

РАЗМЕРНО-ЗАВИСИМЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ag-In-S

Осколкова Т.О. (ИТМО), Дубовик А.Ю. (ИТМО)

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, доцент Орлова А.О. (ИТМО)

Введение. Квантовые точки (КТ) – полупроводниковые нанокристаллы, в которых движение носителей заряда ограничено во всех трех пространственных направлениях [1]. За последние годы нанокристаллы на основе тройных полупроводниковых соединений I-III-VI, в частности КТ AgInS_2 , получили большую популярность как менее токсичная альтернатива классическим двойным КТ на основе соединений II-VI и IV-VI [2]. Перспективность дальнейшего исследования КТ тройных полупроводниковых соединений AgInS_2 обусловлена их уникальными фотофизическими свойствами, а именно, высокому квантовому выходу люминесценции в видимой и ближней инфракрасной спектральных областях, широкой полосой люминесценции и длительными временами затухания люминесценции [3]. Благодаря данным характеристикам КТ AgInS_2 имеют большой потенциал применения в качестве функционального материала для солнечных элементов, фотодетекторов, светоизлучающих устройств и люминесцентных меток [2, 4]. Для успешного развития использования КТ AgInS_2 в данных приложениях необходим точный контроль как их размера, так и концентрации. Несмотря на активное исследование функциональных характеристик КТ тройных соединений, до сих пор отсутствуют работы, посвященные подробному анализу размерно-зависимых оптических свойств КТ AgInS_2 . Более того, на сегодняшний день не опубликованы зависимости, позволяющие связать молярный коэффициент экстинкции и диаметр КТ AgInS_2 . Таким образом, целью данной работы стал подробный анализ размерно-зависимых оптических свойств КТ тройных полупроводниковых соединений AgInS_2 и определение соотношения, связывающего молярный коэффициент экстинкции и размер нанокристалла для возможности дальнейшего расчёта концентрации КТ AgInS_2 в коллоидном растворе.

Основная часть. Гидрофильные КТ AgInS_2 , стабилизированные глутатионом, были получены с помощью стандартной методики синтеза нанокристаллов тройных соединений [3]. Для отбора фракций КТ был использован метод последовательного центрифугирования раствора КТ в присутствии осадителя, в качестве которого выступал этанол. В результате фракционирования удалось получить линейку образцов стабильных КТ AgInS_2 , характеризующихся различными размерами. Оптические свойства фракций КТ AgInS_2 были исследованы с помощью стандартных методов спектроскопии электронного поглощения (UV-Probe 3600, Shimadzu) и люминесценции (Cary Eclipse, Varian). Для определения положения полос, соответствующих электронным переходам в спектре поглощения КТ AgInS_2 , была проведена процедура взятия второй производной. На основе данного анализа была построена зависимость молярного коэффициента экстинкции от диаметра нанокристалла, которая далее была аппроксимирована полиномиальной функцией. Таким образом, удалось получить теоретическое соотношение, позволяющее определять молярный коэффициент экстинкции, а следовательно, и концентрацию коллоидного раствора КТ AgInS_2 с помощью спектроскопии электронного поглощения. Отдельно стоит отметить, что на данный момент не существует единой устоявшейся модели, описывающей механизм люминесценции и природу широкой полосы люминесценции КТ AgInS_2 . Анализ литературы показывает, что люминесценция КТ AgInS_2 может объясняться излучательной рекомбинацией донорно-акцепторных пар, моделью самозахваченных экситонов или рекомбинацией локализованной дырки и электрона проводимости [2, 3]. В связи с этим, большой интерес представляет исследование размерно-зависимых люминесцентных свойств КТ с помощью время-разрешенной люминесцентной спектроскопии (MicroTime 100, PicoQuant). Так, были зарегистрированы кривые затухания люминесценции различных фракций КТ с использованием линейки интерференционных

фильтров с шириной полосы пропускания 10 нм. Было получено, что с увеличением длины волны регистрации увеличивается средневзвешенное время затухания люминесценции КТ. Данный результат может быть объяснен с помощью модели рекомбинации донорно-акцепторных пар, в рамках которой наблюдается более высокая вероятность излучательной рекомбинации между более близкими электрон-дырочными парами. Стоит отметить, что полученная зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией для фракций КТ AgInS_2 , характеризующихся наибольшим размером, при этом уменьшение диаметра нанокристалла приводит к отклонению зависимости от линейной в области меньших энергий.

Выводы. В результате работы были исследованы размерно-зависимые оптические свойства КТ AgInS_2 . На основе анализа спектров электронного поглощения КТ различных размерных фракций было выведено соотношение, связывающее молярный коэффициент экстинкции и диаметр нанокристалла. Проведен подробный спектрально-разрешенный анализ кинетики люминесценции КТ с помощью метода время-разрешенной люминесцентной спектроскопии с использованием линейки интерференционных фильтров. Продемонстрировано, что КТ AgInS_2 характеризуются ярко-выраженной зависимостью средневзвешенного времени затухания люминесценции от длины волны регистрации. Полученные результаты выступают в пользу применимости модели излучательной рекомбинации донорно-акцепторных пар для описания механизма люминесценции КТ тройных соединений AgInS_2 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках ГЗ 2019-1080 и гранта НИРМА ФТ МФ Университета ИТМО.

Список использованных источников:

1. Ekimov A.I., Efros A.L., Onushchenko A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // *Solid State Communications*. – 1985. – V. 56. – №. 11. – P. 921–924.
2. Chang J.Y., Wang G.Q., Cheng C.Y., Lin W.X., Hsu J.C. Strategies for photoluminescence enhancement of AgInS_2 quantum dots and their application as bioimaging probes // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – №. 21. – P. 10609-10618.
3. Stroyuk O., Raevskaya A., Spranger F., Selyshchev O., Dzhagan V., Schulze S., Zahn D.T., Eychmüller A. Origin and dynamics of highly efficient broadband photoluminescence of aqueous glutathione-capped size-selected Ag–In–S quantum dots // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – №. 25. – P. 13648-13658.
4. Kobosko S.M., Jara D.H., Kamat P.V. AgInS_2 –ZnS quantum dots: Excited state interactions with TiO_2 and photovoltaic performance // *ACS applied materials & interfaces*. – 2017. – V. 9. – №. 39. – P. 33379-33388.