в фотовольтаике. Ими можно управлять, подбирая лиганды с более короткими молекулярными цепочками, химическая структура которых создает небольшой потенциальный барьер между поверхностями КТ.

4. Заключение

Проанализированы оптические спектры КТ ZnSe одного размера, но с разными стабилизаторами, записанные в коллоидных растворах и твердых пленках. Кроме сильного квантово-размерного эффекта экситонов, характерного для таких КТ, в растворах стабилизированных тиоглицеролом обнаружено увеличение их оптической щели КТ за счет электростатического сжатия волновой функции экситонов. Показано, что это вызывает увеличение энергии носителей из-за ковалентного взаимодействия тиольной RSH-группы с поверхностными атомами КТ. Это явление позволит изменять величину оптической щели КТ, не прибегая к изменению их радиусов, что технологически значительно проще. В твердых пленках на основе КТ ZnSe-TG было обнаружено, что к поверхностному вкладу добавляется поляризационный вклад, возникающий из-за диэлектрического рассогласования материалов КТ и матрицы, вызывая дальнейшее коротковолновое смещение максимумов СП пленок. Без учета упомянутых вкладов невозможно было бы согласовать радиус КТ ZnSe, полученный экспериментально и рассчитанный с использованием модели эффективной массы. Наиболее важным результатом является установление механизма передачи энергии электронного возбуждения через сильное взаимодействие между КТ (гибридизация орбиталей) на сферической поверхности. Предложенная теоретическая модель, учитывающая такое взаимодействие между КТ, удовлетворительно описывает пере-

дачу энергии в зависимости от концентрации КТ, длины лиганда и начального радиуса квантовых точек. Полученные результаты могут оказаться технологически полезными в том случае, когда необходимы структуры с большой плотностью и определенным радиусом КТ для нелинейно-оптических преобразователей или для усиления излучения, зависящих от концентрации КТ. Кроме этого, если приложить электрическое поле к такой пленке и управлять поляризацией КТ, то это также может найти свое применение в различных транспортных устройствах на основе таких массивов.

Авторы выражают благодарность НАН Украины за финансовую поддержку работы в рамках программы «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий», проект № 2/17-Н.

1. T.M. Clarke and J.R. Durrant, *Chem. Rev.* **110**, 6735 (2010).
2. N. Kholmicheva, P. Moroz, H. Eckard, G. Jensen, and M. Zamkov, *ACS Energy Lett.* **2**, 154 (2017).
3. N. Hildebrandt, C.M. Spillmann, W.R. Algar, T. Pons, M.H. Stewart, E. Oh, K. Susumu, S.A. Diaz, J.B. Delehanty, and I.L. Medintz, *Chem. Rev.* **117**, 536 (2016).
4. M.T. Frederick and E.A. Weiss, *ACS Nano* **4**, 3195 (2010).
5. M.S. Kodaimati, Ch. Wang, C. Chapman, G.C. Schatz, and E.A. Weiss, *ACS Nano* **11**, 5041 (2017).
6. DaeGwi Kim, S. Tomita, K. Ohshiro, T. Watanabe, T. Sakai, I-Ya Chang, and K. Hyeon-Deuk, *Nano Lett.* **15**, 4343 (2015).
7. T. Hanrath, *J. Vac. Sci. Technol. A* **30**, 030802 (2012).
8. Fan Xu, L.F. Gerlein, Xin Ma, Ch.R. Haughn, M.F. Doty, and S.G. Cloutier, *Materials* **8**, 1858 (2015).
9. R.D. Harris, V.A. Amin, B. Lau, and E.A. Weiss, *ACS Nano* **10**, 1395 (2016).
10. A. Ch. A. Silva, S.W. da Silva, P.C. Morais, and N.O. Dantas, *ACS Nano* **8**, 1913 (2014).
11. Shaibal K. Sarkar and Gary Hodes, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7214 (2005).
12. Y. Nosaka, K. Yamaguchi, H. Miyama, and H. Hayashi, *Chem. Lett.* **17**, 605 (1988).
13. Dae I. Kim, M.A. Islam, L. Avila, and I.P. Herman, *J. Phys. Chem. B* **107**, 6318 (2003).
14. L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
15. M. Sykora, A.Y. Kopysov, J.A. McGuire, R.K. Schulze, O. Tretiak, J.M. Pietryga, and V.I. Klimov, *ACS Nano* **4**, 2021 (2010).
16. M.T. Frederick, V.A. Amin, and Emily A. Weiss, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 634 (2013).
17. Г.Б. Григорян, А.В. Родина, А.Л. Эфрос, *ФТТ* **32**, 3512 (1990).
18. R. Koole, P. Liljeroth, C. de Mello Donega, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, *JACS* **128**, 10436 (2006).
19. F. Remacle and R.D. Levine, *Chem. Phys. Chem.* **2**, 20 (2001).
20. Z. Adamzyk, *Particles at Interfaces: Interactions, Deposition, Structure. Academic Press, Amsterdam, Boston, Heidelberg* (2006).
21. D. Scott and Ch.A. Tout, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **241**, 109 (1989).

Вплив поверхневого та поляризаційного ефектів
на перенесення енергії електронного збудження
в колоїдних розчинах і плівках
квантових точок ZnSe

Н.В. Бондар, М.С. Бродін, Н.А. Матвіївська

Представлено та проаналізовано оптичні спектри поглинання колоїдних розчинів та плівок на основі квантових точок (КТ) ZnSe, стабілізованих тіогліцеролом і тіогліколевою кислотою та осаджених на сферичні наночастинки діоксиду кремнію. Крім звичайного квантово-розмірного ефекту, виявлено ще два внески в енергію екситонів в КТ. Перший, поверхневий, виникає у колоїдних розчинах КТ, стабілізованих тіогліцеролом, за рахунок поглинання тіольної SH-групи атомами Zn та Se. Другий, додатковий (поляризаційний), утворюється у твердих плівках обох колоїдів через діелектричну неузгодженість матеріалів КТ та матриці, в якій вони знаходяться. Вперше показано, що перенесення енергії електронного збудження на сферичній поверхні у щільних масивах КТ ZnSe відбувається за рахунок механізму сильної взаємодії (гібридизації орбіталей) між сусідніми КТ, що задовільно описується запропонованою теоретичною моделлю.

Ключові слова: квантова точка, ZnSe, екситон, ліганд, перенесення енергії.

Influence of surface and polarization effects
on electron energy transfer in colloidal solutions
and films of ZnSe quantum dots

N.V. Bondar, M.S. Brodyn, and N.A. Matveevskaya

Optical absorption spectra of colloidal solutions and films based on ZnSe quantum dots (QD) stabilized with thioglycerol or thioglycolic acid and precipitated on spherical nanoparticles of silica dioxide are presented and studied. In addition to the usual quantum-size effect another two contributions to the QD exciton energy were revealed. The first is the surface contribution which appears in the colloidal solutions of stabilized with thioglycerol QD due to strong absorption of the thiol RSH group by the surface Zn and Se atoms. The second one (polarized) is additional, it arises in solid films of both type colloids due to the dielectric mismatch between QD materials and the surrounding matrix. It was shown for the first time that the energy transfer in the dense massif of ZnSe QDs on a spherical surface occurs due to the mechanism of strong interaction (hybridization of the orbitals) between neighbor QDs and that is described satisfactorily by a proposed theoretical model.

Keywords: quantum dots, ZnSe, exciton, ligand, energy transfer.