

## Фундаментальные и прикладные аспекты люминесценции коллоидных квантовых точек

В.Ф. Разумов

*Обсуждаются особенности спектрально-люминесцентных характеристик коллоидных квантовых точек как нового класса люминофоров, современное состояние исследований, проблемы и перспективы их использования.*

**Ключевые слова:** коллоидные квантовые точки, квантовый выход люминесценции, времена жизни люминесценции, мерцание люминесценции, многоэкситонная генерация, квантовый размерный эффект

PACS numbers: 73.20.Mf, 78.55. – m, 78.67.Hc

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.03.037861>

### Содержание

1. Введение (1368).
  2. Квантовый размерный эффект (1369).
  3. Эффект мерцания люминесценции (1371).
  4. Многоэкситонная генерация (1372).
  5. Неоднородное уширение спектров люминесценции (1373).
  6. Времена жизни люминесценции (1374).
  7. Заключение (1375).
- Список литературы (1375).

### 1. Введение

Люминесценция как физическое явление известна очень давно, и стремление выяснить её природу в течение нескольких столетий занимало умы многих великих учёных, внёсших основополагающий вклад в естествознание. Открывая в 1948 г. 2-е Всесоюзное совещание по люминесценции, С.И. Вавилов, обрисовав в общих чертах исторический ход развития учения о люминесценции, назвал среди тех, кто внёс существенный вклад в понимание этого явления, таких известных учёных, как Бойль, Ньютон, Ломоносов, Эйлер, Бошкович, Петров, Араго, Брюстер, Стокс, Беккерель, Ломель [1]. Изучение люминесценции, как отметил С.И. Вавилов, является ярким примером тесной взаимосвязи фундаментальных и прикладных исследований. С одной стороны, люминесценция играет большую роль с точки зрения практи-

ческого применения как источник света, а с другой стороны, благодаря исследованиям люминесценции не только были открыты новые физические явления (например, радиоактивность), но и сам люминесцентный метод стал мощным инструментом изучения структуры и свойств вещества.

В развитии учения о люминесценции выдающуюся роль сыграли работы С.И. Вавилова и его школы, в которых было дано научно обоснованное определение люминесценции и были сформулированы основные законы, управляющие процессами преобразования различных видов энергии в световую энергию, которые происходят в люминофорах. Это закон Вавилова о независимости спектров люминесценции от длины волны возбуждающего света, правило зеркальной симметрии Левшина, соотношение Степанова, связывающее спектры поглощения и излучения люминофоров.

Люминофоры разделяются на органические и неорганические. Основу органических люминофоров составляют органические или элементоорганические молекулы, обладающие высоким квантовым выходом фотолюминесценции. Их используют для люминесцентного анализа и диагностики в физике, химии, биологии, медицине и криминалистике, применяют в производстве различных люминесцирующих материалов, флуоресцентных красок. Свечение неорганических люминофоров обусловлено, как правило, наличием в поглощающем свет кристаллическом веществе незначительного количества люминесцирующих ионов, в качестве которых используют катионы переходных и редкоземельных металлов. Неорганические люминофоры применяют в люминесцентных лампах, электронно-лучевых трубках, для изготовления рентгеновских экранов, в качестве индикаторов радиации и др. Необходимых для той или иной цели спектрально-люминесцентных свойств органических люминофоров достигают посредством химического дизайна структуры люминесцирующих молекул, а

**В.Ф. Разумов.** Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семёнова 1, 142432 Черноголовка, Московская область, Российская Федерация  
E-mail: [razumov@icp.ac.ru](mailto:razumov@icp.ac.ru)

Статья поступила 25 мая 2016 г.,  
после доработки 6 июля 2016 г.

неорганических люминофоров — выбором химического состава активаторов люминесценции.

В последнее время всё большее внимание как с фундаментальной, так и с практической точек зрения уделяется новому классу люминофоров — так называемым коллоидным квантовым точкам (ККТ), люминесцентные свойства которых определяются средним размером наночастиц кристаллического полупроводника, изменяющимся в пределах 2–10 нм, при этом ширина спектра люминесценции отдельно взятой наночастицы при комнатной температуре составляет всего 20–30 нм, а положение спектра может варьироваться в пределах порядка 100 нм относительно ширины запрещённой зоны массивного полупроводника. Таким образом, достаточно ограниченный набор люминесцентных квантовых точек на основе полупроводников типа  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  или  $A^{IV}B^{VI}$  легко перекрывает спектральный диапазон от 350 до 3500 нм посредством варьирования их размера.

Зависимость спектрально-люминесцентных свойств ультрадисперсных полупроводников от размера впервые была продемонстрирована в 1981 г. А.Л. Екимовым и А.А. Онушенко [2] из Государственного оптического института им. С.И. Вавилова на примере наночастиц  $CuCl$ , выращенных в многокомпонентных силикатных стёклах в процессе термически инициированного диффузионного фазового распада пересыщенного твёрдого раствора, и теоретически обоснована Ал.Л. Эфросом и А.Л. Эфросом [3]. Независимо Луис Брюс [4, 5] получил такую же зависимость для коллоидных растворов  $CdS$ . В течение последующих нескольких лет этот эффект был экспериментально обнаружен и подтверждён на ультрадисперсных частицах целого ряда полупроводников:  $CdS$ ,  $CuBr$ ,  $CdSe$ ,  $PbS$ ,  $ZnS$ ,  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$  [6–11]. Термин "квантовая точка" впервые появился в 1988 г. в работе [12], и с тех пор в литературе вместо терминов "ультрадисперсные частицы" или "нанокристаллы" стали употреблять термин "квантовые точки".

В начале 1990-х годов был разработан прецизионный физический способ получения квантовых точек методом молекулярно-лучевой эпитаксии [13] при осаждении на атомарно-гладкую подложку тонкого слоя полупроводникового материала, который при достижении критической толщины в несколько мономолекулярных слоёв самопроизвольно распадается, образуя на подложке регулярную структуру из квантовых точек в виде прямоугольных пирамидок [14]. Этот метод является достаточно сложным, требует прецизионного оборудования и больших материальных затрат, но при этом удаётся получать рекордно узкое распределение эпитаксиальных квантовых точек по размерам. В настоящее время они находят широкое применение в различных оптоэлектронных приборах. Однако следует отметить, что эпитаксиальные квантовые точки принципиально отличаются от коллоидных квантовых точек и по свойствам, и по областям применения. Вместе с тем они представляют собой новый класс люминесцентных наноструктур в классической квантовой электронике, в основе применения которых лежит квантоворазмерный эффект.

В 1993 г. Мурей, Норрис и Бавенди [15] предложили простой в исполнении и чрезвычайно эффективный химический метод синтеза квантовых точек, который получил название высокотемпературного коллоидного синтеза (ВТКС). Суть метода ВТКС состоит в использовании высококипящего триоктилфосфиноксида (ТОРО),

который одновременно является растворителем, катионным комплексообразователем и антикоагулянтом, образующим лигандную оболочку ККТ, при этом структурно изоморфная ТОРО молекула триоктилфосфина (ТОР) выступает в роли комплексообразователя неметалла, а также участвует в создании лигандной оболочки ККТ. Благодаря этому методу не только открылись новые возможности для исследования ККТ, но и стали более понятными реальные перспективы их практического использования. Дальнейшее развитие ВТКС направлено на поиск новых высокотемпературных растворителей, эффективно стабилизирующих поверхность ККТ, и на разработку методов постсинтетической модификации ККТ, что позволяет достигать высоких значений квантовых выходов люминесценции [16]. В отличие от органических молекулярных люминофоров, ККТ в принципе обладают значительно большими термической устойчивостью и фотостабильностью и, кроме того, имеют целый ряд функциональных преимуществ благодаря уникальной возможности варьирования их спектральных характеристик, и поэтому они уже сейчас находят применение в светоизлучающих диодах, дисплеях, солнечных батареях, оптических усилителях, лазерах, хемо- и биосенсорах, в биомедицинской диагностике. Более отдалённая перспектива использования ККТ связана с молекулярной электроникой и квантовыми компьютерами.

Признанием значимости этого направления исследований и приоритета пионерских работ, положивших начало новой активно развивающейся в настоящее время области фотоники, явилось присуждение в 2006 г. Луису Брюсу, Алексею Екимову и Александру Эфросу премии Роберта Вуда, а в 2008 г. Луис Брюс был удостоен премии Фреда Кавли в номинации "нанотехнология". Одним из показателей актуальности этого направления является то, что только за последние пять лет в научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, на эту тему было опубликовано более 10 тыс. работ. На недавно проведённой в Париже международной конференции, посвящённой 30-летию открытия квантовых точек, были высказаны новые идеи и указаны перспективы использования квантовых точек ([www.30-years-qds.com](http://www.30-years-qds.com)).

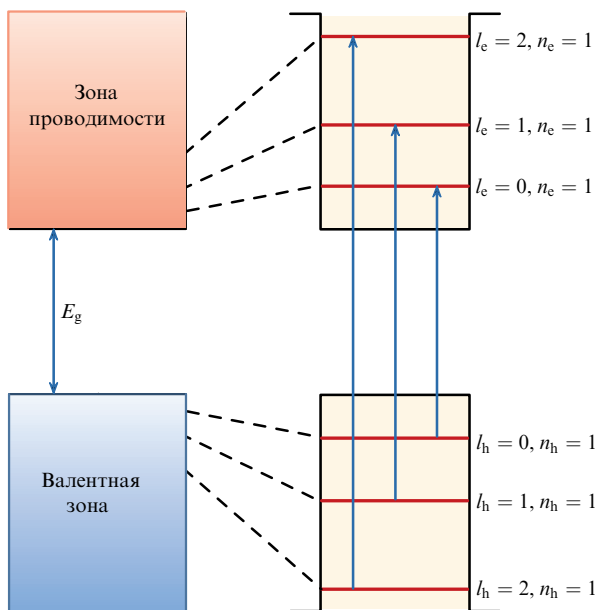
В настоящей статье, написанной на основе доклада, представленного на XL Вавиловских чтениях, посвящённых 125-летию со дня рождения С.И. Вавилова, внимание главным образом уделено основным спектрально-люминесцентным свойствам ККТ и новым физическим эффектам, которые определяют их уникальные характеристики и открывают новые возможности их применения.

## 2. Квантовый размерный эффект

Размерные эффекты в полупроводниках имеют квантовую природу, они связаны с тем, что при пространственном ограничении движения квазичастиц возникают условия квантования энергии. На это было обращено внимание ещё в 1930-х годах, на заре квантовой механики. Например, при исследовании электрического пробоя в диэлектриках были обнаружены не соответствующие классическим представлениям аномальные значения критической величины электрического потенциала пробоя при величинах зазора, меньших  $10^{-6}$  см [17, 18]. В

1960-х годах был обнаружен целый ряд квантовых размерных эффектов в проводимости тонких плёнок полупроводников и полуметаллов [19]. Впервые квантовый размерный эффект при поглощении света в полупроводниках был экспериментально продемонстрирован в работе [20] на так называемых квантовых ямах — структурах, состоящих из тонкой эпитаксиальной плёнки полупроводникового материала с малой шириной запрещённой зоны, находящейся между двумя слоями полупроводника с большей шириной запрещённой зоны. При пространственном ограничении движения носителей заряда в полупроводнике в одном из трёх направлений возникают условия квантования допустимых значений энергии, заключающиеся в том, что на данном пространственном размере должно укладываться целое число полувольт де Бройля. В соответствии с этим в пространственно ограниченных полупроводниках возникают различные квантоворазмерные эффекты, связанные в конечном счёте с радикальным изменением плотности электронных состояний полупроводника. Квантоворазмерные структуры можно классифицировать по числу измерений свободного движения электронов и дырок. Это двумерные (2D) структуры (квантовые ямы), одномерные (1D) структуры (квантовые проволоки) и нульмерные (0D) структуры (квантовые точки).

Представление о характере электронной структуры квантовой точки и её зависимости от размера наночастицы даёт решение стационарного уравнения Шрёдингера в сферически-симметричной прямоугольной потенциальной яме [21]. Решение этой задачи даёт теоретическую основу для нахождения размерной зависимости энергий переходов при поглощении и излучении света квантовой точкой. Когда размер наночастицы становится достаточно малым, непрерывный спектр разрешённых значений энергии для электронов и дырок в полупроводнике превращается в дискретный (рис. 1).



**Рис. 1.** Схематическое изображение трансформации энергетического спектра носителей заряда в полупроводниковой частице при уменьшении её размера от макроскопического до нескольких нанометров.

Соответствующие значения стационарных уровней энергии электронов  $E_{n_e l_e}$  и дырок  $E_{n_h l_h}$  имеют вид

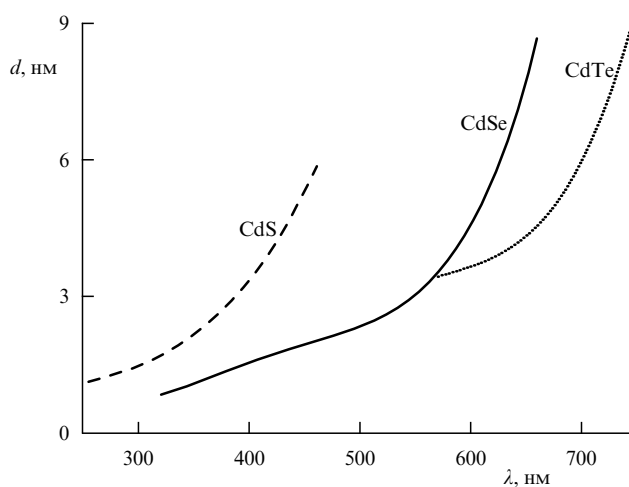
$$E_{n_e l_e} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_e l_e}^2}{2m_e R^2}, \quad E_{n_h l_h} = \frac{\hbar^2 \rho_{n_h l_h}^2}{2m_h R^2}, \quad (1)$$

где  $R$  — радиус квантовой ямы,  $m_e$  и  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки,  $n_e, l_e, n_h, l_h$  — главные и орбитальные квантовые числа соответствующих состояний электрона и дырки,  $\rho_{n_e l_e}$  и  $\rho_{n_h l_h}$  — набор чисел, определяемых корнями сферических функций Бесселя. Первые три ненулевых корня в порядке их возрастания,  $\rho_{10} = 3,142, \rho_{11} = 4,493, \rho_{12} = 5,763$ , отвечают квантовым состояниям 1S ( $n = 1, l = 0$ ), 1P ( $n = 1, l = 1$ ) и 1D ( $n = 1, l = 2$ ). Разрешённые правилами отбора переходы между основным состоянием частицы и возбуждёнными состояниями с квантовыми числами  $n_e, l_e, n_h, l_h$  определяют спектры поглощения и излучения квантовых точек (см. рис. 1). Из формул (1) с учётом кулоновского взаимодействия электронов и дырок следует формула Брюса [11], позволяющая оценить величину  $\Delta E$ , определяющую сдвиг спектров поглощения и люминесценции наночастицы в зависимости от её размера:

$$\Delta E \approx E_{10}^e + E_{10}^h - E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2 (m_e + m_h)}{2R^2 m_e m_h} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}. \quad (2)$$

Здесь  $E_g$  — ширина запрещённой зоны объёмного полупроводника,  $R$  — радиус наночастицы,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Второй член в правой части учитывает кулоновское взаимодействие электрон-дырочной пары в ККТ. Эту формулу часто используют для оценки среднего размера ККТ, однако в действительности размерная зависимость положения длинноволнового края спектра поглощения не следует строго формуле Брюса. Поэтому на практике для определения размера частиц из спектральных данных пользуются соответствующими экспериментальными зависимостями, пример которых для халькогенидов кадмия приведён на рис. 2.

Для получения таких калибровочных зависимостей требуется снять спектр поглощения для серии образцов частиц и измерить размер частиц с помощью электрон-



**Рис. 2.** Зависимости диаметра коллоидных квантовых точек от положения самого длинноволнового пика в спектре поглощения для CdTe, CdSe и CdS. (По данным работы [22]).

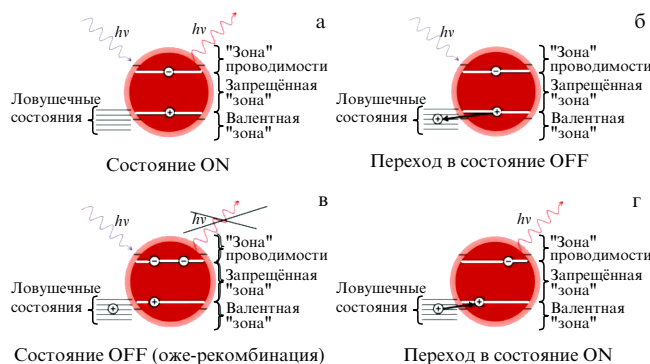
ной микроскопии или рентгеновской дифракции по уширению наблюдаемых пиков. Сложнее обстоит дело с измерением коэффициентов экстинкции коллоидных квантовых точек. Можно считать достоверно установленным, что в коротковолновой области спектра поглощения коэффициент экстинкции пропорционален объёму частиц [23]. Однако в области длинноволнового максимума поглощения сведения о размерной зависимости коэффициента экстинкции противоречивы. Так, согласно теории [5], в этой области коэффициент экстинкции должен быть почти независимым от размера частиц. То же получено экспериментально для CdTe в работе [24]. Однако для CdSe [25, 26], а также PbS и PbSe [23] наблюдались линейные зависимости коэффициента экстинкции от диаметра. Зависимость с показателем степени 1,6 наблюдалась в работе [27] для CdS. В то же время в работе [22] для CdTe, CdSe и CdS получены примерно кубические зависимости, что вообще не согласуется с теорией [5].

Фононный спектр ККТ вследствие пространственных ограничений также испытывает определённые изменения. Это проявляется в изменении характерных частот комбинационного рассеяния [28–32].

### 3. Эффект мерцания люминесценции

В силу различных обстоятельств, о которых речь пойдёт далее, даже очень близкие по размеру ККТ могут иметь сильно различающиеся спектрально-люминесцентные свойства. Это связано с дефектной структурой поверхности наночастицы и наличием локальных состояний различной природы, в которые могут захватываться фотоэлектроны или фотодырки. Последнее приводит к тому, что ККТ становится заряженной и квантовый выход люминесценции такой наночастицы резко убывает. При наблюдении за одной отдельно взятой наночастицей это проявляется в так называемом эффекте мерцания флуоресценции (blinking), т.е. ККТ в процессе наблюдения может находиться в течение определённого времени в одном из двух состояний: люминесцирующем (ON) или нелюминесцирующем (OFF). Причём переходы между этими состояниями происходят хаотически в широком интервале времён, от  $10^{-6}$  до  $10^1$  с. Эффект мерцания люминесценции зависит от условий синтеза ККТ, состава, структуры, вида лигандной оболочки, толщины дополнительной полупроводниковой оболочки и многих других факторов. Впервые эффект блинкинга наблюдали в работе [33]. Для его исследования, как правило, применяется метод спектроскопии индивидуальных наночастиц [34, 35]. Современное состояние исследований представлено в ряде недавно опубликованных обзоров [34, 36–39]. В качестве одного из первых предложенных механизмов эффекта мерцания ККТ рассматривался переход наночастицы при поглощении кванта света в заряженное состояние (состояние OFF), в котором при каждом последующем поглощении кванта света происходит безызлучательный процесс оже-рекомбинации [40] (рис. 3). Обратный переход в состояние ON осуществляется в результате спонтанной разрядки ККТ [41] (см. рис. 3).

В последующих работах этот механизм модифицируется главным образом с целью уточнения характера заряженного состояния, путей его достижения и разрядки [42–45]. Предлагались и существенно другие механизмы [35, 46, 47], однако полной ясности до сих пор нет. Это



**Рис. 3.** Схема механизма "мерцания" люминесценции. (а) Состояние ON: после поглощения кванта света происходит излучение. (б) Переход в состояние OFF: после поглощения кванта света происходит захват дырки в ловушку. (в) В OFF-состоянии после поглощения кванта света в результате оже-рекомбинации происходит безызлучательная дезактивация. (г) При спонтанном переходе дырки из ловушки в валентную зону восстанавливается излучательное ON-состояние.

связано как со сложностью самого процесса, так и с большими трудностями получения экспериментальных данных и их интерпретации. Ясно одно: важную роль играют поверхностные состояния наночастиц. Современное состояние исследований механизма процесса мерцания люминесценции ККТ представлено в обзоре [48]. Эффект мерцания приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции ансамбля ККТ в целом [34]. При этом, как показано в работах [49, 50], отдельно наблюдаемые ККТ в ансамбле имеют квантовый выход люминесценции, близкий к единице, а другие не люминесцируют совсем. Кроме того, возможно некоторое промежуточное состояние, в котором ККТ при возбуждении излучает квант света, но с меньшей вероятностью, чем в состоянии ON [51].

Поддавление эффекта мерцания является предметом многочисленных исследований. Один из эффективных методов подавления мерцания — это наращивание дополнительных оболочек из полупроводников с более широкой запрещённой зоной на ККТ-ядрах. Наращивание дополнительных полупроводниковых оболочек требует максимального согласования параметров решётки материалов ядра и оболочки, а также контроля над её толщиной во избежание появления дефектов на границе двух полупроводников. В работе [52] сообщается о новом классе ККТ, имеющих оболочки, включающие в себя до 19 монослоёв наращиваемого полупроводника. В таких ККТ доля частиц, подверженных мерцанию, снижается до 20 %, в то время как в обычных условиях её трудно сделать менее 70 %. В работе [53] на ККТ InP@CdS при варьировании толщины оболочки CdS от 1 до 11 монослоёв показано, что с увеличением толщины подавляется эффект мерцания и оже-рекомбинация. При этом существенно возрастает фотостабильность как отдельных ККТ, так и ансамбля ККТ в целом. Подавление эффекта мерцания люминесценции с увеличением толщины оболочки наблюдали также в [54]. В работе [55] сообщается о достижении величины квантового выхода 0,94 для ККТ CdSe@CdS при сравнительно малой толщине оболочки, семь монослоёв, что составляет 2,4 нм. В [56] на примере ККТ CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S с оболочкой смешанного состава, в

которой в радиальном направлении изменялось содержание цинка, показано, что его концентрация значительно изменяет распределение времён ON- и OFF-состояний. Авторы [57] показали, что наилучший эффект подавления мерцания получен на ККТ с оболочкой сложного состава CdSe/CdS/ZnS, в которой наблюдались самые длительные ON-состояния.

Среди других факторов, способствующих подавлению эффекта мерцания люминесценции, следует отметить важную роль лигандного окружения. В работе [58] на водорастворимых ККТ CdTeS показана эффективность тиольных лигандов. Механизм подавления мерцания авторы [58] связывают с удалением поверхностных ловушек за счёт эффективной координации тиольных лигандов с вакантными атомами кадмия и образованием CdS-слоя. В работе [57] сообщается, что тиолы в ряде случаев могут, наоборот, оказывать негативное влияние, т.е. усиливать мерцание. Усиление эффекта мерцания наблюдалось также в допированных марганцем ККТ ZnSe. На эффект мерцания флуоресценции ККТ оказывают влияние и другие факторы, включая экспериментальные условия синтеза и ультрафиолетовое (УФ) облучение [59], близкое окружение [60] и pH среды [61]. Мерцание может подавляться вблизи поверхности серебряной плёнки [62] или плёнки из оксида индия-олова (ITO) [63], вблизи наночастиц серебра [64] или TiO<sub>2</sub> [65].

#### 4. Многоэкситонная генерация

В ККТ при поглощении кванта света с энергией, в несколько раз превышающей величину  $\Delta E$ , определяемую формулой Брюса (2), наблюдается уникальный эффект, получивший в литературе название *многоэкситонная генерация* (МЭГ). Суть его состоит в том, что в ККТ могут генерироваться вместо обычно наблюдаемой безызлучательной релаксации электронного возбуждения дополнительные экситоны, максимальное число которых определяется величиной превышения энергии возбуждающего фотона над величиной  $\Delta E$ . Например, в работе [66] сообщается о генерации в ККТ PbSe семи экситонов под действием одного поглощённого фотона с энергией в 7,8 энергий запрещённой зоны. Это соответствует переходу всего 10 % энергии фотона в тепловую.

Экспериментально процесс МЭГ впервые наблюдали в ККТ PbSe [67]. Позднее МЭГ была обнаружена в ККТ других составов: PbS, PbTe [68], PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> [69], CdSe [70], CdTe [71], InAs [72], InP [73] и кремния [74]. Возможный механизм МЭГ был предложен [75] в 2001 г., т.е. ещё до его экспериментального обнаружения. В силу того что электронная структура ККТ представляет собой набор дискретных уровней энергии, расстояние между которыми значительно больше характерных значений энергии фононов, обычная колебательная релаксация электронного возбуждения может быть затруднена, поскольку переход на следующее ниже расположенное электронное состояние должен происходить в результате одновременного рождения большого числа фононов. Вероятность такого процесса довольно мала, поэтому было сделано предположение о том, что охлаждение горячих носителей в ККТ может существенно замедлиться. Данное явление было названо "узким фононным горлом" в ККТ. В такой ситуации с процессом охлаждения горячих носителей эффективно конкурирует процесс ударной ионизации, в котором горячий экситон, созданный при поглощении

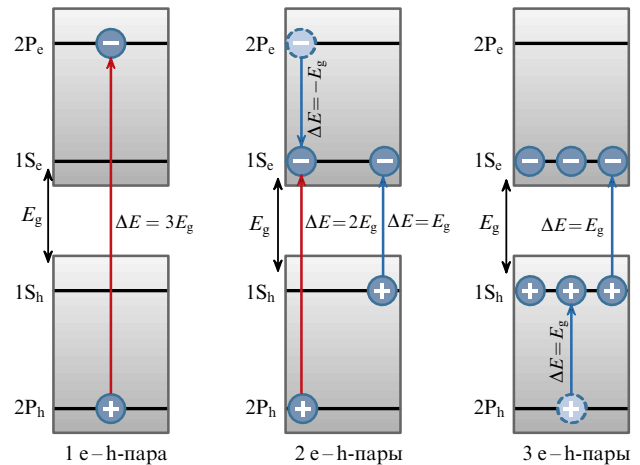


Рис. 4. Схема процесса генерации трёх экситонов при поглощении кванта света с энергией, превышающей ширину запрещённой зоны более чем в три раза.

фотона с высокой энергией, отдаёт избыточную энергию одному из валентных электронов, рождая при этом новый экситон (рис. 4).

Однако, как показали исследования, такой механизм не всегда соответствует наблюдаемым фактам. Например, оказалось, что с уменьшением размера ККТ, несмотря на увеличение расстояния между энергетическими уровнями, скорость релаксации не уменьшается [76]. Поэтому для описания МЭГ были предложены и другие механизмы [77]. Один из них связывают с генерацией биэкситона, которая происходит через виртуальное одно- или биэкситонное состояние. Такой механизм впервые рассматривался в [78] в качестве дополнительного к механизму импакт-ионизации. Ещё в одной модели МЭГ предполагается, что при поглощении фотона происходит возбуждение суперпозиции квантовых состояний, соответствующих всем возможным состояниям, включая многоэкситонные [79].

Основным методом экспериментального обнаружения МЭГ является импульсная спектроскопия наведённого поглощения (pump-probe spectroscopy), которая позволяет измерить количество генерированных экситонов. Немногочисленные попытки зарегистрировать эффект МЭГ на реальных фотовольтаических ячейках подтвердили, что при энергиях фотона, больших ширины запрещённой зоны, некоторые характеристики улучшаются, но эффект по разным причинам оказался незначительным. Например, в [80] на ячейке гетццельского типа отмечено увеличение тока электронов. Но эффективность преобразования энергии была крайне мала из-за слабого поглощения света монослоем ККТ. В работе [81] для фотонов с энергией, превышающей ширину запрещённой зоны в три раза, получена эффективность МЭГ 114 % при общей эффективности, равной 4,5 %. Авторы [81] заключили, что характеристики фотовольтаической ячейки могут быть улучшены в процессе дальнейшей оптимизации.

Таким образом, для практического использования МЭГ необходимо решить непростую проблему эффективного разделения соответствующих МЭГ-зарядов до их рекомбинации, например посредством переноса зарядов к акцептору электронов или дырок, присоединён-

ному к поверхности КТ. Однако, как отмечается в [82], обработка поверхности КТ может приводить к подавлению МЭГ, и к этому процессу нужно подходить крайне осторожно. Насколько нам известно, лишь в одной работе [83] удалось осуществить полную диссоциацию всех экситонов, образующихся в процессе МЭГ. Это было сделано на комплексах ККТ PbS/метиленовый голубой. Эффективность МЭГ при этом составляла 112 %.

## 5. Неоднородное уширение спектров люминесценции

В отличие от традиционных люминофоров, в которых люминесцентные свойства в конечном счёте определяются электронной структурой отдельных молекул или атомов, ККТ нельзя рассматривать как строго идентичные люминесцирующие частицы. Всегда имеется дисперсия их характеристик, связанная с распределением по размерам, что в свою очередь приводит к неоднородному уширению спектров поглощения и люминесценции ККТ. В работе [84] предложен метод разделения вкладов однородного и неоднородного уширений спектров люминесценции ККТ, основанный на соотношениях Кеннарда–Степанова–Ван Росбрука–Шокли. В 1918 г. Э.Г. Кеннард [85] на основе закона Кирхгофа и общих феноменологических закономерностей фотолюминесценции (независимости спектра от длины волны возбуждения, линейной зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего света) пришёл к выводу о том, что для "холодного" люминесцентного излучения должна существовать простая аналитическая связь между спектрами поглощения и излучения:

$$\frac{F(v)}{\varepsilon(v)} \propto F_B(v), \quad (3)$$

где  $v$  — волновое число,  $F(v)$  — спектр люминесценции,  $\varepsilon(v)$  — спектр поглощения,  $F_B(v)$  — спектр равновесного теплового излучения абсолютно чёрного тела, даваемый законом Планка. Однако работа Кеннарда была надолго забыта, и первая ссылка на неё появилась в 1962 г. в работе [86] уже после того, как в 1956 г. Б.И. Степанов [87], рассматривая в сложных молекулах излучательные переходы между равновесно заселёнными колебательными подуровнями основного и возбуждённого состояний и используя соотношения между коэффициентами Эйнштейна, пришёл к аналогичному (3) соотношению, отличающемуся только тем, что спектр равновесного излучения абсолютно чёрного тела взят в коротковолновом пределе:

$$\frac{F(v)}{\varepsilon(v)} \propto v^2 \exp\left(-\frac{hc}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света в вакууме,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Поскольку энергия светового кванта обычно много больше  $k_B T$ , соотношения (3) и (4) можно считать эквивалентными. Также независимо от работы Кеннарда связь между спектрами поглощения и люминесценции была обнаружена в 1954 г. Ван Росбруком и У. Шокли применительно к полупроводникам [88].

Экспериментальная проверка соотношения Кеннарда–Степанова–Ван Росбрука–Шокли показала, что оно хорошо выполняется для большинства красителей [89, 90] и для полупроводниковых слоёв [91–93]. Эти соотношения применимы также к ККТ. Из соотношений (3) и (4) при предположении гауссовой формы полос поглощения и люминесценции следует формула для величины стоковского сдвига отдельной частицы люминофора

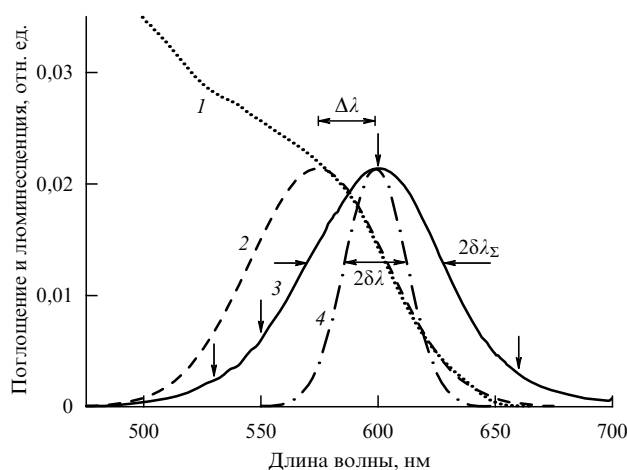
$$\Delta v = \frac{hc(\delta v)^2}{k_B T}, \quad (5)$$

где  $\delta v$  характеризует однородную ширину полосы люминесценции. Таким образом, стоковский сдвиг для традиционных люминофоров определяется однородной шириной спектральных полос. Для произвольного ансамбля ККТ, имеющего определённое распределение по размерам, характеризующееся дисперсией  $\delta v_0$  (т.е. стандартным отклонением положения максимума от среднего значения), вследствие квантового размерного эффекта наблюдаемая ширина спектров выражается как

$$\delta v_{\Sigma} = \sqrt{(\delta v)^2 + (\delta v_0)^2}, \quad (6)$$

в то же время стоковский сдвиг будет также определяться формулой (5), т.е. величиной однородной ширины полосы люминесценции отдельных ККТ. Отсюда следует, что формально соотношение Кеннарда–Степанова неприменимо к ансамблю ККТ, имеющему конечное значение дисперсии функции распределения по размерам, но, вычисляя однородную ширину по формуле (5), можно найти величину неоднородного уширения по формуле (6).

На рисунке 5 приведены экспериментальные спектры поглощения и люминесценции ККТ InP@ZnS из работы [94]. Непосредственно измеряемыми из спектров величи-



**Рис. 5.** Экспериментальные спектры поглощения (кривая 1) и люминесценции (кривая 3) ККТ InP@ZnS. Кривая 2 показывает результат подгонки длинноволнового края спектра поглощения гауссовой функцией. Кривая 4 показывает расчётный спектр люминесценции при нулевом неоднородном уширении. Горизонтальные стрелки показывают стоковский сдвиг  $\Delta\lambda$  и ширины спектров люминесценции (удвоенные стандартные отклонения  $2\delta\lambda$  и  $2\delta\lambda_{\Sigma}$ ). Вертикальные стрелки указывают длины волн наблюдения времён жизни люминесценции: 530, 550, 600 и 660 нм.

нами являются общая ширина спектра на полувысоте, 70 нм, и стоксов сдвиг  $\Delta\lambda = 24,2$  нм. Далее из стоксова сдвига по формуле (5) находим однородную ширину спектра на полувысоте, которая составляет 31 нм, а неоднородное уширение определяем из формулы (6), в данном случае оно составляет 63 нм.

Из величины неоднородного уширения можно получить значение полидисперсности данного ансамбля ККТ. Для этого, используя экспериментальную калибровочную размерную зависимость для InP из работы [95] и принимая во внимание, что связь между полидисперсностью и неоднородным уширением имеет вид

$$\frac{\delta\lambda_0}{\langle\lambda_0\rangle} = \left(1 - \frac{\langle\lambda_0\rangle}{\lambda_{\max}}\right) \frac{\delta R}{\langle R\rangle}, \quad (7)$$

где  $\delta R/\langle R\rangle$  — полидисперсность частиц (относительное среднеквадратичное стандартное отклонение радиуса наночастиц от своего среднего значения),  $\langle\lambda_0\rangle$  — среднее значение положения пика поглощения индивидуальных частиц в ансамбле, получаем, что величина полидисперсности для данного ансамбля ККТ составляет 11 %.

## 6. Времена жизни люминесценции

Ещё одна особенность люминесценции ККТ, обусловленная неоднородным уширением и дисперсией их свойств, проявляется при измерении времён жизни электронно-возбуждённых состояний ККТ. Кинетика затухания люминесценции индивидуальных микроскопических люминофоров (атомов, молекул, наночастиц) обычно является моноэкспоненциальной и, соответственно, характеризуется одним временем спада. То же имеет место и для ансамбля тождественных люминофоров. Однако для ансамбля люминофоров с различными временами спада результирующая кинетика затухания люминесценции уже не будет моноэкспоненциальной и в самом общем случае будет характеризоваться функцией распределения времён жизни люминесценции. Именно этот случай и имеет место для ансамблей ККТ, причём, как оказалось, времена жизни люминесценции для отдельно взятых наночастиц могут изменяться в пределах 2–3 порядков. Вычисление из экспериментально измеряемой кинетики затухания люминесценции функции распределения времён спада является сложной задачей, не имеющей однозначного решения при любом ненулевом уровне шума во входных данных. В математике задачи подобного рода называют некорректными. Для таких задач либо не существует единственного решения, либо оно есть, но не является непрерывной функцией входных данных.

В работе [96] разработан новый подход к вычислению распределения времён жизни люминесценции из её экспериментальной кинетики мультиэкспоненциального спада, основанный на методе регуляризации Тихонова с учётом оценки доверительных интервалов при решении линейных обратных задач с условием неотрицательности решения. Предложенный подход позволяет находить решения почти оптимальной степени гладкости и анализировать их на наличие артефактов, связанных с некорректностью задачи. Результат этого подхода можно продемонстрировать на примере экспериментальных данных кинетики затухания люминесценции для ККТ InP@ZnS из работы [94], при этом кинетические кривые

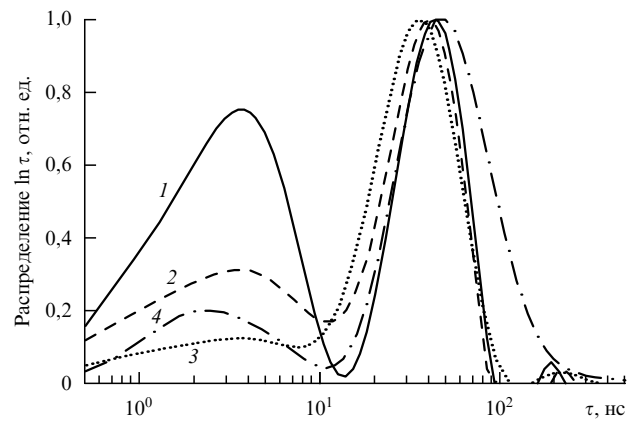


Рис. 6. Распределения логарифма времени спада люминесценции ККТ InP@ZnS при наблюдении на различных длинах волн в пределах полосы люминесценции (см. рис. 5): 530 нм (кривая 1), 550 нм (кривая 2), 600 нм (кривая 3), 660 нм (кривая 4). Распределения нормированы на высоту пика при времени  $\approx 35$  нс. Возбуждение люминесценции осуществлялось на длине волны 470 нм, ширина импульсной характеристики (Instrument Response Function — IRF) на полувысоте составляла при этом 185 пс.

затухания люминесценции ККТ InP@ZnS были измерены на четырёх длинах волн наблюдения (530, 550, 600 и 660 нм), показанных на рис. 5 вертикальными стрелками. Необходимость нескольких длин волн наблюдения обусловлена тем, что вследствие значительного неоднородного уширения спектра люминесценции кинетики её затухания для разных областей спектра могут различаться. Полученные кривые были использованы для вычисления распределений времён жизни люминесценции в соответствии с формулой

$$I(t) = \int_0^{\infty} a(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau, \quad (8)$$

где  $I(t)$  — кинетика спада люминесценции,  $a(\tau)$  — искомая плотность вероятности распределения логарифма времени спада. Результат вычислений представлен на рис. 6.

В полученном распределении доминирует широкий пик с максимумом при времени  $\approx 35$  нс. По-видимому, с учётом высокого квантового выхода этот пик соответствует радиационному времени жизни люминесценции. На коротковолновом краю спектра большой вклад вносят времена порядка 4 нс. По всей видимости, эти времена соответствуют сильно потушенной люминесценции "серых" ККТ. На длинноволновом краю спектра незначительный, но статистически достоверный вклад дают времена порядка 200 нс. Поскольку эти времена больше основного радиационного времени  $\approx 35$  нс, логично предположить, что они соответствуют некоторой ловушечной люминесценции.

Заметим, что задача извлечения распределений времён жизни люминесценции из кинетических кривых является некорректной в математическом смысле. Поэтому к полученным распределениям следует относиться осторожно. От истинных распределений они отличаются по меньшей мере тем, что являются существенно сглаженными. Причём степень сглаживания тем больше, чем меньше соотношение сигнал/шум. На рисунке 6 это проявляется, в частности, в том, что распределение вре-

мён жизни для кинетики, снятой на длинноволновом краю полосы люминесценции, сглажено настолько, что пик при 200 нс почти незаметен.

## 7. Заключение

Подводя краткий итог сказанному выше, следует отметить, что коллоидные квантовые точки можно рассматривать как новый класс люминофоров, имеющих ряд существенных преимуществ над традиционными люминофорами. Одним из наиболее привлекательных преимуществ является принципиальная возможность достаточно просто задавать необходимую область излучения во всей области видимого и ближнего инфракрасного диапазонов длин волн света, при этом также можно легко задавать ширину спектра — от очень большой, порядка нескольких сотен нанометров, до достаточно малой, порядка 20–30 нм. Принципиальная возможность получения предельно высокого квантового выхода люминесценции и достаточно высокие термическая стабильность и фотостабильность также являются важным преимуществом, однако, чтобы практически реализовать эти характеристики, требуется приложить ещё немало усилий для выяснения детальных механизмов фотопроцессов и поиска новых способов достижения желаемых результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01426).

## Список литературы

1. Феофилов П *УФН* **36** 557 (1948)
2. Екимов А И, Онущенко А А *Письма в ЖЭТФ* **34** 363 (1981); Ekirov A I, Onushchenko A A *JETP Lett.* **34** 345 (1981)
3. Эфрос Ал Л, Эфрос А Л *ФТП* **16** 1209 (1982); Efros Al L, Efros A L *Sov. Phys. Semicond.* **16** 772 (1982)
4. Brus L E *J. Chem. Phys.* **79** 5566 (1983)
5. Brus L E *J. Chem. Phys.* **80** 4403 (1984)
6. Rossetti R, Nakahara S, Brus L E *J. Chem. Phys.* **79** 1086 (1983)
7. Weller H et al. *Phys. Chem.* **88** 649 (1984)
8. Ekirov A I, Efros Al L, Onushchenko A A *Solid State Commun.* **56** 921 (1985)
9. Nozik A J et al. *J. Phys. Chem.* **89** 397 (1985)
10. Weller H, Fojtik A, Henglein A *Chem. Phys. Lett.* **117** 485 (1985)
11. Brus L J. *Phys. Chem.* **90** 2555 (1986)
12. Reed M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **60** 535 (1988)
13. Алферов Ж И *ФТП* **32** 3 (1998); Alferov Zh I *Semicond.* **32** 1 (1998)
14. Chang L L, Ploog K *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures* (Dordrecht: M. Nijhoff, 1985); Пер. на русск. яз.: Ченг Л, Плог К (Ред.) *Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры* (М.: Мир, 1989)
15. Murray C B, Norris D J, Bawendi M G *J. Am. Chem. Soc.* **115** 8706 (1993)
16. Бричкин Б С, Разумов В Ф *Усп. химии* **85** (12) (2016) в печати; Brichkin B S, Razumov V F *Russ. Chem. Rev.* **85** (12) (2016) DOI:10.1070/RCR4656, in press
17. Semionoff N, Walther A *Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre* (Berlin: Springer, 1928)
18. Fröhlich H *Physica* **6** 406 (1937)
19. Тавгер Б А, Демиковский В Я *УФН* **96** 61 (1968); Tavger B A, Demikhovskii V Ya *Sov. Phys. Usp.* **11** 644 (1969)
20. Dingle R, Wiegmann W, Henry C H *Phys. Rev. Lett.* **33** 827 (1974)
21. Давыдов А С *Квантовая механика* (М.: ГИФМЛ, 1963); Пер. на англ. яз.: Davydov A S *Quantum Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1976)
22. Yu W W et al. *Chem. Mater.* **15** 2854 (2003)
23. Hens Z, Moreels I J. *Mater. Chem.* **22** 10406 (2012)
24. Rajh T, Micić O I, Nozik A J *J. Phys. Chem.* **97** 11999 (1993)
25. Leatherdale C A et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 7619 (2002)
26. de Mello Donegá C, Koole R J. *Phys. Chem. C* **113** 6511 (2009)
27. Vossmeier T et al. *J. Phys. Chem.* **98** 7665 (1994)
28. Милехин А Г и др. *ФТТ* **44** 1884 (2002); Milekhin A G et al. *Phys. Solid State* **44** 1976 (2002)
29. Biswas S et al. *Chin. J. Phys.* **49** 92 (2011)
30. Kumar P et al. *Physica B* **407** 3347 (2012)
31. Singha A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **17** 5697 (2005)
32. Dzhagan V et al. *Int. J. Spectrosc.* **532** 385 (2012)
33. Nirmal M et al. *Nature* **383** 802 (1996)
34. Fernée M J, Tamarat P, Lounis B *Chem. Soc. Rev.* **43** 1311 (2014)
35. Schmidt R et al. *ACS Nano* **8** 3506 (2014)
36. Cui J et al. *Chem. Soc. Rev.* **43** 1287 (2014)
37. Ko H-C, Yuan C-T, Tang J *Nano Rev.* **2** 5895 (2011)
38. Schwartz O, Oron D *Isr. J. Chem.* **52** 992 (2012)
39. Shibu E S et al. *Coord. Chem. Rev.* **263** 2 (2014)
40. Efros Al L, Rosen M *Phys. Rev. Lett.* **78** 1110 (1997)
41. Осадько И С *Флуоресцирующая флуоресценция наночастиц* (М.: Физматлит, 2011)
42. Califano M *J. Phys. Chem. C* **115** 18051 (2011)
43. Cordones A A, Bixby T J, Leone S R *J. Phys. Chem. C* **115** 6341 (2011)
44. Durisic N et al. *ACS Nano* **3** 1167 (2009)
45. Galland C et al. *Nature* **479** 203 (2011)
46. Frantsuzov P A, Volkán-Kacsó S, Jankó B *Phys. Rev. Lett.* **103** 207402 (2009)
47. Zhao J et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 157403 (2010)
48. Осадько И С *УФН* **186** 489 (2016); Osad'ko I S *Phys. Usp.* **59** 462 (2016)
49. Ebenstein Y, Mokari T, Banin U *Appl. Phys. Lett.* **80** 4033 (2002)
50. Brokmann X et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 107403 (2004)
51. Tenne R et al. *ACS Nano* **7** 5084 (2013)
52. Chen Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5026 (2008)
53. Dennis A M et al. *Nano Lett.* **12** 5545 (2012)
54. Mahler B et al. *Nature Mater.* **7** 659 (2008)
55. Chen O et al. *Nature Mater.* **12** 445 (2013)
56. Veilleux V et al. *Nanotechnology* **21** 134024 (2010)
57. Chon B et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 9312 (2010)
58. Dong C et al. *Chem. Eur. J.* **20** 1940 (2014)
59. Zan F et al. *J. Phys. Chem. C* **116** 3944 (2012)
60. Hohng S, Ha T *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1324 (2004)
61. Durisic N et al. *ACS Nano* **5** 9062 (2011)
62. Fu Y, Zhang J, Lakowicz J R *Chem. Phys. Lett.* **447** 96 (2007)
63. Jin S, Song N, Lian T *ACS Nano* **4** 1545 (2010)
64. Yuan C T et al. *ACS Nano* **3** 3051 (2009)
65. Hamada M et al. *ACS Nano* **4** 4445 (2010)
66. Schaller R D et al. *Nano Lett.* **6** 424 (2006)
67. Schaller R D, Klimov V I *Phys. Rev. Lett.* **92** 186601 (2004)
68. Nair G et al. *Phys. Rev. B* **78** 125325 (2008)
69. Midgett A G et al. *Nano Lett.* **13** 3078 (2013)
70. Califano M *ACS Nano* **5** 3614 (2011)
71. Kobayashi Y, Udagawa T, Tamai N *Chem. Lett.* **38** 830 (2009)
72. Pijpers J J H et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 4146 (2007)
73. Stubbs S K et al. *Phys. Rev. B* **81** 081303(R) (2010)
74. Trinh M T et al. *Nature Photon.* **6** 316 (2012)
75. Nozik A J *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** 193 (2001)
76. Cho B et al. *Nano Lett.* **10** 2498 (2010)
77. Smith C, Binks D *Nanomaterials* **4** 19 (2014)
78. Schaller R D, Agranovich V M, Klimov V I *Nature Phys.* **1** 189 (2005)
79. Shabaev A, Efros Al L, Nozik A J *Nano Lett.* **6** 2856 (2006)
80. Sambur J B, Novet T, Parkinson B A *Science* **330** 63 (2010)
81. Semonin O E et al. *Science* **334** 1530 (2011)
82. Beard M C et al. *Nano Lett.* **9** 836 (2009)
83. Yang Y, Rodríguez-Córdoba W, Lian T *Nano Lett.* **12** 4235 (2012)
84. Товстун С А, Разумов В Ф *Химия высоких энергий* **49** 394 (2015); Tovstun S A, Razumov V F *High Energy Chem.* **49** 352 (2015)
85. Kennard E H *Phys. Rev.* **11** 29 (1918)



86. Мазуренко Ю Т, Непорент Б С *Оптика и спектроскоп.* **12** 571 (1962); Mazurenko Yu T, Neporent B S *Opt. Spectrosc.* **12** 317 (1962)
87. Степанов Б И *ДАН СССР* **112** 839 (1957); Stepanov B I *Sov. Phys. Dokl.* **2** 81 (1957)
88. van Roosbroeck W, Shockley W *Phys. Rev.* **94** 1558 (1954)
89. Ketskeméty I, Dombi J, Horvai R *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **12** 263 (1960)
90. Левшин В Л *Журн. приклад. спектроскоп.* **7** 466 (1967); Levshin V L *J. Appl. Spectrosc.* **7** 319 (1967)
91. Temkin H et al *J. Appl. Phys.* **52** 1574 (1981)
92. Muth J F et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 2572 (1997)
93. Ullrich B, Munshi S R, Brown G J *Semicond. Sci. Technol.* **22** 1174 (2007)
94. Бричкин С Б и др. *Химия высоких энергий* **50** 417 (2016); Brichkin S B *High Energy Chem.* **50** 395 (2016)
95. Mičić O I, Ahrenkiel S P, Nozik A J *App. Phys. Lett.* **78** 4022 (2001)
96. Товстун С А *Химия высоких энергий* **50** 345 (2016); Tovstun S A *High Energy Chem.* **50** 327 (2016)

### Fundamental and applied aspects of luminescence of colloidal quantum dots

V.F. Razumov

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
prosp. Akademika Semenova 1, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation  
E-mail: razumov@icp.ac.ru*

The spectral luminescent characteristics of colloidal quantum dots as a new class of luminophores are discussed and state of the art investigations, problems and prospects for their applications are considered.

**Keywords:** colloidal quantum dots, luminescence quantum yield, luminescence lifetimes, luminescence blinking, multiple exciton generation, quantum size effect

PACS numbers: 73.20.Mf, **78.55. – m**, 78.67.Hc

Bibliography — 96 references

*Received 25 May 2016, revised 6 July 2016*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **186** (12) 1368–1376 (2016)

*Physics – Uspekhi* **59** (12) (2016)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.03.037861>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.03.037861>