

УДК 535.37

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ CdS В ЖЕЛАТИНЕ

© 2016 М. С. Смирнов<sup>1</sup>, А. С. Перепелица<sup>1</sup>, Е. В. Шабуня-Клячковская<sup>2</sup>, А. С. Мацукович<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова национальной академии наук Беларуси, Независимости пр., 68,

220072 Минск, Беларусь

e-mail: smirnov\_m\_s@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2016 г.

**Аннотация.** Методом термостимулированной люминесценции установлены энергетические свойства локализованных состояний в ансамблях диспергированных в желатину коллоидных квантовых точек CdS разных средних размеров от 3.1 нм до 4.5 нм, обладающих рекомбинационной люминесценцией. Обнаружено две основных группы локализованных состояний с глубинами 0.082±0.002 эВ и 0.125—0.180 эВ, первая из которых не испытывает размерной зависимости, а вторая обладает её немонотонным характером. Сделано заключение о различной природе обнаруженных локализованных состояний.

**Ключевые слова:** коллоидные квантовые точки, локализованные состояния.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия сформировался устойчивый интерес к исследованиям оптических свойств полупроводниковых коллоидных квантовых точек (КТ). Интерес к КТ диктуется перспективами их применений в излучающих диодах [1], активных лазерных средах [2, 3], сенсibilизаторах солнечных элементов к видимому диапазону [4—6], элементах водородной энергетики [7] и т. п. Отдельное место занимают разработки высококонтрастных люминесцентных меток и маркеров [8, 9] на основе коллоидных КТ, в том числе обладающих одновременно свойством фотосенсибилизации активных форм кислорода [10].

Ключевую роль во всех этих задачах играют методики и технологии создания ансамблей коллоидных КТ с заданными свойствами. Выбор технологий синтеза во многом определяет фотофизические и фотохимические свойства коллоидных КТ. Они зависят не только от материала полупроводника, но и состояния интерфейсов, концентрации и типа дефектов, их энергетических и оптических свойств, наличия стабилизирующих наночастицы пассивирующих оболочек и т. д. Перечисленные факторы оказывают определяющую роль на длительность существования электронного возбуждения, квантовый выход люминесценции КТ.

Свойства локализованных состояний остаются малоисследованными в силу очевидных трудностей детектирования низких концентраций примесных центров. Как правило, заключение о присутствии локализованных состояний основывается только на наличии в спектре люминесценции полосы рекомбинационной люминесценции [11—13]. С другой стороны, в коллоидных КТ присутствуют также не люминесцирующие локализованные состояния [14, 15]. Методики стимулированной люминесценции являются одними из наиболее информативных для их исследования. При этом метод фотостимулированной вспышки люминесценции [16—18] наиболее применим к исследованиям свойств глубоких локализованных состояний. Для исследований энергетических свойств мелких локализованных состояний наиболее информативен метод термостимулированной люминесценции. Несмотря на то, что мелкие локализованные состояния могут оказывать исключительное влияние на динамику распада электронных возбуждений в коллоидных КТ, в частности, кинетику люминесценции, их свойства мало изучены. Имеется лишь несколько работ, посвященных подобным исследованиям [14, 15].

В данной работе представлены результаты исследований, проведенных для гидрофильных коллоидных растворов КТ CdS в желатине, с исполь-

зованием метода термостимулированной люминесценции, развитого для таких объектов как коллоидные КТ [14, 15].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры оптического поглощения приготовленных образцов исследовали с помощью спектрофотометра USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). Спектры фотолюминесценции записывали на спектрометре Maya-Pro 2000 (Ocean Optics, USA). Образец размещали в азотном криостате, что позволяло контролировать температуру с точностью до 0.1 К в диапазоне от 80 до 320 К.

Информацию об энергетике мелких локализованных состояний в коллоидных КТ CdS получали в рамках методики термостимулированной люминесценции (ТСЛ), разработанной в работах [14, 15]. Для этого образец в оптическом криостате медленно с постоянной скоростью в 0.1 К/с охлаждали при постоянном УФ возбуждении, что обеспечивало заполнение локализованных состояний носителями заряда. При этом регистрировали спектры фотолюминесценции для каждой температуры. Далее образец медленно нагревали при постоянной скорости 0.1 К/с, постоянном возбуждении и регистрировали спектры свечения. Носители заряда, захваченные на ловушки на первом этапе, начинают освобождаться и обеспечивают увеличение интенсивности свечения по сравнению с процессом охлаждения. Далее анализировали разность интенсивностей люминесценции для процесса нагревания и охлаждения. Она обусловлена освобождающимися носителями заряда под действием температуры [14, 15]. Решив систему кинетических уравнений, описывающих процессы освобождения носителей заряда с ловушек под действием температуры, определяли глубины ловушек, а также энергию активации температурного тушения люминесценции.

### ОБРАЗЦЫ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS

Коллоидные КТ CdS синтезировали в желатине, используя разработанную ранее методику [19, 20]. Она заключается в сливании водных растворов 1.3 ммоль  $\text{CdBr}_2 \times 2.5 \text{H}_2\text{O}$  и 1.3 ммоль  $\text{Na}_2\text{S} \times 9 \text{H}_2\text{O}$ , растворённых в 50 мл бидистиллированной воды, в реактор, содержащий 200 мл 3 % водного раствора желатины при температуре 40 °С. По окончании сливания раствор становился светло-жёлтым, что указывало на формирование сульфида

кадмия. Стабилизирующей матрицей служила фотографическая инертная желатина. Для изменения размера КТ CdS приготовленный золь выдерживали при температуре 95 °С в течение от 10 минут до 10 часов. Для получения КТ CdS различного размера производили отбор проб с термобработкой, 10 мин, 20 мин, 60 мин, 3 часа и 10 часов. Полученные образцы охлаждали до 10 °С и промывали от растворимых продуктов реакции. После этого желатиновые растворы КТ CdS наносили на кварцевые пластины размерами  $2 \times 2 \text{ см}^2$  и высушивали.

Размеры и морфологию образцов коллоидных КТ исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ARL X'TRA (Termo Fisher Scientific, Switzerland) для  $K_{\alpha 1}$  меди и на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Germany). Размеры полученных образцов КТ CdS определяли по ПЭМ изображениям, а также по уширению рентгеновского рефлекса (111) для кубической решётки CdS с использованием формулы Дебая-Шеррера. Полученные ансамбли имели средние диаметры в пределах от 3.1 нм и до 4.5 нм и имели структуру сфалерита. Подробные морфологические исследования для исследуемых ансамблей КТ CdS выполнены в [19—21].

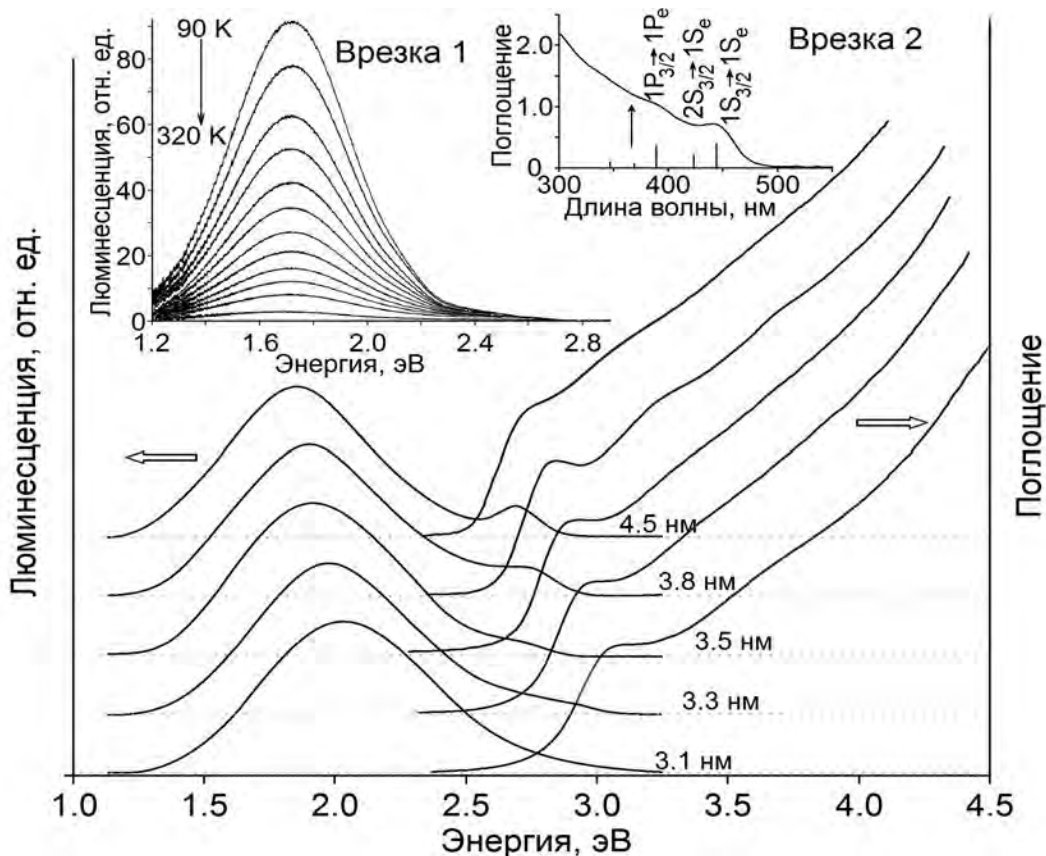
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Оптическое поглощение и люминесценция коллоидных КТ CdS*

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения и фотолюминесценции исследуемых образцов КТ CdS, записанные при температуре 300 К. Спектры оптического поглощения коллоидных КТ CdS представляют собой широкие полосы с особенностью в области от 2.74 эВ до 3.08 эВ (рис. 1). Как было показано ранее, форма спектров поглощения и отсутствие ярко выраженного экситонного максимума преимущественно определяется распределением по размерам наночастиц с дисперсией в ансамбле от 8 до 22 % [22, 23]. Красная граница всех спектров оптического поглощения смещена в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивного CdS (2.36 эВ), в кубической модификации. Это — проявление квантового ограничения [24]. Энергия экситонного перехода в поглощении, размер КТ CdS и энергия максимума полосы люминесценции представлены в табл. 1. Подробно спектры поглощения данных образцов коллоидных КТ CdS об-

суждались нами ранее [19—21, 23]. Расчёт энергетических уровней электрона и дырки в коллоидных КТ, а также спектров поглощения [23], позволяет интерпретировать наблюдаемые переходы. На врезке к рис. 2 приведён спектр поглощения коллоидных КТ CdS средним размером в ансамбле 3.8 нм и рассчитанное положение соответствующих

оптических переходов [23]. Видно, что для всех образцов КТ при возбуждении люминесценции, за исключением самых мелких (диаметр 3.1 нм), для которых электрон оказывается в основном состоянии  $1S_e$ , переход осуществляется в возбуждённое состояние электрона  $1P_e$  и возбуждённое состояние дырки  $1P_{3/2}$  и  $2S_{3/2}$ .



**Рис. 1.** Спектры оптического поглощения и люминесценции КТ CdS различного размера. Врезка 1 — спектры люминесценции КТ CdS размером 4.5 нм для различных температур. Врезка 2 — расположение полос поглощения в КТ CdS диаметром 3.8 нм

При возбуждении тех же образцов КТ CdS УФ излучением (365 нм) наблюдали интенсивную люминесценцию от жёлто-зелёной для КТ CdS диаметром 3.1 нм, до красно-оранжевой для КТ CdS диаметром 4.5 нм. Соответствующие спектры представлены на рис. 1. Для КТ CdS всех размеров полосы люминесценции имеют значительную полуширину, достигающую 0.7 эВ. Их максимумы сдвинуты более чем на 1 эВ в длинноволновую сторону относительно экситонного перехода в оптическом поглощении. Смещение полос в длинноволновую сторону по мере увеличения диаметра КТ CdS происходит от 1.98 эВ до 1.68 эВ для 3.1 нм и 4.5 нм соответственно. Значительный Stokes сдвиг полосы люминесценции, а также сравнение

с имеющимися литературными данными для КТ CdS [25—30] позволяют сделать заключение о рекомбинационной люминесценции в донорно-акцепторных парах (ДАП). Следует заметить, что размерная зависимость ДАП рекомбинации в исследуемых КТ CdS остаётся малоизученной и является предметом отдельного исследования.

В спектрах люминесценции для образцов КТ CdS, с размерами более 3.3 нм, кроме интенсивной донорно-акцепторной люминесценции с коротковолновой стороны возникает особенность, увеличивающаяся по интенсивности с ростом размера КТ CdS. Для КТ CdS диаметром 4.5 нм коротковолновая часть спектра люминесценции (рис. 1) представляет собой самостоятельную полосу люминес-

ценции. Аналогичные размерные зависимости в люминесценции были также обнаружены и в работе [30]. Коротковолновая полоса люминесценции обладает FWHM около 0.1 эВ и стоковым сдвигом относительно полосы поглощения экситона, равным 0.04 эВ. Таким образом, эту полосу люминесценции можно связать с экситоном. Согласно точке зрения, изложенной в [31, 32], экситон расщепляется на оптически разрешённое состояние, наблюдаемое в поглощении, которое также называют светлым экситоном. Второе состояние, оптически запрещённое, называют тёмным экситоном. Как правило, энергия тёмного экситона меньше, чем светлого, и его наблюдают в люминесценции. Время распада люминесценции этого состояния велико и составляет десятки наносекунд. Причиной возникновения темного и светлого экситона для прямозонных полупроводников называют обменное взаимодействие и несферичность формы КТ [32].

Таким образом, в дальнейшем исследуются образцы ансамблей коллоидных КТ CdS со средними размерами 3.1, 3.3, 3.5, 3.8 и 4.5 нм, обладающие размерно-зависимыми полосами оптического поглощения, рекомбинационной люминесценции, а также экситонной люминесценции.

### Локализованные состояния в коллоидных КТ CdS

На врезке к рис. 1 представлены спектры люминесценции КТ CdS размером 4.5 нм в диапазоне температур 90—320 К. В этом диапазоне обнаружены ранее полосы люминесценции испытывают сильное температурное тушение. Для ДАП полосы с  $E_{\text{макс}} = 1.68$  эВ оно достигало 25 раз. Для КТ CdS остальных размеров температурная зависимость аналогична. Однако величина температурного тушения уменьшается с уменьшением размера КТ CdS. Так, для КТ CdS размером 3.1 нм интенсивность ДАП люминесценции при повышении температуры от 90 до 320 К уменьшилась всего в 7.5 раза. На рис. 2 изображены нормированные температурные зависимости интенсивности в максимуме полосы ДАП люминесценции и экситонной люминесценции.

Для определения энергетических параметров состояний центра люминесценции воспользуемся моделью, представленной на врезке к рис. 2. Эта модель содержит:

1 — излучательную аннигиляцию экситона с вероятностью  $\gamma_1$ , не зависящей от температуры;

2 — безызлучательную аннигиляцию экситона с испусканием пакета фононов, вероятность кото-

рой зависит от температуры в виде  $\gamma_1'(T) = \gamma_1'(0) \times \exp(-\Delta E_1 / kT)$ ;

3 — захват электрона на донор с вероятностью, не зависящей от температуры  $\gamma_3'$ ;

4 — освобождение с донора электрона с вероятностью  $\gamma_3''(T) = \gamma_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)$ , определяемой глубиной залегания донора  $E_3$ ; вероятность обнаружить дырку на акцепторе  $\beta$ ;  $\alpha = 1 - \beta$  вероятность обнаружить дырку на уровне 0 и она не зависит от температуры.  $n_i$  — заселённость  $i$ -го уровня электроном,  $G$  — интенсивность возбуждения КТ.

Система кинетических уравнений для модели, представленной на врезке к рис. 2, примет вид:

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G - n_1(\alpha\gamma_1 + \alpha\gamma_1'(0) \cdot \exp(-\Delta E_1 / kT) + \gamma_3') + \gamma_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT) \cdot n_3 \\ \dot{n}_3 = n_1\gamma_3' - n_3 \cdot (\gamma_3\beta + \gamma_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)) \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases} \quad (1)$$

Тогда интенсивность экситонной люминесценции (с учётом того, что скорость охлаждения мала и  $dn_3/dt \approx 0$ ) будет:

$$I_{\text{экс}} = \alpha n_1 \gamma_1 = \frac{G \alpha \gamma_1}{\alpha[\gamma_1 + \gamma_1'(0) \cdot \exp(-\Delta E_1 / kT)] + \gamma_3' \left[ \frac{\gamma_3 \beta}{\gamma_3 \beta + \gamma_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)} \right]} \quad (2)$$

В свою очередь интенсивность ДАП люминесценции будет:

$$I_{\text{дап}} = \beta n_3 \gamma_3 = \beta \gamma_3 n_1 \frac{\gamma_3'}{\gamma_3 \beta + \gamma_3''(0) \cdot \exp(-\Delta E_3 / kT)} \quad (3)$$

Фитирование экспериментальных данных выражениями (2) и (3) для всех исследованных размеров КТ CdS дало значения энергии активации температурного тушения экситона  $E_1$ , глубину донора  $E_3$  (табл. 2).

Полученные значения глубины донорного уровня около 110—120 мэВ близки к значениям, полученным в работе [27], в которой исследовали тушение ДАП люминесценции электронно-акцепторными молекулами. Проведённая с учётом глубины донорного уровня и энергии кванта максимума полосы люминесценции оценка даёт положение акцептора выше основного состояния дырки в валентной зоне на 0.9—1.0 эВ (см табл. 1).

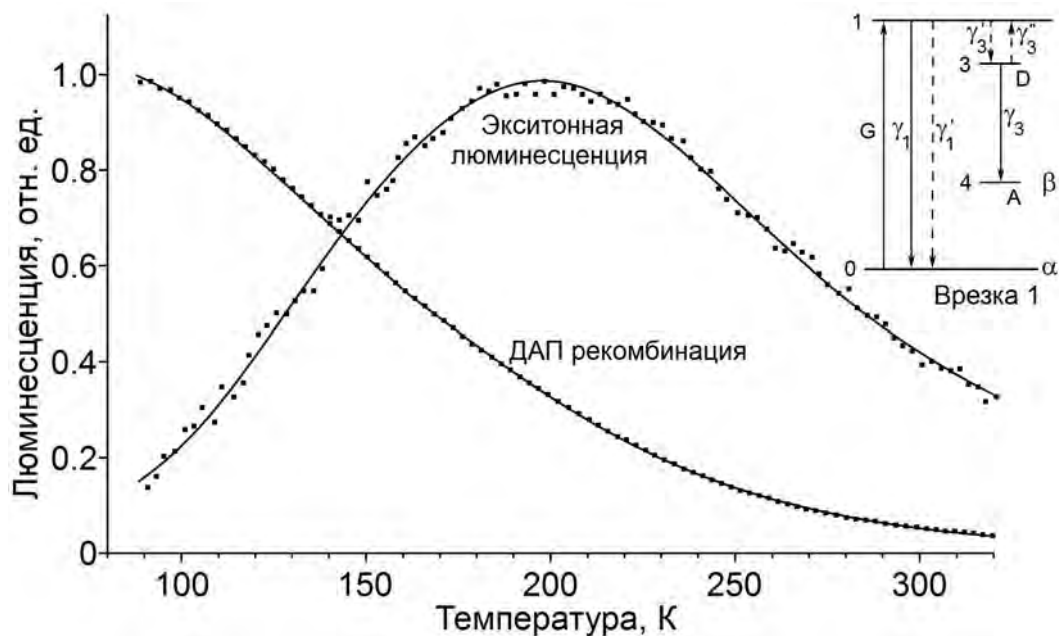


Рис. 2. Температурные зависимости в максимуме полос ДАП рекомбинации и экситонной люминесценции для КТ CdS  $d = 4.5$  нм, на врезке схема уровней (точки — экспериментальные данные, линия — теоретическая кривая)

Таблица 1. Энергия экситона и максимум ДАП люминесценции КТ CdS

Время термообр., мин	10	20	60	180	600
$d$ , нм	$3.1 \pm 0.1$	$3.3 \pm 0.1$	$3.5 \pm 0.1$	$3.8 \pm 0.1$	$4.5 \pm 0.1$
$E_{\text{экситон}}$ , эВ	$3.08 \pm 0.01$	$2.98 \pm 0.01$	$2.88 \pm 0.01$	$2.83 \pm 0.01$	$2.74 \pm 0.01$
$E_{\text{люмин}}$ , эВ	$1.98 \pm 0.01$	$1.93 \pm 0.01$	$1.89 \pm 0.01$	$1.74 \pm 0.01$	$1.68 \pm 0.01$

Таблица 2. Параметры фитирования температурных зависимостей полос люминесценции

$d$ , нм	Температурное тушение		Локализованные состояния	
	$E_1$ , эВ	$E_3$ , эВ	$E_2$ , эВ	$E_5$ , эВ
3.1	0.048	0.123	0.084	0.180
3.3	0.053	0.120	0.081	0.168
3.5	0.052	0.118	0.082	0.125
3.8	0.045	0.115	0.083	0.180
4.5	0.047	0.115	0.082	0.150

На рис. 3 представлены температурные зависимости интенсивности люминесценции в максимуме полосы ДАП рекомбинации, полученные вычитанием из кривой на нагревание кривой на охлаждение. Необходимо отметить, что практически все кривые содержат два максимума термовысвечивания: в области 130—180 К, и в области

260—320 К. Такое поведение обусловлено двумя типами ловушек, захватывающих носители заряда. Поэтому система кинетических уравнений (1) дополнена ловушками 2 и 5 и соответствующими процессами с их участием (схема на врезке к рис. 3). Захват на ловушки с вероятностью  $\gamma_2$  и  $\gamma_5$  не зависит от температуры. Вероятность осво-

бождения зависит от температуры в виде  $\gamma_2''(T) = \gamma_2''(0) \cdot \exp(-\Delta E_2 / kT)$  и аналогично для уровня 5. Тогда система кинетических уравнений будет:

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G - n_1 \alpha \cdot (\gamma_1 + \gamma_1') - n_1 (\gamma_3' + \gamma_5' + \gamma_2'') + \\ + n_2 \gamma_2'' + n_5 \gamma_5'' + n_3 \gamma_3'' \\ \dot{n}_2 = n_1 \gamma_2' - n_2 \gamma_2'' \\ \dot{n}_5 = n_1 \gamma_5' - n_5 \gamma_5'' \\ \dot{n}_3 = n_1 \gamma_3' - n_3 (\gamma_3 \beta + \gamma_3'') \\ \alpha + \beta = 1 \end{cases} \quad (4)$$

Так как при исследовании ТСЛ образец долго выдерживали при 80 К и возбуждении лазером, то ловушки 2 и 5 считаем хорошо заполненными. При постепенном повышении температуры наступает такой момент, когда вероятность освобождения с уровня 2 значительно возрастает, и число освобождаемых электронов в единицу времени становится много больше числа захватываемых на ловушку. Таким образом, мы имеем дополнительную «накачку» на уровень 1, обусловленную этими

электронами. Для постоянной температуры условие равновесия выглядит следующим образом:

$$G = I_{\text{экс}} + I_{\text{безызл}} + I_{\text{ДАП}} \quad (5)$$

Разность накачки между охлаждением и нагреванием будет обусловлена для температур до 230 К выбросом электронов из ловушки 2, то есть:

$$n_2 \gamma_2'' - n_1 \gamma_2' = \Delta (I_{\text{экс}} + I_{\text{безызл}} + I_{\text{ДАП}}) \quad (6)$$

С учётом (3) можно  $I_{\text{экс}}$  и  $I_{\text{безызл}}$  выразить через  $I_{\text{ДАП}}$  которую измеряли в эксперименте для всех образцов КТ CdS, то есть:

$$\begin{aligned} I_{\text{экс}} &= \alpha \gamma_1 \cdot n_1 = \alpha \gamma_1 \cdot n_3 \cdot \frac{\gamma_3 \beta + \gamma_3''}{\gamma_3'} = \\ &= I_{\text{ДАП}} \left[ \frac{\alpha \gamma_1}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1 \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} I_{\text{безызл}} &= \alpha \gamma_1' \cdot n_1 = \alpha \gamma_1' \cdot n_3 \cdot \frac{\gamma_3 \beta + \gamma_3''}{\gamma_3'} = \\ &= I_{\text{ДАП}} \left[ \frac{\alpha \gamma_1'}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1' \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

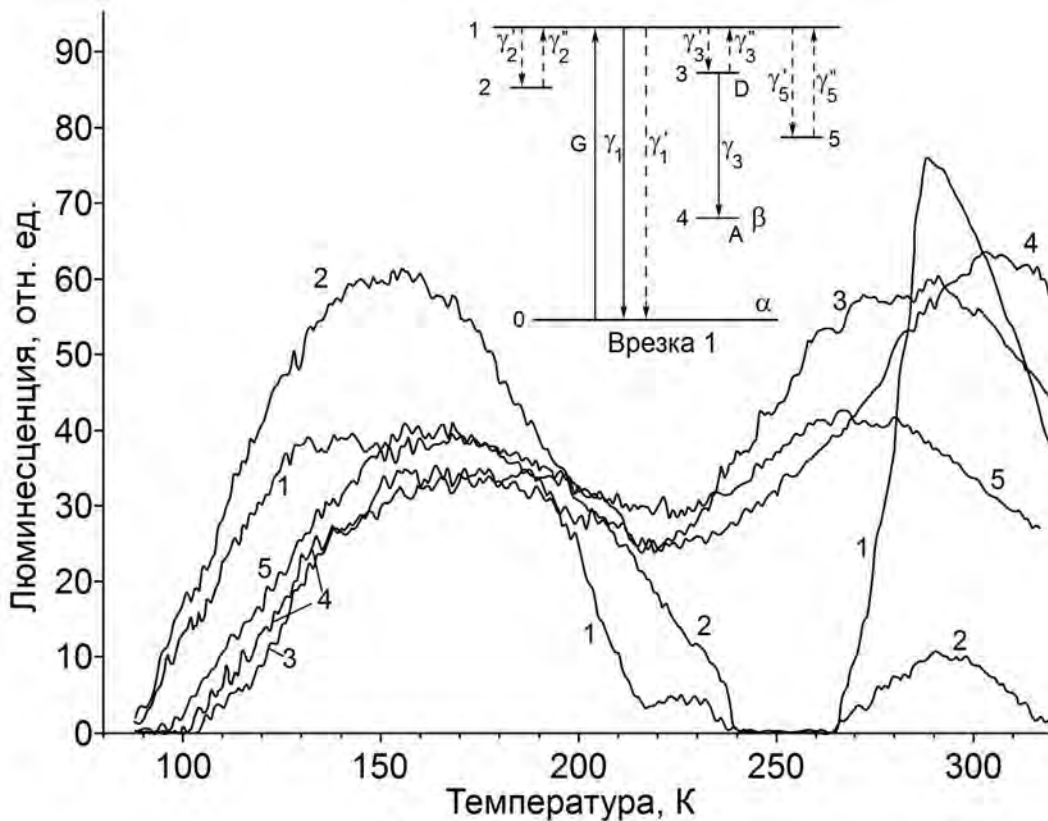


Рис. 3. Разностные кривые температурных зависимостей интенсивности ДАП люминесценции в максимуме соответствующей полосы для коллоидных КТ CdS размерами:

1 — 3.1 нм, 2 — 3.3 нм, 3 — 3.5 нм, 4 — 3.8 нм, 5 — 4.5 нм. На врезке схема уровней в КТ

Тогда (6) примет вид:

$$n_2 \cdot \gamma_2'' - I_{\text{ДАП}} \cdot \gamma_2' \cdot \left[ \frac{1}{\gamma_3'} + \frac{\gamma_3''}{\gamma_3 \beta \gamma_3'} \right] = \\ = \Delta \left( I_{\text{ДАП}} \cdot \left[ \frac{\alpha \gamma_1 + \frac{\alpha \gamma_1 \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} + \frac{\alpha \gamma_1'}{\gamma_3'} + \frac{\alpha \gamma_1' \gamma_3''}{\gamma_3 \gamma_3' \beta} + 1 \right] \right). \quad (9)$$

Справа в этом выражении стоят все измеряемые в эксперименте параметры, и слева второе слагаемое также известно.

Общий вид решения (9) будет:

$$n_2(t) = \left[ n_2(0) + \int_0^t \alpha \frac{\gamma_1 + \gamma_1'}{\gamma_3'} \times \right. \\ \left. \times \left( 1 + \frac{\gamma_3''}{\beta \gamma_3'} \right) I_{\text{ДАП}} dt' \right] e^{F(t)}, \quad (10)$$

где

$$F(t) = \int_0^t \gamma_2' dt' \quad (11)$$

Данное уравнение решали численно, используя эмпирические параметры. Определённые таким образом глубины ловушек приведены в табл. 2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении температурных зависимостей ДАП люминесценции при охлаждении и нагревании исследовано температурное тушение люминесценции, энергия активации которого составила для экситонной полосы около 0.05 эВ для всех размеров КТ CdS. Полученная энергия в 0.05 эВ по порядку величины соответствует энергии продольного оптического фонона, равной в сульфиде кадмия 0.038 эВ. Энергия активации температурного тушения ДАП полосы люминесценции, которая также практически не зависит от размера КТ CdS (0.115—0.123 эВ), отнесена к термическому выбросу электрона с донорного уровня центра люминесценции, то есть эта энергия представляет собой глубину этого уровня. Полученные данные относительно глубины донорного уровня согласуются с работами [15, 27—29]. Поскольку боровский радиус электрона, локализованного на мелком донорном уровне, близок по порядку величины к боровскому радиусу электрона в экситоне, то смещение донорного уровня и энер-

гии электрона в экситоне при изменении размера КТ должны происходить практически синхронно [30]. Это действительно наблюдается в нашем эксперименте (табл. 1).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обнаруженные два типа локализованных состояний в коллоидных КТ CdS проявляют принципиально различную зависимость от размера КТ. Если для наиболее мелких ловушек глубина практически не зависит от размера и равна  $0.082 \pm 0.002$  эВ, то для более глубоких уровней обнаружена немонотонная зависимость. По-видимому, это связано с различной природой этих локализованных состояний. Действительно, в случае расположения локализованного уровня в «объёме» КТ его энергия будет претерпевать смещение из-за размерного эффекта синхронно с основным состоянием электрона в экситоне. Таким образом, глубина этого уровня практически не должна зависеть от размера КТ. Напротив, если локализованное состояние расположено на поверхности КТ, или обусловлено макроскопическими состояниями, возникающими из-за скачкообразного изменения диэлектрической проницаемости на границе КТ — окружающая матрица, положение уровня локализованного состояния относительно энергии электрона зависит не только от размера КТ, но и от состояния интерфейсов. Локализованные состояния с глубиной около 0.08 эВ отнесём предположительно к «объёму» КТ, а локализованные состояния с глубиной от 0.125—0.180 эВ к интерфейсным уровням.

### БЛАГОДАРНОСТИ

*Выражаем благодарность зав. отд. люминесценции им. Академика С. И. Вавилова ФИАН им. П. Н. Лебедева проф. А. Г. Витухновскому, научному сотруднику А. В. Кацабе за любезно предоставленную возможность проведения экспериментов по исследованию термостимулированной люминесценции. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ проект № 15—52—04078 бел\_мол\_a и БРФФИ № Ф15РМ-067.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schlamp M. C., Peng X. G., Alivisatos A. P. // *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 82, № 11, p. 5837.
2. Vandyshv Yu.V., Dneprovskii V. S., Klimov V. I., Okorokov D. K. // *JETP Lett.*, 1991, vol. 54, № 8, p. 442.
3. Dneprovskii V. S., Klimov V. I., Okorokov D. K., Vandyshv Yu.V. // *Solid State Commun.*, 1992, vol. 81, № 3, p. 227.

4. Choi H., Nicolaescu R., Paek S., Ko J., Kamat P. V. // *ACS Nano*, 2011, vol. 5, № 11, p. 9238.
5. O'Regan B., Gratzel M. // *Nature*, 1991, vol. 353, № 6346, p. 737.
6. Choi H., Kamat P. V. // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, p. 3983.
7. Berr M., Vaneski A., Susha A. S., Rodríguez-Fernández J., Döblinger M., Jäckel F., Rogach A. L., Feldmann J. // *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 97, p. 093108.
8. Bruchez Jr.M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P. // *Science*, 1998, vol. 281, № 5385, p. 2013.
9. Chan W. C.W., Nie S. // *Science*, 1998, vol. 281, № 5385, p. 2016.
10. Singh B. R., Singh B. N., Khan W., Singh H. B., Naqvi A. H. // *Biomaterials*, 2012, vol. 33, № 23, p. 5753.
11. Califano M., Franceschetti A., Zunger A. // *Nano Lett.*, 2005, vol. 5, № 12, p. 2360.
12. Wu F., Zhang J. Z., Kho R., Mehra R. K. // *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 330, № 3—4, p. 237.
13. Rayevska O. Ye., Grodzyuk G. Ya., Dzhagan V. M., Stroyuk O. L., Kuchmiy S. Ya., Plyusnin V. F., Grivin V. P., Valakh M. Ya. // *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, № 51, p. 22478.
14. Katsaba A. V., Fedyanin V. V., Ambrozevich S. A., Vitukhnovsky A. G., Lobanov A. N., Selyukov A. S., Vasiliev R. B., Samatov I. G., Brunkov P. N. // *Semiconductors*, 2013, vol. 47, № 10, p. 1328.
15. Katsaba A. V., Ambrozevich S. A., Vitukhnovsky A. G., Fedyanin V. V., Lobanov A. N., Krivobok V. S., Vasiliev R. B., Samatov I. G. // *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, p. 184306.
16. Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V., Klyuev V. G., Smirnov M. S., Staselko D. I. // *Opt. and Spectroscopy*, 2013, vol. 114, № 4, p. 544—553.
17. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Latyshev A. N., Perepelitsa A. S., Korolev N. V., Shatskih T. S., Starodubtsev S. E. // *J. Opt. Technology*, 2013, vol. 80, № 7, p. 415—420.
18. Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Novikov P. V., Minakov D. A., Staselko D. I. // *Opt. and Spectroscopy*, 2010, vol. 109, № 5, p. 719—728.
19. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Shatskih T. S., Khokhlov V. Yu., Shapiro B. I., Vitukhnovsky A. G., Ambrozevich S. A. // *J. Nanopart. Res.* 2014, vol. 16, № 2, p. 2286.
20. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Shatskih T. S., Vitukhnovsky A. G., Ambrozevich S. A., Perepelitsa A. S. // *J. Lumin.* 2014, vol. 156, p. 212.
21. Smirnov M. S., Stasel'ko D.I., Ovchinnikov O. V., Latyshev A. N., Buganov O. V., Tikhomirov S. A., Perepelitsa A. S. // *Opt. and Spectroscopy*. 2013, vol. 115, № 5, p. 651.
22. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Shapiro B. I., Dedikova A. O., Shatskih T. S. // *Opt. and Spectroscopy*, 2015, vol. 119, № 5, p. 744.
23. Korolev N. V., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Shatskih T. S. // *Phys. E.*, 2015, vol. 68, p. 159.
24. Yu Y.-M., Kim K.-M., O B., Lee S.-K., Choe Y. D., Yu P. Y. // *J. Appl. Phys.* 2002, vol. 92, № 2, p. 1162.
25. Wuister S. F., Meijerink A. // *J. Lumin.*, 2003, vol. 102—103, p. 338.
26. Chestnoy N., Harris T. D., Hull R., Brus L. E. // *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, № 15, p. 3393.
27. Hässelbarth A., Eychmüller A., Weller H. // *Chem. Phys. Lett.*, 1993, vol. 203, № 2—3, p. 271.
28. Neil O., Marohn J., McLendon G. // *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, № 10, p. 4356.
29. Eychmüller A., Hässelbarth A., Katsikas L., Weller H. // *J. Lumin.*, 1991, vol. 48—49, № 2, p. 745.
30. Ekimov A. I., Kudryavtsev I. A., Ivanov M. G., Efros Al.L. // *J. Lumin.*, 1990, vol. 46, № 2, p. 83.
31. Nirmal M., Norris D. J., Kuno M., Bawendi M. G., Efros Al.L., Rosen M. // *Phys. Rev. Lett.*, 1995, vol. 75, № 20, p. 3728.
32. Reboredo F. A., Franceschetti A., Zunger A. // *Phys. Rev. B.*, 2000, vol. 61, № 19, p. 13073.

## INVESTIGATION OF LOCALISED STATES IN COLOIDAL CdS QUANTUM DOTS IN GELATIN

©2016 M. S. Smirnov<sup>1</sup>, A. S. Perepelitsa<sup>1</sup>, E. V. Shabunya-Klyachkovskaya<sup>2</sup>, A. S. Matsukovich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Universitetskaya sq.1, 394006 Voronezh, Russia

<sup>2</sup>B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Nezavisimosti av., 68, 220072 Minsk, Belarus

e-mail: smirnov\_m\_s@mail.ru

Received 26.01.2015

**Abstract.** In this paper we investigated the luminescent and absorption properties of water-soluble colloidal CdS quantum dots with average sizes of 3.1—4.5 nm, stabilized in an aqueous solution of inert gelatin. It was found that in optical absorption spectra the energy of exciton decreases from



3.08 eV for CdS quantum dots with average size of 3.1 nm to 2.74 eV for CdS quantum dots with size of 4.5 nm. In luminescence spectra the intense band with a peak, shifted by 1 eV to long-wave region relative to exciton absorption peak. The position of exciton peak depends on the size of CdS quantum dots. On the basis of literature data it was concluded about recombination at the donor-acceptor pair (DAP) electron and hole, leading to the observed luminescence. In addition, less intense band of exciton luminescence was found for the largest CdS quantum dots. The temperature dependence of donor-acceptor pair and exciton luminescence was studied. Corresponding activation energies of temperature quenching were identified. They are 0.120 eV and 0.05 eV, respectively. Not deep localized states were investigated by thermally stimulated luminescence under constant excitation. Two types of localized states were found. The first states with a depth of 0.08 eV are independent from the size of CdS quantum dots. The second states with a depth of 0.125 eV — 0.180 eV have the non-monotonic size-dependence. Based on the different energy depending of detected states we assumed the different nature of localized states, caused by volume and interface defects of CdS quantum dots.

**Keywords:** colloidal quantum dots, localized states.

#### REFERENCES

- Schlamp M. C., Peng X. G., Alivisatos A. P. *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 82, no. 11, p. 5837. DOI:10.1063/1.366452 Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap>
- Vandyshv Yu. V., Dneprovskii V. S., Klimov V. I., Okorokov D. K. *JETP Lett.*, 1991, vol. 54, no. 8, p. 442.
- Dneprovskii V. S., Klimov V. I., Okorokov D. K., Vandyshv Yu. V. *Solid State Commun.*, 1992, vol. 81, no. 3, p. 227. DOI:10.1016/0038—1098(92)90504—3
- Choi H., Nicolaescu R., Paek S., Ko J., Kamat P. V. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, no. 11, p. 9238. DOI:10.1021/nn2035022 Available at: <http://pubs.acs.org/journal/ancac3>
- O'Regan B., Gratzel M. *Nature*, 1991 vol. 353, no. 6346, p. 737. DOI:10.1038/353737a0 Available at: <http://www.nature.com/nature/index.html>
- Choi H., Kamat P. V. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, vol. 4, p. 3983. DOI:10.1021/jz402306j Available at: <http://pubs.acs.org/journal/jpclecd>
- Berr M., Vaneski A., Susha A. S., Rodríguez-Fernández J., Döblinger M., Jäckel F., Rogach A. L., Feldmann J. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, vol. 97, p. 093108. DOI:10.1063/1.3480613 Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl>
- Bruchez Jr. M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P. *Science*, 1998, vol. 281, no. 5385, p. 2013. DOI:10.1126/science.281.5385.2013 Available at: <http://www.sciencemag.org/>
- Chan W. C. W., Nie S. *Science*, 1998, vol. 281, no. 5385, p. 2016. DOI:10.1126/science.281.5385.2016 Available at: <http://www.sciencemag.org/>
- Singh B. R., Singh B. N., Khan W., Singh H. B., Naqvi A. H. *Biomaterials*, 2012, vol. 33, no. 23, p. 5753. DOI:10.1016/j.biomaterials.2012.04.045 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/01429612>
- Califano M., Franceschetti A., Zunger A. *Nano Lett.*, 2005, vol. 5, no. 12, p. 2360. DOI:10.1021/nl051027p Available at: <http://pubs.acs.org/journal/nalefd>
- Wu F., Zhang J. Z., Kho R., Mehra R. K. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 330, no. 3—4, p. 237. DOI:10.1016/S0009—2614(00)01114—3 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00092614>
- Rayevska O. Ye., Grodzyuk G. Ya., Dzhagan V. M., Stroyuk O. L., Kuchmiy S. Ya., Plyusnin V. F., Grivin V. P., Valakh M. Ya. *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, no. 51, p. 22478. DOI:10.1021/jp108561u Available at: <http://pubs.acs.org/journal/jpcceck>
- Katsaba A. V., Fedyanin V. V., Ambrozevich S. A., Vitukhnovsky A. G., Lobanov A. N., Selyukov A. S., Vasiliev R. B., Samatov I. G., Brunkov P. N. *Semiconductors*, 2013, vol. 47, no. 10, p. 1328. DOI:10.1134/S1063782613100138 Available at: <http://www.springer.com/materials/journal/11453>
- Katsaba A. V., Ambrozevich S. A., Vitukhnovsky A. G., Fedyanin V. V., Lobanov A. N., Krivobok V. S., Vasiliev R. B., Samatov I. G. *J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 113, p. 184306. DOI:10.1063/1.4804255 Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap>
- Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V., Klyuev V. G., Smirnov M. S., Staselko D. I. *Opt. and Spectroscopy*, 2013, vol. 114, no. 4, p. 544—553. DOI: 10.1134/S0030400X13040115 Available at: <http://link.springer.com/journal/11449>
- Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Latyshev A. N., Perepelitsa A. S., Korolev N. V., Shatskih T. S., Starodubtcev S. E. *J. Opt. Technology*, 2013, vol. 80, no. 7, p. 415—420. DOI: 10.1364/JOT.80.000415 Available at: <https://www.osapublishing.org/jot/home.cfm>
- Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Novikov P. V., Minakov D. A., Staselko D. I. *Opt. and Spectroscopy*, 2010, vol. 109, no. 5, p. 719—728. DOI: 10.1134/S0030400X10110111 Available at: <http://link.springer.com/journal/11449>
- Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Shatskikh T. S., Khokhlov V. Yu., Shapiro B. I., Vitukhnovsky A. G., Ambrozevich S. A. *J. Nanopart. Res.*, 2014, vol. 16, no. 2, p. 2286. DOI:10.1007/s11051—014—2286—5 Available at: <http://www.springer.com/materials/nanotechnology/journal/11051>

20. Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Shatskikh T. S., Vitukhnovsky A. G., Ambrozovich S. A., Perepelitsa A. S. *J. Lumin.*, 2014, vol. 156, p. 212. DOI:10.1016/j.jlumin.2014.08.026 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00222313>
21. Smirnov M. S., Stasel'ko D.I., Ovchinnikov O. V., Latyshev A. N., Buganov O. V., Tikhomirov S. A., Perepelitsa A. S. *Opt. and Spectroscopy*. 2013, vol. 115, no. 5, p. 651. DOI:10.1134/S0030400X13110246 Available at: <http://link.springer.com/journal/11449>
22. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Shapiro B. I., Dedikova A. O., Shatskikh T. S. *Opt. and Spectroscopy*, 2015, vol. 119, no. 5, p. 744. DOI:10.1134/S0030400X1511017X Available at: <http://link.springer.com/journal/11449>
23. Korolev N. V., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V., Shatskikh T. S. *Phys. E.*, 2015, vol. 68, p. 159. DOI:10.1016/j.physe.2014.10.042 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/13869477>
24. Yu Y.-M., Kim K.-M., O B., Lee S.-K., Choe Y. D., Yu P. Y. *J. Appl. Phys.* 2002, vol. 92, no. 2, p. 1162. DOI:10.1063/1.1486026 Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap>
25. Wuister S. F., Meijerink A. *J. Lumin.*, 2003, vol. 102—103, p. 338. DOI:10.1016/S0022—2313(02)00525—2 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00222313>
26. Chestnoy N., Harris T. D., Hull R., Brus L. E. *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, no. 15, p. 3393. DOI:10.1021/j100406a018 Available at: <http://pubs.acs.org/loi/jpchax>
27. Hässelbarth A., Eychmüller A., Weller H. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, vol. 203, no. 2—3, p. 271. DOI:10.1016/0009—2614(93)85400-I Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00092614>
28. Neil O., Marohn J., McLendon G. *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, no. 10, p. 4356. DOI:10.1021/j100373a089 Available at: <http://pubs.acs.org/loi/jpchax>
29. Eychmüller A., Hässelbarth A., Katsikas L., Weller H. *J. Lumin.*, 1991, vol. 48—49, no. 2, p. 745. DOI:10.1016/0022—2313(91)90232-K Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00222313>
30. Ekimov A. I., Kudryavtsev I. A., Ivanov M. G., Efros A.I.L. *J. Lumin.*, 1990, vol. 46, no. 2, p. 83. DOI:10.1016/0022—2313(90)90010—9 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00222313>
31. Nirmal M., Norris D. J., Kuno M., Bawendi M. G., Efros A.I.L., Rosen M. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, vol. 75, no. 20, p. 3728. DOI:10.1103/PhysRevLett.75.3728 Available at: <http://journals.aps.org/prl/>
32. Reboredo F. A., Franceschetti A., Zunger A. *Phys. Rev. B*. 2000, vol. 61, no. 19, p. 13073. DOI:10.1103/PhysRevB.61.13073 Available at: <http://journals.aps.org/prb/>

---

*Смирнов Михаил Сергеевич* — к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208780, e-mail: [smirnov\\_m\\_s@mail.ru](mailto:smirnov_m_s@mail.ru)

*Перепелица Алексей Сергеевич* — аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208780 e-mail: [a-perepelitsa@yandex.ru](mailto:a-perepelitsa@yandex.ru)

*Шабуня-Клячковская Елена Владимировна* — к. ф.-м. н., с. н. с., Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, тел.: +3(7517) 2806264, e-mail: [e.shabunya-klyachkovskaya@ifanbel.bas-net.by](mailto:e.shabunya-klyachkovskaya@ifanbel.bas-net.by)

*Мацукович Анна Сергеевна* — к. ф.-м. н., м. н. с., Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси; тел.: +3(7517) 2806264.

*Smirnov Mikhail S.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor Optics and Spectroscopy Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208780, e-mail: [smirnov\\_m\\_s@mail.ru](mailto:smirnov_m_s@mail.ru)

*Perepelitsa Aleksey S.* — postgraduate student, Optics and Spectroscopy Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208780, e-mail: [a-perepelitsa@yandex.ru](mailto:a-perepelitsa@yandex.ru)

*Shabuniya-Klyachkovskaya Elena V.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics National Academy of Sciences of Belarus, ph.: +3(7517) 2806264, e-mail: [e.shabunya-klyachkovskaya@ifanbel.bas-net.by](mailto:e.shabunya-klyachkovskaya@ifanbel.bas-net.by)

*Matsukovich Anna S.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Junior Researcher, B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus; ph.: +3(7517) 2806264